

*В.В. Егоров, Ю.В. Синькевич*

## **H<sup>+</sup>-СЕЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ НА ОСНОВЕ ИОНОФОРОВ**

Обобщены результаты экспериментального и теоретического исследования функционирования H<sup>+</sup>-селективных электродов на основе ионофоров основного характера типа третичных аминов и кислотного характера типа каликс[4]аренов. В приближении модели идеально ассоциированного раствора получены простые количественные соотношения, связывающие верхний и нижний пределы определения с составом мембраны, основностью (или кислотностью) ионофора, концентрацией и липофильностью ионов фонового электролита. Справедливость теоретических выводов подтверждена экспериментальными данными. Обсуждены причины расширения рабочего диапазона рН у ИСЭ на основе каликс[4]аренов по сравнению с ИСЭ на основе аминов.

### **ВВЕДЕНИЕ**

H<sup>+</sup>-селективные электроды (H<sup>+</sup>-ИСЭ) на основе нейтральных переносчиков, впервые описанные в [1], привлекают внимание исследователей, прежде всего, значительно более низким по сравнению со стеклянными сопротивлением мембраны. Это обуславливает возможность их миниатюризации, что особенно важно при проведении медико-биологических исследований. В частности, описано использование H<sup>+</sup>-ИСЭ такого типа, изготовленных в виде гибких катеторов, для определения "in vivo" рН желудочного сока [2]. С использованием достижений полупроводниковой технологии разработаны планарные микросенсоры на основе нейтральных переносчиков, пригодные для контроля рН в бьющемся сердце [3]. Возможны и другие сферы применения таких ИСЭ, например, в пищевой промышленности, где использование стеклянных элект-

родов опасно ввиду их хрупкости, либо во фторидсодержащих кислых растворах, где время жизни стеклянных ИСЭ ограничено [4].

До настоящего времени в мембранах таких ИСЭ использовались вещества основного характера: различные амины и их производные (амиды, феноксазины и др.) [5–13]. В последнее время получили развитие исследования рН-электродов с аминированными поливинилхлоридными мембранами, в которых роль ионофора играет модифицированный полимер [14, 15]. Совсем недавно нами было показано, что введение в анионообменную мембрану веществ кислого характера: алкоксифенолов, высших карбоновых кислот, каликс[4]аренов с незамещенными гидроксильными группам — сопровождается появлением рН-функции [16, 17]. При этом диапазон функционирования ИСЭ на основе каликс[4]аренов на 1,5–2 порядка шире по сравнению с ИСЭ на основе нейтральных переносчиков аминного характера.

Теоретические аспекты функционирования рН-ИСЭ на основе ионофоров обсуждались в ряде работ [2,8,13,18–20]. Симон и сотрудники [2] на качественном уровне впервые показали, что нарушение электродной функции в кислой области обусловлено протонированием ионофора в мембране в результате экстракции кислоты из исследуемого раствора, в то время как в щелочной области проявляется мешающее влияние катионов металлов. При этом положение рабочего диапазона (динамический интервал) таких ИСЭ зависит от основности ионофора. В [19] в рамках модели идеально ассоциированного раствора (когда противоположно заряженные ионы в мембране ассоциированы в ионные пары, но отсутствуют агрегаты более сложного состава) нами получено количественное описание электродной функции, учитывающее межфазовые равновесия на границе мембрана-раствор. Полученные теоретические результаты хорошо согласовывались с данными эксперимента, однако математическое выражение электродной функции оказалось слишком громоздким, чтобы исходя из него можно было делать непосредственные практические выводы. Простые количественные соотношения для верхнего и нижнего пределов определения  $H^+$ -ИСЭ на основе нейтральных переносчиков аминного характера были получены Баккером и др. [20] в предположении полной диссоциации солей в мембране. Однако, учитывая высокую склонность солей третичных аминов к образованию ионных пар (даже в нитробензоле, имеющем диэлектрическую проницаемость 35,7, константы ионной ассоциации составляют  $5 \cdot 10^3$ ) [21], с одной стороны, и сравнительно низкую диэлектрическую проницаемость реальных мембран (от 4,8 для мембран, пластифицированных диоктилсебагинатом до 14 для мембран, пластифицированных о-нитрофенилоктиловым эфиром) [22] — с другой стороны, более обоснованной представляется модель, предполагающая сильную ассоциацию ионов в мембране.

В настоящей работе обобщены результаты экспериментальных и теоретических исследований Н<sup>+</sup>-селективных электродов на основе ионофоров аминного характера и каликс[4]аренов, выполненных в лаборатории экстракции и ионометрии НИИ ФХП, и предложены простые количественные соотношения для описания пределов определения рН и ширины рабочего диапазона таких ИСЭ.

### ТЕОРИЯ

#### 1. Основные допущения

С целью упрощения формализма описания электродной функции и получения сравнительно простых конечных выражений, характеризующих основные параметры ИСЭ как функцию состава мембраны, исследуемого раствора и констант межфазовых и внутримембранных равновесий, нами были приняты следующие основные допущения:

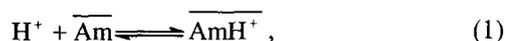
1. Определяющий вклад в изменение ЭДС вносит изменение межфазового потенциала на границе мембрана — исследуемый раствор. Межфазовый потенциал на границе мембрана — внутренний раствор сравнения принимается постоянным. Диффузионным потенциалом внутри мембраны можно пренебречь.
2. Соотношение активностей компонентов в контактирующих слоях мембраны и исследуемого раствора определяется константами экстракционных равновесий. При этом активность компонентов в поверхностном слое мембраны, контактирующем с исследуемым раствором, может существенно отличаться от их активности в глубине мембраны. Активность же компонентов в поверхностном слое раствора принимается равной их активности в объеме раствора.
3. Коэффициенты активностей всех компонентов в мембране принимаются постоянными, что позволяет заменить активности концентрациями и непосредственно использовать простые соотношения электронейтральности и материального баланса для количественного описания состава поверхностного слоя мембраны.
4. Ионные компоненты в мембране сильно ассоциированы, так что доля свободных ионов низка и концентрацией ионов по сравнению с концентрацией ионных ассоциатов в уравнениях материального баланса можно пренебречь.
5. Ионы водорода в мембране прочно связаны молекулярной формой амина, либо анионом каликсарена, поэтому концентрацией ионов водорода в уравнениях электронейтральности можно пренебречь.

Первые три допущения, не будучи строго обоснованными, являются традиционными при разработке сравнительно простых моделей описания электродной функции в различных системах [23–26]. Четвертое допущение основано на сравнительно низкой диэлектрической проницаемости реальных мембран [22]. Пятое допущение базируется на высоких значениях констант протонирования аминов и низких значениях констант диссоциации органических кислот в малополярных растворителях [27].

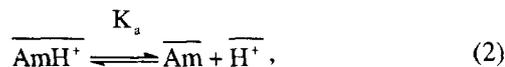
## II. H<sup>+</sup>-ИСЭ на основе нейтральных переносчиков аминного характера

*Модель потенциалобразующей реакции и уравнение электродной функции*

Потенциалопределяющую реакцию для H<sup>+</sup>-ИСЭ на основе нейтральных переносчиков аминного характера можно представить как стимулируемый амином перенос ионов водорода из водного раствора в мембрану в соответствии с уравнением:



где Am – нейтральный переносчик аминного характера, черта сверху здесь и далее обозначает фазу мембраны. Алкиламмониевый катион находится в равновесии с молекулярной формой амина и “свободными” ионами водорода:



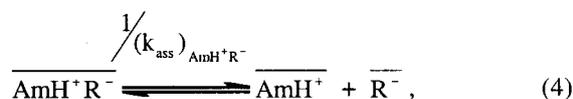
где K<sub>a</sub> – константа кислотной диссоциации алкиламмониевого катиона в мембране.

