

**H⁺-СЕЛЕКТИВНЫЙ ЭЛЕКТРОД ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
ЗНАЧЕНИЙ pH НИЖЕ НУЛЯ****А. В. СЕМЁНОВ¹⁾, В. В. ЕГОРОВ^{1), 2)}**¹⁾Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь²⁾Белорусский государственный университет,
пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

Рассмотрена теория функционирования H⁺-селективных электродов на основе нейтральных переносчиков аминного характера в кислой области, а также ключевые пути смещения верхнего предела обнаружения электрода в кислую область, такие как варьирование природы заместителей у атома азота в целях направленного уменьшения основности, рациональный выбор пластификатора и использование устойчивого в кислой среде ионообменника – тетраакис(3,5-бис(трифторметил)фенил)бората калия. Изучено функционирование электрода на основе оригинального ионофора N-фенил-N-[(3,4,5-трис-додецилоксифенил)метил]этанамин для определения значений pH ниже нуля. Представлена методика определения pH верхнего предела обнаружения для электродов на основе низкоосновных ионофоров, заключающаяся в применении равнопереносящих растворов смешанного электролита, что дает возможность элиминировать вклад диффузионного потенциала. Предложено использование в качестве электрода сравнения серебряной проволоки, покрытой электроосажденным хлоридом серебра, что позволяет повысить чувствительность измерений в растворах соляной кислоты. Показана возможность применения разработанного H⁺-селективного электрода для определения pH в солянокислых растворах вплоть до значения –1,5, соответствующего 4 моль/л раствору.

Ключевые слова: ионоселективный электрод; определение pH; сильноокислый раствор; ионофор; диффузионный потенциал.

Благодарность. Работа выполнена в рамках государственной программы научных исследований «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биоорхимия» (№ 2.1.01.02/2). Авторы выражают благодарность Е. Б. Окаеву за синтез веществ, использованных при выполнении экспериментальной части работы.

Образец цитирования:

Семёнов АВ, Егоров ВВ. H⁺-селективный электрод для определения значений pH ниже нуля. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2023;1:37–49. <https://doi.org/10.33581/2520-257X-2023-1-37-49>

For citation:

Siamionau AV, Egorov VV. H⁺-selective electrode for the determination of subzero pH values. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2023;1:37–49. Russian. <https://doi.org/10.33581/2520-257X-2023-1-37-49>

Авторы:

Андрей Владиславович Семёнов – младший научный сотрудник лаборатории физико-химических методов исследования.

Владимир Владимирович Егоров – доктор химических наук, профессор; главный научный сотрудник лаборатории физико-химических методов исследования¹⁾, профессор кафедры аналитической химии химического факультета²⁾.

Authors:

Andrei V. Siamionau, junior researcher at the laboratory of physico-chemical methods of investigation. ands831@gmail.com

<https://orcid.org/0000-0002-6478-0435>

Vladimir V. Egorov, doctor of science (chemistry), full professor; chief researcher at the laboratory of physico-chemical methods of investigation^a and professor at the department of analytical chemistry, faculty of chemistry^b.

egorvv@bsu.by

<https://orcid.org/0000-0001-9414-0423>

H⁺-SELECTIVE ELECTRODE FOR THE DETERMINATION OF SUBZERO pH VALUES

A. V. SIAMIONAU^a, V. V. EGOROV^{a, b}

^aResearch Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,
14 Leninhradszkaja Street, Minsk 220006, Belarus

^bBelarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

Corresponding author: A. V. Siamionau (ands831@gmail.com)

The theory of functioning in acidic region of H⁺-selective electrodes based on amine-type neutral carriers, as well as general ways to shift the upper detection limit to acidic region, such as varying the nature of nitrogen atom substituents to target lower basicity, optimal plasticiser choice and the usage of the ion exchanger that is stable in acidic solutions, namely, potassium tetrakis(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)borate are considered. The electrode based on original ionophore that is N-phenyl-N-[(3,4,5-tris-dodecyloxyphenyl)methyl]ethanamine functioning to determine subzero pH values was studied. A method to determine pH of the upper detection limit for electrodes based on ionophores with low basicity is suggested. The method is based on usage of equally transferring solutions of mixed electrolyte that eliminates diffusion potential. The usage of silver wire covered with electrodeposited silver chloride as a reference electrode that increases the measurements sensitivity in hydrochloric acid solutions is considered. It was shown that the H⁺-selective electrode elaborated is suitable for pH determination in hydrochloric acid solutions down to –1.5 that corresponds to 4 mol/L solution.