Межфазовый потенциал при этом должен описываться уравнением:

$$E' = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{C_{\text{H}^+}}. \quad (3)$$

Условием линейной зависимости E'-pH является постоянство активности ионов водорода в мембране. Из уравнения (2) следует, что это условие соблюдается, если соотношение активностей алкиламмониевого катиона (AmH<sup>+</sup>) и молекулярной формы амина (Am) в мембране постоянно. Это постоянство достигается за счет введения в мембрану субэквивалентного по отношению к амину количества липофильной анионной добавки R, образующей соль с амином и продуцирующей алкиламмониевые катионы:

### H<sup>+</sup>-селективные электроды на основе ионофоров

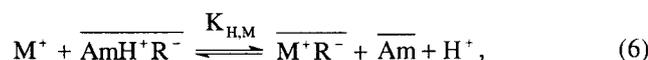


где  $(k_{\text{ass}})_{\text{AmH}^+\text{R}^-}$  – константа ионной ассоциации.

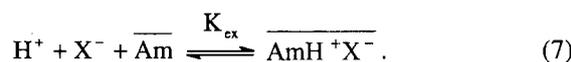
В рамках сделанных допущений 1, 3 и в соответствии с уравнениями (2), (3) электродная функция таких ИСЭ должна описываться уравнением:

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+} \cdot \overline{C}_{\text{Am}}}{K_a \cdot \overline{C}_{\text{AmH}^+}}. \quad (5)$$

Как в кислой, так и в щелочной среде постоянство состава поверхностного слоя мембраны может нарушаться: в щелочной среде – в результате протекания обменного процесса:



а в кислой среде – в результате экстракции кислоты амином по механизму нейтрализации:



В умеренной области pH, когда влиянием экстракционных процессов (6), (7) на концентрацию компонентов в поверхностном слое мембраны можно пренебречь, концентрация молекулярной формы амина описывается уравнением:

$$\overline{C}_{\text{Am}} = \overline{C}_{\text{Am}}^{\text{общ}} - \overline{C}_{\text{R}^-}^{\text{общ}}, \quad (8)$$

где  $\overline{C}_{\text{Am}}^{\text{общ}}$  – суммарная концентрация амина в мембране в солевой (с анионом R<sup>-</sup>) и молекулярной формах;  $\overline{C}_{\text{R}^-}^{\text{общ}}$  – суммарная концентрация анионной добавки R, введенной в мембрану.

В этом случае вся анионная добавка присутствует в виде ионного ассоциата с алкиламмониевым катионом:

$$\overline{C}_{\text{AmH}^+\text{R}^-} = \overline{C}_{\text{R}^-}^{\text{общ}}. \quad (9)$$

Условие электронейтральности в этом случае имеет вид:

$$\overline{C}_{\text{AmH}^+} = \overline{C}_{\text{R}^-}. \quad (10)$$

Из (9), (10) и (4) получаем следующее выражение для концентрации алкиламмониевых катионов в мембране:

$$\bar{C}_{AmH^+} = \sqrt{\frac{\bar{C}_R^{общ}}{(k_{ass})_{AmH^+R^-}}} \quad (11)$$

Подставляя (8) и (11) в (5), получаем следующее уравнение для электродной функции:

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+} \cdot (\bar{C}_{Am}^{общ} - \bar{C}_R^{общ}) \cdot \sqrt{(k_{ass})_{AmH^+R^-}}}{K_a \cdot \sqrt{\bar{C}_R^{общ}}} \quad (12)$$

Поскольку для мембраны определенного состава все величины подлогарифмического выражения, за исключением  $a_{H^+}$ , постоянны, имеет место теоретическая зависимость E-pH.

*Функционирование H<sup>+</sup>-ИСЭ на основе аминов  
в области высоких значений pH*

В области высоких pH, когда протекает обменный процесс (6), приводящий к изменению состава поверхностного слоя мембраны, контактирующего с исследуемым раствором, линейность зависимости E-pH нарушается. Рассмотрим предельный случай, когда равновесие процесса (6) сильно смещено вправо, так что равновесная концентрация ионного ассоциата  $AmH^+R^-$  очень мала, а анионная добавка R практически полностью связана с катионом металла. Тогда справедливы соотношения:

$$\bar{C}_{M^+R^-} = \bar{C}_R^{общ} \quad (13)$$

$$\bar{C}_{Am} = \bar{C}_{Am}^{общ} \quad (14)$$

а равновесная концентрация ионного ассоциата  $\bar{C}_{AmH^+R^-}$  может быть вычислена из константы равновесия процесса (6):

$$\bar{C}_{AmH^+R^-} = \frac{a_{H^+} \cdot \bar{C}_{Am}^{общ} \cdot \bar{C}_R^{общ}}{K_{II,M} \cdot a_{M^+}} \quad (15)$$

Концентрация алкиламмониевого катиона при этом может быть описана уравнением:

$$\bar{C}_{AmH^+} = \frac{\bar{C}_{AmH^+R^-}}{\bar{C}_{R^-} \cdot (k_{ass})_{AmH^+R^-}} \quad (16)$$

а концентрация аниона R<sup>-</sup> обусловлена диссоциацией ионного ассоциата M<sup>+</sup>R<sup>-</sup> и, с учетом (13), описывается уравнением:

### H<sup>+</sup>-селективные электроды на основе ионофоров

$$\bar{C}_{R^-} = \sqrt{\frac{\bar{C}_R^{\text{общ}}}{(k_{\text{асс}})_{M^+R^-}}} \quad (17)$$

Подставляя (15) и (17) в (16), получаем:

$$\bar{C}_{\text{AmH}^+} = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot \bar{C}_{\text{Am}}^{\text{общ}} \cdot \sqrt{\bar{C}_R^{\text{общ}} \cdot (k_{\text{асс}})_{M^+R^-}}}{a_{M^+} \cdot K_{\text{II,M}} \cdot (k_{\text{асс}})_{\text{AmH}^+R^-}} \quad (18)$$

Наконец, подставляя (14) и (18) в (5), получаем выражение для электродной функции в области высоких значений pH:

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{M^+} \cdot K_{\text{II,M}} \cdot (k_{\text{асс}})_{\text{AmH}^+R^-}}{K_a \cdot \sqrt{\bar{C}_R^{\text{общ}} \cdot (k_{\text{асс}})_{M^+R^-}}} \quad (19)$$

Из уравнения (19) следует, что в рассматриваемом предельном случае потенциал не зависит от активности ионов водорода и является исключительно функцией активности ионов металла в исследуемом растворе. Если измерения проводятся на постоянном электролитном фоне, то  $E = \text{const}$  и график зависимости  $E$ -pH параллелен оси абсцисс.

Согласно рекомендациям IUPAC [28], нижний предел определения ионов водорода может быть рассчитан как точка пересечения экстраполированных линейных участков электродной функции, описываемых уравнениями (12) и (19). Приравняв (12) и (19) и решая полученное уравнение относительно  $a_{\text{H}^+}$ , находим:

$$\text{pH}_{(\text{НПО})} = \lg \frac{(\bar{C}_{\text{Am}}^{\text{общ}} - \bar{C}_R^{\text{общ}}) \cdot \sqrt{(k_{\text{асс}})_{M^+R^-}}}{a_{M^+} \cdot K_{\text{II,M}} \cdot \sqrt{(k_{\text{асс}})_{\text{AmH}^+R^-}}} \quad (20)$$

Уравнение (20) можно преобразовать в более удобную для анализа форму:

$$\text{pH}_{(\text{НПО})} = \text{p}K_a + \lg \frac{(\bar{C}_{\text{Am}}^{\text{общ}} - \bar{C}_R^{\text{общ}}) \cdot \sqrt{(k_{\text{асс}})_{\text{AmH}^+R^-}}}{a_{M^+} \cdot K_{\text{II,M}}^* \cdot \sqrt{(k_{\text{асс}})_{M^+R^-}}} \quad (21)$$

где  $K_a$  – константа кислотной диссоциации алкиламмониевого катиона,  $K_{\text{II,M}}^*$  – гипотетическая константа обмена ионов водорода на катион металла в полностью диссоциированной системе:

$$K_{н,м}^* = \frac{\bar{C}_{M^+} \cdot a_{H^+}}{a_{M^+} \cdot \bar{C}_{H^+}}, \quad (22)$$

зависит только от стандартных свободных энергий переноса ионов  $H^+$  и  $M^+$  из воды в мембрану.

*Функционирование  $H^+$ -ИСЭ на основе аминов  
в области низких значений pH*

В кислой среде возможна экстракция кислоты амином. Если равновесие процесса (7) сильно сдвинуто вправо, так что равновесная концентрация молекулярной формы амина в контактирующем с исследуемым раствором поверхностном слое мембраны очень мала, справедливо соотношение:

$$\bar{C}_{AmH^+X^-} = \bar{C}_{Am}^{общ} - \bar{C}_R^{общ}. \quad (23)$$

При этом равновесная концентрация свободного амина может быть рассчитана из константы равновесия процесса (7):

$$\bar{C}_{Am} = \frac{\bar{C}_{Am}^{общ} - \bar{C}_R^{общ}}{K_{ex} \cdot a_{H^+} \cdot a_{X^-}}. \quad (24)$$

Поскольку в результате экстракции кислоты концентрация ионного ассоциата  $AmH^+R^-$  не изменяется, остается в силе уравнение (9).

Равновесная концентрация алкиламмониевого катиона  $AmH^+$  в этом случае будет обусловлена диссоциацией двух ионных ассоциатов:  $AmH^+X^-$  и  $AmH^+R^-$  и, с учетом (23) и (9), может быть описана уравнением:

$$\bar{C}_{AmH^+} = \sqrt{\frac{\bar{C}_R^{общ}}{(k_{ass})_{AmH^+R^-}} + \frac{\bar{C}_{Am}^{общ} - \bar{C}_R^{общ}}{(k_{ass})_{AmH^+X^-}}}. \quad (25)$$

Подставляя (24) и (25) в (5), получаем выражение для электродной функции в области низких значений pH:

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{\bar{C}_{Am}^{общ} - \bar{C}_R^{общ}}{K_a \cdot K_{ex} \cdot a_{X^-} \cdot \sqrt{\frac{\bar{C}_R^{общ}}{(k_{ass})_{AmH^+R^-}} + \frac{\bar{C}_{Am}^{общ} - \bar{C}_R^{общ}}{(k_{ass})_{AmH^+X^-}}}}. \quad (26)$$

Из уравнения (26) следует, что в рассматриваемом предельном случае потенциал не зависит от активности ионов водорода и электрод проявляет анионную функцию с теоретическим наклоном. Если измерения проводятся на постоянном электролитном фоне, то  $E = \text{const}$  и график зависимости  $E$ - $pH$  параллелен оси абсцисс. Оценивая верхний предел определения ионов водорода по аналогии с нижним как точку пересечения экстраполированных линейных участков электродной функции, описываемых уравнениями (12) и (26), получаем:

$$pH_{(ВПО)} = \lg \left[ a_{X^-} \cdot K_{ex} \cdot \sqrt{1 + \frac{(k_{ass})_{AmH^+R^-}}{(k_{ass})_{AmH^+X^-}} \cdot \left( \frac{\bar{C}_{Am}^{обш} - \bar{C}_R^{обш}}{\bar{C}_R^{обш}} \right)} \right]. \quad (27)$$

Уравнение (27) легко преобразуется к следующему виду:

$$pH_{(ВПО)} = pK_a + \lg \left[ a_{X^-} \cdot K_{H,X}^* \cdot (k_{ass})_{AmH^+X^-} \cdot \sqrt{1 + \frac{(k_{ass})_{AmH^+R^-}}{(k_{ass})_{AmH^+X^-}} \cdot \left( \frac{\bar{C}_{Am}^{обш} - \bar{C}_R^{обш}}{\bar{C}_R^{обш}} \right)} \right], \quad (28)$$

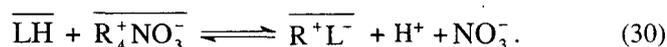
где  $K_{H,X}^*$  — гипотетическая константа экстракции кислоты в полностью диссоциированной системе:

$$K_{H,X}^* = \frac{\bar{C}_{H^+} \cdot \bar{C}_{X^-}}{a_{H^+} \cdot a_{X^-}}. \quad (29)$$

### III. H<sup>+</sup>-ИСЭ НА ОСНОВЕ КАЛИКС[4]АРЕНОВ

#### *Модель потенциалообразующей реакции и уравнение электродной функции*

При вымачивании мембраны, изначально содержащей каликсарен LH и нитрат тетрадециламмония  $R_4NO_3^-$  в буферном растворе, имеющем  $pH$  близкое к нейтральному, между мембраной и раствором устанавливается равновесие:



Это равновесие сильно сминуто вправо, в результате соль нитрата тетрадециламмония практически полностью разрушается и в мембране находятся соль, образованная четвертичным аммониевым катионом с каликсаренат-ионом  $R^+L^-$  и молекулярная форма каликсарена LH (поскольку каликсарен по отношению к нитрату тетрадециламмония берется в избытке).

Потенциалобразующую реакцию для мембраны такого типа можно представить как стимулируемый каликсаренат-ионом перенос ионов водорода из воды в мембрану:



В таком случае каликсаренат-ион  $\overline{\text{L}}^-$  можно рассматривать как заряженный переносчик ионов водорода. В рамках сделанных выше допущений электродная функция будет описываться уравнением (3). При этом условием линейности электродной функции является постоянство концентраций ионов водорода в мембране, генерируемых по реакции:



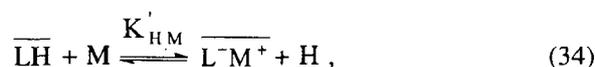
где  $K_a$  – константа диссоциации каликсарена в мембране. Очевидно, что это условие соблюдается, если соотношение молекулярной и анионной форм каликсарена в мембране ( $\overline{C}_{\text{LH}} / \overline{C}_{\text{L}^-}$ ) постоянно. Это постоянство достигается за счет введения в мембрану липофильного четвертичного аммониевого катиона  $\text{R}^+$ , образующего соль с каликсаренат-ионом, и избытка молекулярной формы каликсарена.