Keywords: ion-selective electrode; pH determination; strongly acidic solution; ionophore; diffusion potential.

Acknowledgements. This work was supported by the governmental programme of scientific research «Chemical processes, reagents and technologies, bioregulators and bioorganic chemistry» (project No. 2.1.01.02/2). The authors thank Ya. B. Akayeu for the synthesis of substances used for the experimental part of the present work.

Введение

Стеклянный электрод является исторически первым и наиболее распространенным электродом для определения pH. Он обладает высокой селективностью, шириной диапазона функционирования и стабильностью наклона электродной функции. Однако ряд его недостатков, таких как хрупкость, невозможность использования в кислых фторидсодержащих растворах и высокое электрическое сопротивление стекла, препятствующее миниатюризации и ограничивающее возможность биомедицинских применений, стимулировал разработку альтернативных pH-чувствительных сенсоров. Наиболее распространенным типом таких сенсоров являются электроды на основе H⁺-селективных ионофоров с пластифицированными полимерными мембранами [1–10]. Несмотря на достаточное разнообразие классов веществ, используемых в качестве ионофоров, наибольшее распространение получили соединения аминного характера, образующие прочные комплексы с ионами водорода и практически неспособные к созданию комплексов с другими катионами, что обеспечивает высокую селективность соответствующих H⁺-селективных электродов. В целом диапазон функционирования таких электродов более узкий, чем диапазон функционирования стеклянного электрода, и в значительной степени зависит от состава раствора. Однако этот недостаток компенсируется возможностью регулирования диапазона функционирования путем варьирования состава мембраны. Одной из актуальных задач в этом плане является создание сенсоров, способных определять pH в сильнокислой области [11–15]. Для определения pH в кислой области коммерчески доступны электроды на основе 4-нонадецилпиридина (H⁺-ионофора II), которые в отсутствие липофильных катионов и анионов в исследуемом растворе характеризуются диапазоном функционирования в области pH от 1 до 9 [16]. В литературе также описаны электроды на основе оксида свинца(IV) [17] (рабочий диапазон функционирования 1,5–7,5 ед. pH), флуоресцентный сенсор с диапазоном функционирования 1,4–3,6 [15], твердоконтактные электроды на основе азакраун-эфира (Кryptofix 22 DD (*Sigma-Aldrich*, США); линейный диапазон 0,1–1,0) [13], дибензилпиренамина [11] (диапазон 0,5–10,2) и H⁺-селективный электрод с поливинилхлоридной (ПВХ) мембраной, пластифицированной диоктилфталатом и содержащей тетраакис(4-хлорфенил)борат калия (КТХФБ) в качестве ионообменника и гексабутилтриамидофосфат в качестве ионофора с диапазоном функционирования 0–6 [14]. В настоящее время в литературе описан только один сенсор, способный определять значения pH ниже нуля [18], с диапазоном функционирования 0,3–5,2, поэтому разработка электродов для определения pH в сильнокислых средах представляет существенный теоретический и практический интерес.