В соответствии с уравнениями (3) и (32), электродная функция для мембран такого типа в общем случае описывается уравнением:

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+} \cdot \overline{C}_{\text{L}^-}}{K_a \cdot \overline{C}_{\text{LH}}}, \quad (33)$$

где  $\overline{C}_{\text{L}^-}, \overline{C}_{\text{LH}}$  – равновесные концентрации соответствующих форм каликсарена в поверхностном слое мембраны, контактирующем с исследуемым раствором.

Постоянство состава поверхностного слоя мембраны может нарушаться: в щелочной среде – в результате обменного процесса:



а в кислой среде – в результате экстракции кислоты:



В умеренной области рН, когда влиянием экстракционных процессов (34), (35) на концентрации компонентов в поверхностном слое мембраны можно пренебречь, концентрация молекулярной формы каликсарена описывается уравнением:

### H<sup>+</sup>-селективные электроды на основе ионофоров

$$\bar{C}_{LH} = \bar{C}_L^{\text{общ}} - \bar{C}_R^{\text{общ}}, \quad (36)$$

а концентрация ионного ассоциата каликсарена с ионообменником равна общей концентрации ионообменника в мембране:

$$\bar{C}_{R^+L^-} = \bar{C}_R^{\text{общ}}. \quad (37)$$

Тогда концентрация каликсаренат-иона описывается уравнением:

$$\bar{C}_{L^-} = \sqrt{\frac{\bar{C}_R^{\text{общ}}}{(k_{\text{асс}})_{R^+L^-}}}, \quad (38)$$

где  $(k_{\text{асс}})_{R^+L^-}$  – константа ассоциации ионов R<sup>+</sup> и L<sup>-</sup>, и уравнение электродной функции имеет вид:

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+} \cdot \sqrt{\bar{C}_R^{\text{общ}}}}{K_a \cdot \sqrt{(k_{\text{асс}})_{R^+L^-}} \cdot (\bar{C}_L^{\text{общ}} - \bar{C}_R^{\text{общ}})}. \quad (39)$$

#### *Функционирование H<sup>+</sup>-ИСЭ на основе каликсаренов в области высоких значений pH*

В области высоких значений pH возможно протекание ионообменного процесса (34). В предельном случае, когда обмен ионов водорода на катионы M<sup>+</sup> происходит практически полностью, справедливо соотношение:

$$\bar{C}_{M^+L^-} = \bar{C}_L^{\text{общ}} - \bar{C}_R^{\text{общ}}. \quad (40)$$

Поскольку ионный ассоциат R<sup>+</sup>L<sup>-</sup> не принимает участия в обменном процессе (34), его равновесная концентрация описывается уравнением (37). Тогда концентрация свободного каликсаренат-иона описывается уравнением:

$$\bar{C}_{L^-} = \sqrt{\frac{\bar{C}_R^{\text{общ}}}{(k_{\text{асс}})_{R^+L^-}} + \frac{(\bar{C}_L^{\text{общ}} - \bar{C}_R^{\text{общ}})}{(k_{\text{асс}})_{M^+L^-}}}, \quad (41)$$

где  $(k_{\text{асс}})_{R^+L^-}$ ,  $(k_{\text{асс}})_{M^+L^-}$  — соответствующие константы ассоциации. Равновесная концентрация молекулярной формы каликсарена очень мала и рассчитывается из обменного равновесия:

$$\bar{C}_{\text{ЛH}} = \frac{(\bar{C}_{\text{L}}^{\text{общ}} - \bar{C}_{\text{R}}^{\text{общ}}) \cdot a_{\text{H}^+}}{K'_{\text{H,M}} \cdot a_{\text{M}^+}} \quad (42)$$

Подставляя (41) и (42) в (33), получаем:

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{M}^+} \cdot K'_{\text{H,M}} \cdot \sqrt{\frac{\bar{C}_{\text{R}}^{\text{общ}} + (\bar{C}_{\text{L}}^{\text{общ}} - \bar{C}_{\text{R}}^{\text{общ}})}{(k_{\text{ass}})_{\text{R}^{\cdot}\text{L}^-}} + \frac{(\bar{C}_{\text{L}}^{\text{общ}} - \bar{C}_{\text{R}}^{\text{общ}})}{(k_{\text{ass}})_{\text{M}^{\cdot}\text{L}^-}}}}{K_a \cdot (\bar{C}_{\text{L}}^{\text{общ}} - \bar{C}_{\text{R}}^{\text{общ}})} \quad (43)$$

В данном случае потенциал не зависит от рН и является функцией активности катионов  $\text{M}^+$  в исследуемом растворе.

При этом нижний предел определения ионов водорода, рассчитанный как точка пересечения экстраполированных линейных участков электродной функции, описываемых уравнениями (39) и (43), выражается уравнением:

$$\text{pH}_{(\text{НПО})} = -\lg \left[ a_{\text{M}^+} \cdot K'_{\text{H,M}} \cdot \sqrt{\frac{(k_{\text{ass}})_{\text{R}^{\cdot}\text{L}^-}}{(k_{\text{ass}})_{\text{Y}^{\cdot}\text{L}^-}} \cdot \left( \frac{\bar{C}_{\text{L}}^{\text{общ}} - \bar{C}_{\text{R}}^{\text{общ}}}{\bar{C}_{\text{R}}^{\text{общ}}} \right) + 1} \right] \quad (44)$$

Или, учитывая, что

$$K'_{\text{H,M}} = K_{\text{H,M}}^* \cdot K_a \cdot (k_{\text{ass}})_{\text{M}^{\cdot}\text{L}^-}, \quad (45)$$

где  $K_{\text{H,M}}^*$  имеет тот же смысл, что и в уравнении (22),  $K_a$  – константа кислотной диссоциации каликсарена в мембране, получаем:

$$\text{pH}_{(\text{НПО})} = \text{p}K_a - \lg \left[ a_{\text{M}^+} \cdot K_a \cdot K_{\text{H,M}}^* \cdot (k_{\text{ass}})_{\text{Y}^{\cdot}\text{L}^-} \cdot \sqrt{\frac{(k_{\text{ass}})_{\text{R}^{\cdot}\text{L}^-}}{(k_{\text{ass}})_{\text{M}^{\cdot}\text{L}^-}} \cdot \left( \frac{\bar{C}_{\text{L}}^{\text{общ}} - \bar{C}_{\text{R}}^{\text{общ}}}{\bar{C}_{\text{R}}^{\text{общ}}} \right) + 1} \right] \quad (46)$$

Уравнение (46) описывает НПО как функцию кислотности каликсарена ЛН, липофильности и активности постороннего катиона  $\text{M}^+$ , состава мембраны и соотношения констант ионной ассоциации.