Материалы и методы исследования

Реактивы. Все исследования проводили с ПВХ-мембранами, пластифицированными *орто*-нитрофенилоктиловым эфиром (*о*-НФОЭ). В качестве ионофора H^+ -селективных электродов использовали *N*-бензил-*N*-[(3,4,5-*трис*-додецилоксифенил)метил]этанамин (H^+ -С-1) и *N*-фенил-*N*-[(3,4,5-*трис*-додецилоксифенил)метил]этанамин (H^+ -С-2), синтезированные и очищенные на кафедре аналитической химии БГУ, в качестве ионообменников применяли КТХФБ и тетракис(3,5-бис(трифторметил)фенил)борат калия (КТФФБ) ($\geq 99,0\%$; *Fluka*, США). Содержание основного вещества в образце ионофора, определенное методом потенциометрического титрования растворов амина в тетрагидрофуране (ТГФ) раствором хлорной кислоты в смеси ледяной уксусной кислоты и уксусного ангидрида, составляло не менее 99%. В качестве растворителя использовали свежеперегранный ТГФ марки «ч. д. а.» (НП ООО «Реахим», Беларусь).

Для приготовления водных растворов с регулируемыми значениями рН и различными составами солевого фона использовали неорганические соли (хлориды, бромиды, нитраты, перхлораты щелочных металлов, сульфат натрия), соляную, бромную, азотную, хлорную, борную, уксусную и *орто*-фосфорную кислоты (все неорганические соли и кислоты имели квалификацию не ниже «ч. д. а.»), а также стандартные буферные растворы 2-го класса точности и фиксаналы соляной кислоты и гидроксидов натрия и калия (НТПК «Анализ Х», Беларусь).

Изготовление ионоселективных электродов. Мембраны, приготовленные по обычной методике [19] и содержащие 33 мас. % ПВХ в качестве связующего, электроактивные вещества (ионофор, ионообменник (в количестве $\frac{1}{2}$ или $\frac{1}{3}$ от химического количества ионофора)), а также пластификатор *о*-НФОЭ (до 100%), приклеивали к торцу полиметилметакрилатного корпуса клеевой композицией (раствор ПВХ в ТГФ в соотношении 1 : 10).

Непосредственно перед измерениями заполняли корпус электрода внутренним раствором сравнения – натрий-фосфатным буфером с рН 6,86 на фоне 0,1 моль/л раствора NaCl.

Приготовление растворов. Для проведения измерений в сильнокислой области в целях элиминирования диффузионного потенциала готовили серии равнопереносящих растворов смешанного электролита, состоящего из кислоты и ее натриевой соли при молярном соотношении кислоты и соли, равном 1 : 11,2; 1 : 10,0; 1 : 14,2 и 1 : 17,3 для хлорида, бромида, нитрата и перхлората соответственно. Максимальная концентрация соли составила 4 моль/л для NaCl, 5 моль/л для NaBr, 5 моль/л для $NaNO_3$, 2,26 моль/л для $NaClO_4$. Также были приготовлены равнопереносящие смеси соляной кислоты и хлорида лития в соотношении 1 : 7,62 (максимальная концентрация LiCl составила 7,62 моль/л) и серия растворов соляной кислоты и хлорида калия.

Выполнение потенциометрических измерений. Значения потенциала регистрировали с помощью восьмиканального рН-метра – иономера «Экотест-120» (ООО НПП «Эжоникс», Россия). В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод ЭВЛ-1М3.1 (ОАО «Гомельский завод измерительных приборов», Беларусь), заполненный 3,5 моль/л раствором KCl. При проведении измерений в растворах перхлората, во избежание образования осадка $KClO_4$ в капилляре электрода сравнения, электрод заполняли равнопереносящей смесью, содержащей 0,341 моль/л раствора NaCl и 0,318 моль/л раствора Na_2SO_4 . Определение точных значений рН растворов выполняли с помощью стеклянного H^+ -селективного электрода ЭСЛ-43-01 (ОАО «Гомельский завод измерительных приборов»), предварительно откалиброванного по тетраоксалатному (рН 1,65), фосфатному (рН 6,86) и боратному (рН 9,18) буферным растворам и 0,1 моль/л раствору соляной кислоты.

Коэффициенты активности ионов водорода и хлорид-анионов взяли из работы [20]. При расчете коэффициентов активности для концентраций, не приведенных в литературе, строили полиномиальную зависимость коэффициентов активности ионов от концентрации и находили необходимые значения методом интерполяции. Все измерения проводили при постоянном перемешивании и температуре (293 ± 2) К.