#### Функционирование $\text{H}^+$ -ИСЭ на основе каликсаренов в области низких значений рН

В области низких значений рН возможна экстракция кислоты из исследуемого раствора (см. уравнение (35)). В предельном случае, когда равновесие процесса (35) сильно смещено вправо, справедливо соотношение:

$$\bar{C}_{R^+X^-} = \bar{C}_R^{\text{общ}} \quad (47)$$

При этом концентрация молекулярной формы каликсарена описывается уравнением:

$$\bar{C}_{LH} = \bar{C}_L^{\text{общ}} \quad (48)$$

а концентрация ионного ассоциата R<sup>+</sup>L<sup>-</sup> очень мала и может быть рассчитана из константы равновесия процесса (35):

$$\bar{C}_{R^+L^-} = \frac{\bar{C}_R^{\text{общ}} \cdot \bar{C}_L^{\text{общ}}}{K_{\text{ex}} \cdot a_{H^+} \cdot a_{X^-}} \quad (49)$$

В этом случае концентрация свободного аниона L<sup>-</sup> описывается уравнением:

$$\bar{C}_{L^-} = \frac{\bar{C}_{R^+L^-}}{C_{R^+} \cdot (k_{\text{ass}})_{R^+L^-}} \quad (50)$$

а концентрация катиона R<sup>+</sup> определяется выражением:

$$\bar{C}_{R^+} = \sqrt{\frac{\bar{C}_R^{\text{общ}}}{(k_{\text{ass}})_{R^+X^-}}} \quad (51)$$

Подставляя (49) и (51) в (50), имеем:

$$\bar{C}_{L^-} = \frac{\bar{C}_L^{\text{общ}} \cdot \sqrt{\bar{C}_R^{\text{общ}} \cdot (k_{\text{ass}})_{R^+X^-}}}{K_{\text{ex}} \cdot (k_{\text{ass}})_{R^+L^-} \cdot a_{H^+} \cdot a_{X^-}} \quad (52)$$

Подставляя (52) и (48) в (33), получаем уравнение, описывающее электродную функцию:

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{\sqrt{\bar{C}_R^{\text{общ}} \cdot (k_{\text{ass}})_{R^+X^-}}}{K_a \cdot K_{\text{ex}} \cdot (k_{\text{ass}})_{R^+L^-} \cdot a_{X^-}} \quad (53)$$

В данном случае потенциал не зависит от pH и является функцией активности аниона X<sup>-</sup> в исследуемом растворе. Рассчитывая верхний предел определения ионов водорода как точку пересечения экстраполированных линейных участков электродной функции, описываемых уравнениями (39) и (53), получаем:

$$pH_{(ВПО)} = -\lg \left[ \frac{(\bar{C}_L^{\text{общ}} - \bar{C}_R^{\text{общ}}) \cdot \sqrt{(k_{\text{ass}})_{R^+X^-}}}{K'_{\text{сх}} \cdot \sqrt{(k_{\text{ass}})_{R^+L^-}} \cdot a_{X^-}} \right]. \quad (54)$$

Или, учитывая, что

$$K = \frac{1}{K_a} \cdot K_{\text{н,х}}^* \cdot \frac{(k_{\text{ass}})_{R^+X^-}}{(k_{\text{ass}})_{R^+L^-}}, \quad (55)$$

где  $K_{\text{н,х}}^*$  имеет тот же смысл, что и в уравнении (29), получаем уравнение, описывающее ВПО как функцию кислотности каликсарена LH, липофильности и активности аниона  $X^-$ , состава мембраны и соотношения констант ионной ассоциации:

$$pH_{(ВПО)} = pK_a - \lg \left[ \frac{K_a \cdot (\bar{C}_L^{\text{общ}} - \bar{C}_R^{\text{общ}}) \cdot \sqrt{(k_{\text{ass}})_{R^+L^-}}}{k_{\text{н}} \cdot k_{X^-} \cdot \sqrt{(k_{\text{ass}})_{R^+X^-}} \cdot a_{X^-}} \right]. \quad (56)$$

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассмотрим сначала электроды на основе нейтральных переносчиков аминного характера. Из уравнения (21) следует, что продлению рабочего диапазона  $H^+$ -ИСЭ в область высоких pH способствует:

- ✦ возрастание  $pK_a$  амина;
- ✦ возрастание концентрации свободного амина в мембране;
- ✦ уменьшение активности посторонних катионов в исследуемом растворе;
- ✦ уменьшение константы обмена ионов  $K_{\text{н,м}}^*$ ;
- ✦ уменьшение соотношения констант ассоциации  $(k_{\text{асс}})_{M^+R^-} / (k_{\text{асс}})_{AmH^+R^-}$ .

Сделанные выводы полностью согласуются с результатами эксперимента. Так, значения  $pH_{(НПО)}$  ИСЭ на основе тридециламина и диоктиланилина различаются примерно на 5 единиц pH, (см. рис. 1), что примерно соответствует различию их  $pK_a$ .

Влияние концентрации амина в мембране на величину  $pH_{(НПО)}$  иллюстрируется рис. 2. Влияние концентрации посторонних катионов на величину  $pH_{(НПО)}$  представлено на рис. 3. Величина  $K_{\text{н,м}}^*$  при прочих равных условиях является функцией липофильности катиона. Влияние этого фактора на  $pH_{(НПО)}$  представлено на рис. 4. Наконец, поскольку  $(k_{\text{асс}})_{M^+R^-} > (k_{\text{асс}})_{AmH^+R^-}$  (это следует из соотношения размеров катио-

## H<sup>+</sup>-селективные электроды на основе ионофоров

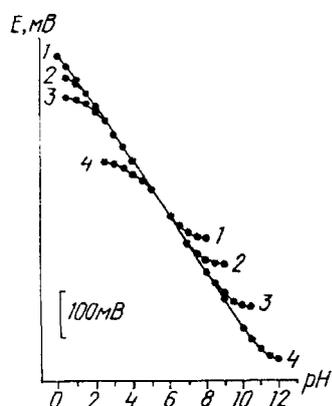


Рис. 1. Зависимость рабочего диапазона H<sup>+</sup>-ИСЭ от природы амина. Составы мембран: ПВХ : диоктилфталат (ДОФ) = 1:3;  $\bar{C}_R^{обш} : \bar{C}_{Am}^{обш} = 1:2$ . R — триоктилксибензол-сульфокислота; 1 — Am — диоктиланилин (ДОА); 2 — дибензилоктадециламин; 3 — дидодецилбензиламин; 4 — тридециламин (ТДА). Фоновый электролит — 0,1 М NaCl

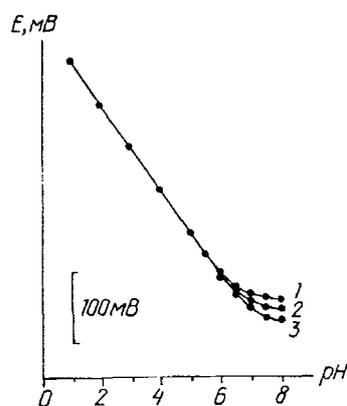


Рис. 2. Влияние концентрации амина в мембране на  $pH_{(H^+)}$ . Составы мембран: ПВХ : ДОФ = 1:3;  $\bar{C}_R^{обш} : \bar{C}_{Am}^{обш}$  равно: 1 — 1,2; 2 — 1,9; 3 — 2,9. Am — ДОА. Фоновый электролит — 0,1 М NaCl