Теоретические основы

Согласно уравнению Нернста потенциал H^+ -селективного электрода является линейной функцией рН при условии, что концентрация ионов водорода в фазе мембраны остается постоянной:

$$E = E^0 + \theta \lg \frac{\alpha(H^+)}{[H^+]}, \quad (1)$$

где E – значение измеряемой электродвижущей силы (ЭДС); E^0 – стандартный потенциал; θ – коэффициент наклона прямой $E - \alpha(H^+)$, теоретическое значение которого составляет 59,1 мВ при 25 °С; $\alpha(H^+)$ и $[H^+]$ – активность и концентрация ионов водорода (здесь и далее горизонтальной чертой сверху обозначена принадлежность соответствующей величины к фазе мембраны).

Ионы водорода участвуют в протолитическом равновесии между протонированной и молекулярной формами амина. Отсюда следует, что постоянство концентрации ионов водорода в фазе мембраны соблюдается при условии, что отношение концентраций протонированной и молекулярной форм амина в мембранной фазе является постоянным:

$$\overline{[H^+]} = K_a \frac{\overline{[AmH^+]}}{\overline{[Am]}}, \quad (2)$$

где K_a – константа диссоциации протонированной формы амина.

Согласно теории функционирования H^+ -селективных электродов на основе нейтральных переносчиков аминного характера [21–23] главной причиной отклонения электродной функции от теоретической нернстовской зависимости в кислых средах является смещение протолитического равновесия в мембранной фазе, обусловленное экстракцией кислоты из водного раствора молекулярной формой амина в соответствии с уравнением



В результате концентрация молекулярной формы амина в мембране уменьшается и появляется ионный ассоциат $\overline{AmH^+ \dots X^-}$, способный частично диссоциировать на ионы, что приводит к возрастанию концентрации протонированной формы амина. В конечном итоге согласно уравнениям (2) и (3) содержание ионов водорода в мембране увеличивается как за счет возрастания концентрации протонированной формы $\overline{AmH^+}$, так и за счет уменьшения концентрации молекулярной формы \overline{Am} . Протеканию экстракционного процесса, описываемого уравнением (3), способствует увеличение кислотности водного раствора, а также рост концентрации и липофильности аниона X^- . Если экстракция происходит достаточно интенсивно, то совокупное действие этих двух факторов приводит к тому, что концентрация ионов водорода в мембране начинает изменяться быстрее, чем в водном растворе. При этом зависимость потенциала от pH проходит через максимум и функция меняет знак. Положение максимума на кривой $E - pH$ соответствует верхнему пределу обнаружения H^+ -селективного электрода ($pH_{ВПО}$) и описывается уравнением (4) [22]:

$$pH_{ВПО} = pK_a + \lg \left(a_X K_{H,X} k_{as}(\overline{AmH^+ \dots X^-}) \sqrt{1 + \frac{k_{as}(\overline{AmH^+ \dots R^-}) \overline{C_{Am}^{tot}}}{k_{as}(\overline{AmH^+ \dots X^-}) \overline{C_R^{tot}}}} \right), \quad (4)$$

где $\overline{C_{Am}^{tot}}$, $\overline{C_R^{tot}}$ – общие концентрации амина и ионообменника в мембране соответственно; $k_{as}(\overline{AmH^+ \dots X^-})$ и $k_{as}(\overline{AmH^+ \dots R^-})$ – константы ионной ассоциации соответствующих ионных ассоциатов; $K_{H,X}$ – гипотетическая константа экстракции кислоты в отсутствие амина и при условии полной диссоциации кислоты в мембране, описываемая уравнением

$$K_{H,X} = \frac{\overline{C_H} \overline{C_X}}{a_H a_X} = f(\Delta G_{solv}^0, \Delta G_{hydr}^0). \quad (5)$$