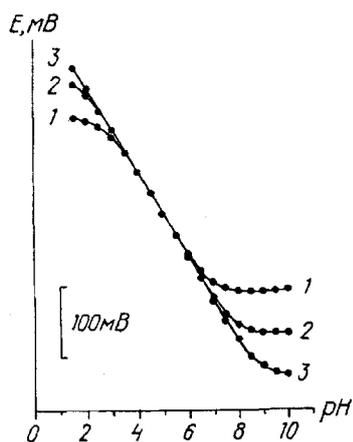


Рис. 3. Зависимость ширины рабочего диапазона H<sup>+</sup>-ИСЭ на основе ДОА от концентрации NaCNS в фоновом растворе: 1 — 0,1 М; 2 — 0,01 М; 3 — 0,001 М. Состав мембраны: ПВХ : ДОФ = 1:3;  $\bar{C}_R^{обш} : \bar{C}_{Am}^{обш} = 1:2$

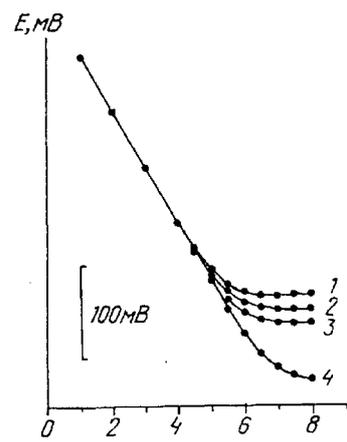


Рис. 4. Влияние природы фонового электролита на  $pH_{(H^+)}$ . H<sup>+</sup>-ИСЭ на основе ДОА: 1 — CsCl; 2 — RbCl; 3 — KCl; 4 — NaCl. Концентрация фона 0,1 М. Состав мембраны соответствует рис. 3

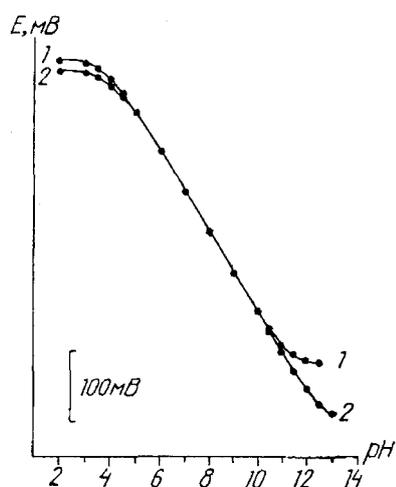


Рис. 5. Зависимость ширины рабочего диапазона  $H^+$ -ИСЭ на основе ТДА от природы пластификатора: 1 — ДОФ; 2 — о-нитрофенил-октилловый эфир (о-НФОЭ).  $\bar{c}_R^{ам} : \bar{c}_{Am}^{ион} = 1:2$ ; ПВХ : пластификатор = 1:3. Фоновый электролит — 0,1 М NaCl

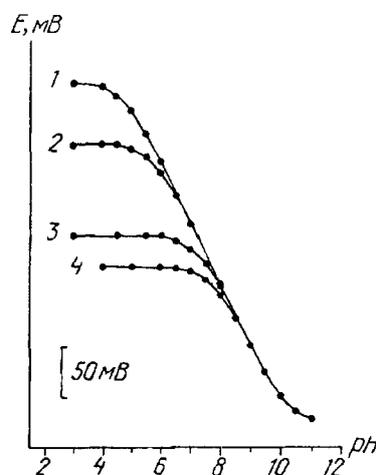


Рис. 6. Зависимость  $pH_{(впо)}$   $H^+$ -ИСЭ на основе ТДА от природы фонового электролита: 1 — NaCl; 2 — NaBr; 3 — NaI; 4 — NaCNS. Концентрация фона — 0,1 М. Состав мембраны: ПВХ : ДОФ = 1:3;  $\bar{c}_R^{ам} : \bar{c}_{Am}^{ион} = 1:2$

нов  $M^+$  и  $AmH^+$ ), то возрастание диэлектрической проницаемости пластификатора, ведущее, согласно теории Айгена-Денисона-Рамзи-Фуосса [29] к пивелированию константы ассоциации, должно сопровождаться возрастанием  $pH_{(нпо)}$ , что и наблюдается в действительности (см. рис.5).

Из уравнения (28) следует, что продлению рабочего диапазона  $H^+$ -ИСЭ в область низких pH способствует:

- ★ снижение  $pK_a$  амина (что согласуется с данными, представленными на рис. 1);
- ★ снижение соотношения концентраций амина и ионной добавки в мембране (что иллюстрируется данными, представленными на рис. 2);
- ★ уменьшение активности фонового аниона в иллюстрируемом растворе (что подтверждается данными, представленными на рис. 3);
- ★ уменьшение константы экстракции  $K_{H,X}^*$  (что согласуется с данными, представленными на рис. 6).

Как следует из сопоставления уравнений (21), (28) и (46), (56), влияние природы и концентраций фоновых катионов и анионов на функционирование  $H^+$ -ИСЭ на основе каликс[4]аренов полностью аналогично их влиянию на поведение  $H^+$ -ИСЭ на основе переносчиков аминного характера, что иллюстрируется рис. 7–9. Аналогичное вли-

## H<sup>+</sup>-селективные электроды на основе ионофоров

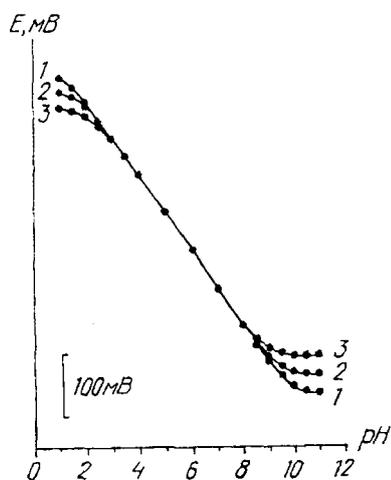


Рис. 7. Влияние концентрации хлорида тетраэтиламмония в фоновом растворе на ширину рабочего диапазона H<sup>+</sup>-ИСЭ на основе калликс[4]арена: 1 — 0,002 М; 2 — 0,007 М; 3 — 0,02 М. Состав мембраны:

ПВХ : о-НФОЭ = 1:2;  $\bar{C}_R^{ин} : \bar{C}_{ин}^{орг} = 1:10$ ;  
R — нитрат тетраэтиламмония

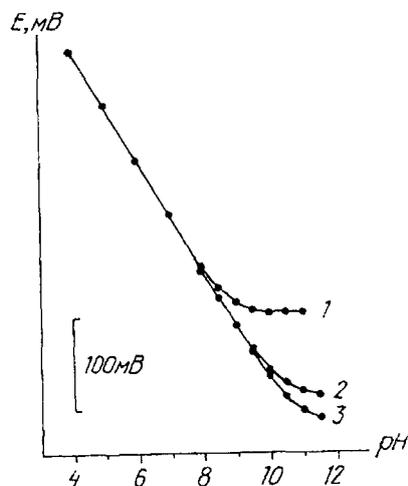


Рис. 8. Зависимость pH<sub>нпс</sub> H<sup>+</sup>-ИСЭ на основе калликс[4]арена от природы фонового электролита: 1 — (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>NCl; 2 — KCl; 3 — NaCl. Концентрация фона 0,02 М. Состав мембраны соответствует рис. 7