Уравнение (4) может быть записано в следующем, более удобном для анализа, виде:

$$pH_{ВПО} = pK_a + \lg K_{H,X} + \lg \left[a_X \sqrt{k_{as}^2(\overline{AmH^+ \dots X^-}) + k_{as}(\overline{AmH^+ \dots X^-}) \cdot k_{as}(\overline{AmH^+ \dots R^-}) \frac{\overline{C_{Am}^{tot}}}{\overline{C_R^{tot}}}} \right]. \quad (6)$$

Как следует из уравнения (6), влияние состава мембраны на предел обнаружения H^+ -селективных электродов в кислой области определяется следующими факторами: значениями pK_a , $K_{H,X}$ и константами ассоциации протонированной формы амина с анионами ионообменника R^- и фонового электролита X^- , а также отношением концентраций амина и ионообменника в мембране. Очевидно, что уменьшение всех перечисленных величин способствует смещению предела обнаружения в область низких значений pH. При этом возможности манипулирования последним фактором весьма ограничены, поскольку при соотношении $\frac{\overline{C_{Am}^{tot}}}{\overline{C_R^{tot}}} < 1$ катастрофически снижается селективность электрода. Все остальные факторы так или иначе зависят от природы пластификатора, выбор которого играет очень существенную роль.

Рассмотрим этот вопрос подробнее. Влияние природы пластификатора на величину pK_a определяется разностью энергий сольватации продуктов диссоциации (иона водорода и молекулярной формы амина) и исходного соединения (протонированной формы амина):

$$\Delta pK_a = \frac{\left[\Delta G_{\text{solv}}^0(\text{H}^+) + \Delta G_{\text{solv}}^0(\text{Am}) - \Delta G_{\text{solv}}^0(\text{AmH}^+) \right]}{2,303RT}.$$

Влияние природы растворителя на величину константы экстракции недиссоциированной кислоты напрямую зависит от энергий сольватации иона водорода и соответствующего аниона:

$$\Delta \lg K_{\text{H,X}} = - \frac{\left[\Delta G_{\text{solv}}^0(\text{H}^+) + \Delta G_{\text{solv}}^0(\text{X}^-) \right]}{2,303RT}.$$

При этом энергия сольватации ионов водорода в рассмотренных процессах взаимно компенсируется и суммарный эффект изменения pK_a и $\lg K_{\text{H,X}}$ описывается уравнением

$$\Delta pK_a + \Delta \lg K_{\text{H,X}} = \frac{\left[\Delta G_{\text{solv}}^0(\text{Am}) - \Delta G_{\text{solv}}^0(\text{AmH}^+) - \Delta G_{\text{solv}}^0(\text{X}^-) \right]}{2,303RT}.$$

Очевидно, что суммарная энергия сольватации ионных форм AmH^+ и X^- должна превышать по модулю энергию сольватации молекулярной формы Am . Поскольку же энергии сольватации имеют отрицательные значения, то увеличение сольватирующей способности растворителя должно сопровождаться увеличением суммы pK_a и $\lg K_{\text{H,X}}$. Поэтому при использовании растворителей с низкой сольватирующей способностью суммарное изменение pK_a и $\lg K_{\text{H,X}}$ должно способствовать расширению диапазона функционирования H^+ -селективных электродов в область низких значений pH.

Что касается влияния природы растворителя на величины констант ассоциации, то оно определяется разностью энергий сольватации ионного ассоциата и исходных ионов, а также изменением энергии электростатического притяжения, которая является функцией диэлектрической проницаемости растворителя ϵ и параметра ближайшего подхода между ионами α :

$$\Delta \lg k_{\text{as}}(\text{AmH}^+ \dots \text{X}^-) = - \frac{\left[\Delta G_{\text{solv}}^0(\text{AmH}^+ \dots \text{X}^-) - \Delta G_{\text{solv}}^0(\text{AmH}^+) - \Delta G_{\text{solv}}^0(\text{X}^-) \right]}{2,303RT} + f(\epsilon, \alpha_{\text{AmH}^+, \text{X}^-}),$$

$$\Delta \lg k_{\text{as}}(\text{AmH}^+ \dots \text{R}^-) = - \frac{\left[\Delta G_{\text{solv}}^0(\text{AmH}^+ \dots \text{R}^-) - \Delta G_{\text{solv}}^0(\text{AmH}^+) - \Delta G_{\text{solv}}^0(\text{R}^-) \right]}{2,303RT} + f(\epsilon, \alpha_{\text{AmH}^+, \text{R}^-}).$$

Поскольку энергии сольватации катиона и аниона и образованного ими ионного ассоциата в значительной степени компенсируются, константы ассоциации в гораздо большей степени зависят от диэлектрической проницаемости среды, чем от сольватирующей способности растворителя. Увеличение диэлектрической проницаемости, согласно теории Фуосса [24; 25], ведет к экспоненциальному снижению констант ионной ассоциации.

Таким образом, расширению диапазона функционирования H^+ -селективных электродов в кислую область должно содействовать использование пластификаторов, сочетающих низкую сольватирующую способность с высокой диэлектрической проницаемостью. Из коммерчески доступных веществ, обладающих сформулированными свойствами, наибольшее распространение получил *o*-НФОЭ.

Что касается ионообменника, то одним из критериев при его выборе, согласно уравнению (6), является низкая способность к ионной ассоциации. Такими свойствами обладают объемные, стерически затрудненные ионы, неспособные к специфическим взаимодействиям с ионами противоположного знака заряда. Из коммерчески доступных веществ этим требованиям удовлетворяют производные тетрафенилбората. Известно, в частности, что использование КТХФБ вместо трис(октилокси)бензолсульфокислоты в качестве ионообменника позволяет существенно расширить pH-диапазон функционирования электродов на основе ионофоров аминного характера как в кислой области, так и в щелочной [16; 21; 23]. Другим важнейшим критерием является химическая стабильность в кислых средах, обуславливающая время жизни электрода. В этом отношении для разработки H^+ -селективных электродов, способных функционировать в области низких значений pH, наиболее предпочтительным является КТФФБ, проявляющий по сравнению с КТХФБ и тем более по сравнению с тетрафенилборатом значительно большую химическую устойчивость к кислотам [26; 27].

Однако наиболее эффективным путем управления верхним пределом функционирования рассматриваемых H^+ -селективных электродов является выбор природы амина, позволяющего изменять значения pK_a в широких пределах [28]. При этом важно, чтобы используемые амины были неспособны к специфическим взаимодействиям с анионами X^- , например по механизму образования водородных связей, что приводило бы к увеличению констант ионной ассоциации. Из веществ сравнительно простого строения этим требованиям в наибольшей степени отвечают третичные амины, содержащие алкильные, фенильные и (или) бензильные заместители в различных сочетаниях у атома азота, основность которых может дополнительно регулироваться путем введения электроотрицательных или электроположительных групп в бензольное ядро.

Ранее в работе [29] было показано, что H^+ -селективный электрод с ПВХ-мембраной, пластифицированной *o*-НФОЭ и содержащей *N*-бензил-*N*-[(3,4,5-трис-додецилоксифенил)метил]этанамин в качестве ионофора, сохраняет работоспособность на фоне 0,1 моль/л хлорид-иона вплоть до pH 1,9, что на 2,3 ед. pH ниже, чем работоспособность наиболее распространенного и коммерчески доступного электрода на основе трис-додециламина. Цель настоящей работы – уменьшить основность используемого ионофора за счет замены бензильного заместителя фенильным, что согласно известным закономерностям теории влияния заместителей на основность третичных аминов [28; 30] должно было привести к изменению значения pK_a и, соответственно, $pH_{ВПО}$ примерно на 4,5 ед.