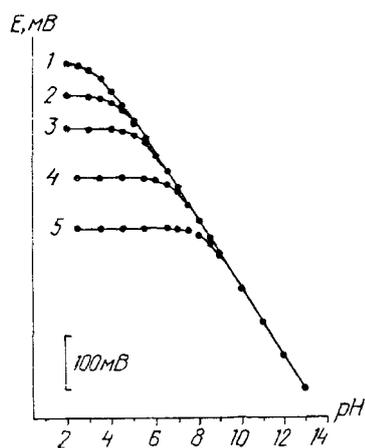


Рис. 9. Зависимость pH<sub>нпс</sub> H<sup>+</sup>-ИСЭ на основе калликс[4]арена от природы фонового электролита: 1 — NaCl; 2 — NaBr; 3 — NaNO<sub>3</sub>; 4 — NaCNS; 5 — NaClO<sub>4</sub>. Концентрация фона 0,02 М. Состав мембраны соответствует рис. 7

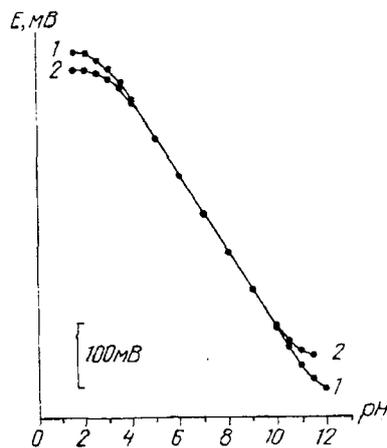


Рис. 10. Влияние природы пластификатора на ширину рабочего диапазона H<sup>+</sup>-ИСЭ на основе калликс[4]арена: 1 — о-НФОЭ; 2 — ДОФ. Фоновый электролит — 0,2 М NaCl. Состав мембраны соответствует рис. 7

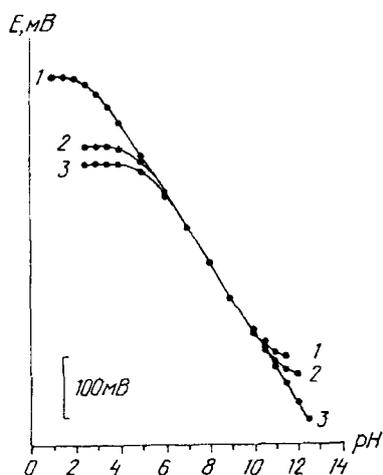


Рис. 11. Влияние природы ионофора на рабочий диапазон Н<sup>+</sup>-ИСЭ в 0,2 М растворе NaCl: 1 — *p*-третбутилкаликс[4]арен; 2 — ТДА; 3 — каликс[4]арен. Пластификатор — *o*-НФОЭ

яние оказывает и диэлектрическая проницаемость пластификатора: замена диоктилфталата *o*-нитрофенилоктиловым эфиром приводит к существенному продлению диапазона функционирования в область высоких рН (см. рис. 10). Влияние кислотности каликсарена на пределы функционирования Н<sup>+</sup>-ИСЭ, как следует из сопоставления уравнений (21), (28) и (46), (56), зеркально противоположно влиянию силы амина (с ростом рK<sub>a</sub> сила оснований возрастает, а кислот уменьшается). Рабочий диапазон функционирования ИСЭ на основе *p*-третбутилкаликс[4]-арена, являющегося, в соответствии с теорией влияния замести-

телей в бензольном ядре [30], более слабой кислотой по сравнению с каликс[4]ареном, смещен в щелочную область примерно на 2 единицы рН (см. рис. 11).

Представляет интерес выяснение причин значительного расширения рабочего диапазона Н<sup>+</sup>-ИСЭ на основе каликсаренов по сравнению с ИСЭ на основе аминов (см. рис. 11). Определяя ширину рабочего диапазона следующим образом:

$$\Delta pH = pH_{(HPO)} - pH_{(VPO)}, \quad (57)$$

из уравнений (21) и (28) получаем:

$$\Delta pH = \lg \frac{\bar{C}_{Am}^{обш} - \bar{C}_R^{обш}}{K_{M,X}^* \cdot a_{M^+} \cdot a_{X^-}} - \frac{1}{2} \left[ \lg(k_{ass})_{AmH^+X^-} + \lg(k_{ass})_{M^+R^-} + \lg \left( \frac{\bar{C}_{Am}^{обш} - \bar{C}_R^{обш}}{\bar{C}_R^{обш}} + \frac{(k_{ass})_{AmH^+X^-}}{(k_{ass})_{AmH^+R^-}} \right) \right], \quad (58)$$

где

$$K_{M,X}^* = K_{H,M}^* \cdot K_{H,X}^*. \quad (59)$$

### H<sup>+</sup>-селективные электроды на основе попофоров

Аналогичное выражение может быть получено из уравнений (46), (56) для H<sup>+</sup>-ИСЭ на основе каликсаренов:

$$\Delta pH = \lg \frac{\bar{C}_L^{\text{общ}} - \bar{C}_R^{\text{общ}}}{K_{M.H}^* \cdot a_{M^+} \cdot a_{X^-}} - \frac{1}{2} \left[ \lg(k_{\text{асс}})_{R^+X^-} + \lg(k_{\text{асс}})_{M^+L^-} + \lg \left( \frac{\bar{C}_L^{\text{общ}} - \bar{C}_R^{\text{общ}}}{\bar{C}_R^{\text{общ}}} + \frac{(k_{\text{асс}})_{M^+L^-}}{(k_{\text{асс}})_{R^+L^-}} \right) \right]. \quad (60)$$

Уравнения (58) и (60) имеют одинаковую форму. Однако присутствующие в них константы ассоциации относятся к различным соединениям и могут существенно различаться по величине. Поэтому даже при прочих равных условиях (концентрационных и сольватационных) эффекты ионной ассоциации могут приводить к различию в ширине рабочего диапазона для электродов на основе каликсаренов и аминов. Сравнивая попарно константы ассоциации, входящие в уравнения (58) и (60), можно сделать следующие выводы:

1. Если R<sup>+</sup> – четвертичный аммониевый катион, а AmH<sup>+</sup> – катион протонированного третичного амина, то  $(k_{\text{асс}})_{R^+X^-} \ll (k_{\text{асс}})_{AmH^+X^-}$ . Этот вывод базируется на известном факте, что даже в нитробензоле константы ассоциации четвертичных аммониевых солей примерно на три порядка ниже, чем константы ассоциации солей аминов [21]. В средах же с более низкой диэлектрической проницаемостью это различие должно еще более возрастать.
2. Если L<sup>-</sup> – каликсаренат-ион, а R<sup>-</sup> – тетрафенилборат, то, скорее всего,  $(k_{\text{асс}})_{M^+L^-} > (k_{\text{асс}})_{M^+R^-}$ . Количественная сторона этого неравенства неопределенна. Однако различие в константах ассоциации, по-видимому, не очень велико, поскольку, судя по функционированию H<sup>+</sup>-селективных мембран на основе каликсаренов в области высоких pH, каликсаренат-ион не обладает сколько-нибудь значительными способностями к комплексообразованию с катионами металлов. Если же R<sup>-</sup> – анион липофильной сульфокислоты, то, скорее всего,  $(k_{\text{асс}})_{M^+L^-} < (k_{\text{асс}})_{M^+R^-}$ .
3. Поскольку четвертичные аммониевые соли обладают аномально низкими константами ассоциации [21], соотношение  $\frac{(k_{\text{асс}})_{M^+L^-}}{(k_{\text{асс}})_{R^+L^-}}$  должно быть существенно выше единицы (если только M<sup>+</sup> – не четвертичный аммониевый катион).