Результаты и их обсуждение

Зависимость потенциала электрода от природы ионофора и состава раствора. На рис. 1 представлены зависимости потенциала H^+ -селективных электродов на основе исследованных ионофоров (ионообменником является КТХФБ) от логарифма произведения активностей протона и фонового аниона в равнопереносящих растворах смешанных электролитов NaX – HX при различных абсолютных концентрациях, но при фиксированном соотношении концентраций протона и фонового аниона. Видно, что для электрода на основе ионофора H^+ -С-2 положение максимума, характеризующее верхний предел функционирования электрода в равнопереносящих смесях, сильно зависит от гидрофильности аниона, закономерно смещаясь от перхлората к бромиду в сторону более высоких концентраций. При этом, как и ожидалось, очень сильное влияние на значение верхнего предела функционирования оказывает природа ионофора: даже в присутствии перхлората (наиболее гидрофобного из исследуемых анионов) электрод на основе ионофора H^+ -С-2 сохраняет работоспособность в области более высоких концентраций по сравнению с работоспособностью электрода на основе ионофора H^+ -С-1 в присутствии гораздо более гидрофильного хлорида.

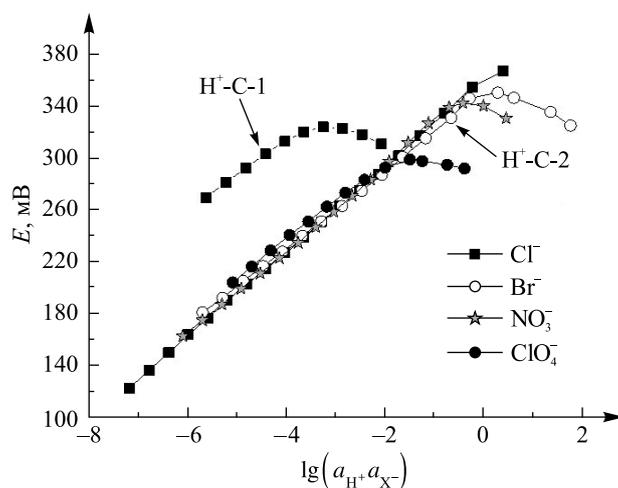


Рис. 1. Зависимость потенциала H^+ -селективных электродов на основе ионофоров H^+ -С-1 (электрод сравнения – хлоридсеребряный электрод (3,5 моль/л KCl)) и H^+ -С-2 (электрод сравнения – хлоридсеребряный электрод (NaCl – Na₂SO₄)) от состава раствора. Ионообменник – КТХФБ

Fig. 1. The potential dependence of H^+ -selective electrodes based on ionophores H^+ -S-1 (reference electrode – silver chloride (3.5 mol/L KCl)) and H^+ -S-2 (reference electrode – silver chloride (NaCl – Na₂SO₄)) over solution composition. The ion exchanger is potassium tetrakis(4-chlorophenyl)borate

С практической точки зрения наибольший интерес представляет определение рН верхнего предела обнаружения электродов ($pH_{ВПО}$) на фоне наиболее распространенных ионов, прежде всего хлорида. Однако хлорид-ион является очень гидрофильным и в равнопереносящей смеси $HCl - NaCl$ $pH_{ВПО}$ для H^+ -селективных электродов на основе ионофора H^+ -С-2, в отличие от более основного ионофора H^+ -С-1, не достигается даже в растворе максимально возможной концентрации.

Исследование работоспособности H^+ -селективных электродов в сильноокислой среде. На рис. 2 представлена зависимость потенциала электрода на основе композиции ионофора H^+ -С-2 и ионообменника КТФФБ от логарифма произведения активностей ионов перхлората и водорода в равнопереносящем растворе, содержащем $NaClO_4$ и $HClO_4$. В качестве электролита внутреннего раствора электрода сравнения использовали равнопереносящую смесь $NaCl - Na_2SO_4$.