С другой стороны, константы ассоциации тетрафенилбората и хлорида с четвертичными аммониевыми катионами в средах с умеренной диэлектрической проницаемостью различаются примерно на 2 порядка [31]. В случае же солей третичных аминов имеет место дифференциация констант ассоциации по сравнению с четвертичными аммониевыми солями [32]. Таким образом, соотношение  $\frac{(k_{ass})_{LH^+X^-}}{(k_{ass})_{LH^+R^-}}$  должно также быть существенно выше единицы. Количественное сопоставление этих соотношений затруднительно, однако можно ожидать, что если даже  $\frac{(k_{ass})_{ML}}{(k_{ass})_{RL}} > \frac{(k_{ass})_{LH^+X^-}}{(k_{ass})_{LH^+R^-}}$ , то это различие не слишком велико.

Таким образом, экспериментально наблюдаемое расширение рабочего диапазона ИСЭ на основе калликсаренов по сравнению с ИСЭ на основе аминов, по-видимому, обусловлено, в первую очередь, различием констант ассоциации четвертичного аммониевого катиона  $R^+$  и катиона третичного амина  $AmH^+$  с фоновым анионом  $X^-$ .

### Заключение

Впервые получены простые количественные соотношения, учитывающие влияние особенностей полной ассоциации ионофора и липофильной ионной добавки друг с другом и с мешающими ионами на пределы определения и ширину рабочего диапазона  $H^+$ -ИСЭ на основе третичных аминов и калликсаренов. В противоположность модели полной диссоциации ионогенных компонентов в мембране, предсказывающей невозможность расширения рабочего диапазона электродов такого типа за счет изменения природы ионофора, полученные результаты свидетельствуют о наличии такой возможности (что подтверждается экспериментальными данными) и позволяют наметить направления поиска электродно-активных веществ, обеспечивающих расширение рабочего диапазона  $H^+$ -ИСЭ. Перспективным, в частности, представляется использование электродно-активных веществ, содержащих объемные заместители (разветвленные алкильные или алкиларильные радикалы) вблизи активного

центра, которые создавали бы стерические препятствия взаимодействию с мешающими ионами. В качестве пластификаторов мембран предпочтительнее следует отдавать веществам, сочетающим высокую диэлектрическую проницаемость с по возможности низкой сольватирующей способностью.

### Литература

1. Coon R.L., Lai N.C.J., Kampine J.P. // *J. Appl. Physiol.* 1976. Vol. 40. P. 625.
2. Oesch U., Brzo'zka Z., Xu A., Rusterholz B., Suter G., Pham H.V., Weiti D.H., Ammann D., Pretsch E., Simon W. // *Anal. Chem.* 1986. Vol. 58. P. 2285.
3. Cosofret V.V., Lindner E., Johnson T.A., Neuman M.R. // *Talanta.* 1994. Vol. 41. P. 931.
4. Егоров В.В., Лушчик Я.Ф., Новаш В.А. // *Ж. анал. химии.* 1994. Т.49. С. 620.
5. Erne D., Ammann D., Simon W. // *Chimia.* 1979. Vol. 33. P. 88.
6. Ammann D., Lanter F., Steiner R.A., Schulthess P., Shijo Y., Simon W. // *Anal. Chem.* 1981. Vol. 53. P. 2267.
7. Hongbo C., Hansen E.H., Ruz'ic'ka J. // *Anal. chim. acta.* 1985. Vol. 169. P. 209.
8. Старобинцев Г.Л., Егоров В.В., Лушчик Я.Ф. // *Ж. анал. химии.* 1986. Т. 41. С. 1030.
9. Wu H.L., Yu R.Q. // *Talanta.* 1987. Vol. 34. P. 577.
10. Jin L.T., Shi Z.L., Ye J.N., Qian J.G., Fang V.Z. // *Anal. chim. acta.* 1991. Vol. 244. P. 165.
11. Михельсон К.Н., Мухачева О.В., Лутов В.М., Семений В.Я., Хуцишвили А.Н. // *Авт. свидетельство СССР. N 1326977 // Бюл. изобр.* 1987. № 28.
12. Lindner E., Cosofret V.V., Kusy R.P., Buck R.P., Rosatzin T., Schaller U., Simon W., Jeney J., Toth K., Pungor E. // *Talanta.* 1993. Vol. 40. P. 957.
13. Егоров В.В., Лушчик Я.Ф., Новаш В.А. // *Ионный обмен и ионометрия.* СПб., 1996. В. 9. С. 59.
14. Ma S.C., Meyerhoff M.E. // *Mikrochim. acta.* 1990. Vol. 1. P. 197.
15. Buck R.P., Cosofret V.V., Lindner E. // *Anal. chim. acta.* 1993. Vol. 282. P. 273.
16. Егоров В.В., Лушчик Я.Ф., Овсянникова Т.А., Кулинкович О.Г., Астапович И.В. // *Ж. анал. химии.* 1997. Т. 52. С. 292.
17. Egorov V.V., Sin'kevich Yu.V. // *Proceed. of the 11<sup>th</sup> Europ. Conf. on Solid-State Transducers. Eurosensors XI. Warsaw, 1997.* Vol. 1. P. 259.
18. Егоров В.В., Лушчик Я.Ф. // *Электрохимия.* 1988. Т.24. С.983.
19. Egorov V.V., Lushchik Ya.F. // *Talanta.* 1990. Vol. 37. P. 461.
20. Bakker E., Xu A., Pretsch E. // *Anal. chim. acta.* 1994. Vol. 295. P. 253.
21. Witschonke C.R., Krauss C.A. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1947. Vol. 69. P. 2472.
22. Armstrong R.D., Horvai G. // *Electrochim. acta.* 1990. Vol. 35. P.1.
23. Морф В. Принципы работы ионоселективных электродов и мембранный транспорт. М., 1985. 280 с.
24. Schaller E., Bakker E., Spichiger U.E., Pretsch E. // *Anal. Chem.* 1994. Vol. 66. P. 391
25. Bakker E., Nagele M., Schaller U., Pretsch E. // *Electroanalysis.* 1995. Vol. 7. P. 817.
26. Bakker E., Meruva R.K., Pretsch E., Meyerhoff M.E. // *Anal. Chem.* 1994. Vol. 66. P. 3021.
27. Альберт А., Сергент Е. Константы ионизации кислот и оснований. М.; Л., 1964. 180 с.
28. Buck R.P., Lindner E. // *Pure and Appl. Chem.* 1994. Vol. 66. P. 2527.

*В.В. Егоров, Ю.В. Синькевич*

---

29. Гордон Дж. Органическая химия растворов электролитов. М., 1979. 712 с.
30. Темникова Т.И. Курс теоретических основ органической химии. Л., 1968. 1008 с.
31. Egorov V.V., Borisenko N.D., Rakhman'ko E.M., Lushchic Ya.F., Kacharskii S.S. // Talanta. 1997. Vol. 44. P. 1735.
32. Рахманько Е.М. // Физико-химические основы применения экстракции солями высших четвертичных аммониевых оснований в анализе. Автореферат док. дис. Мн., 1994. 54 с.