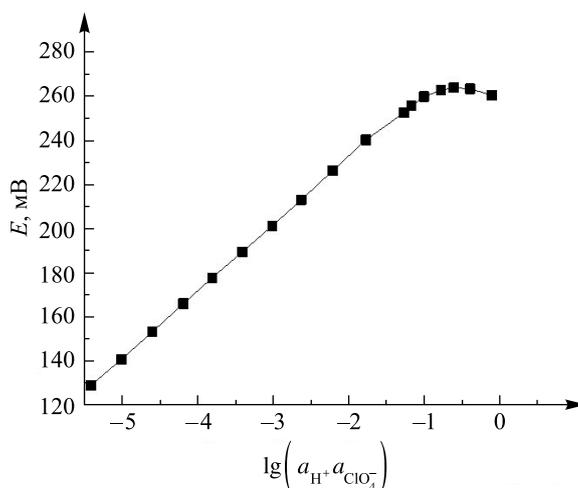


Рис. 2. Зависимость потенциала H^+ -селективных электродов на основе композиции ионофора H^+ -С-2 и ионообменника КТФФБ от логарифма произведения активностей ионов перхлората и водорода в равнопереносящей смеси

Fig. 2. The potential dependence of H^+ -selective electrodes based on ionophore H^+ -S-2 and potassium tetrakis(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)borate composition over logarithm of perchlorate and hydrogen ions activities multiple in equally transferring mixture

Из рис. 2 видно, что положение максимума на кривой соответствует значению логарифма произведения активностей ионов водорода и перхлората, равному $-0,9$, в то время как при использовании КТХФБ в качестве ионообменника (см. рис. 1) максимальное значение потенциала достигается при значительно меньшей концентрации равнопереносящего раствора (логарифм произведения активностей равен примерно $-1,5$). Наблюдаемое различие может быть связано с недостаточной устойчивостью КТХФБ в кислой среде [26]. Поэтому для дальнейших исследований в сильноокислой области в качестве ионообменника применяли КТФФБ, отличающийся большей устойчивостью в кислых средах [27].

Для проведения аналогичного эксперимента в растворах хлорида использовали равнопереносящую смесь $LiCl - HCl$. Благодаря лучшей растворимости хлорида лития по сравнению с растворимостью хлорида натрия удалось охватить область значительно более высоких концентраций. Составы использованных растворов приведены в таблице. На рис. 3 представлен график соответствующей зависимости.

Из рис. 3 видно, что положение максимума на кривой, определенное как точка пересечения линейно-экстраполированных участков правой и левой ветвей, соответствует значению логарифма произведения активностей ионов водорода и хлорида, равному $0,9$, что свидетельствует о возможности использования электрода в отрицательной области значений рН.

Для определения возможностей применения электрода непосредственно в растворах соляной кислоты выполняли два эксперимента.

В первом случае измеряли ЭДС в растворе соляной кислоты с хлоридсеребряным электродом сравнения, заполненным $3,5$ моль/л раствором KCl . На рис. 4 приведены значения ЭДС, экспериментально измеренные и скорректированные с учетом диффузионного потенциала, рассчитанного по формуле Гендерсона [31].

Составы смешанных растворов, использованных для изучения зависимости потенциала электрода от концентрации равнопереносящего электролита LiCl – HCl

Compositions of mixed solutions, used to study the dependence of the electrode potential on the concentration of the equally transferring electrolyte LiCl – HCl

$C(\text{LiCl})$	$C(\text{HCl})$	$\lg(a_{\text{Li}^+}a_{\text{Cl}^-})$
7,62	1,0	-2,70
5,08	$6,67 \cdot 10^{-1}$	-1,58
3,81	$5,0 \cdot 10^{-1}$	-0,88
2,38	$3,13 \cdot 10^{-1}$	0
1,49	$1,95 \cdot 10^{-1}$	0,62
0,930	$1,22 \cdot 10^{-1}$	1,11
0,581	$7,63 \cdot 10^{-2}$	1,54
0,363	$4,77 \cdot 10^{-2}$	1,95
0,227	$2,98 \cdot 10^{-2}$	2,36
0,142	$1,86 \cdot 10^{-2}$	2,76
$8,87 \cdot 10^{-2}$	$1,16 \cdot 10^{-2}$	3,20
$5,54 \cdot 10^{-2}$	$7,28 \cdot 10^{-3}$	3,56
$3,47 \cdot 10^{-2}$	$4,55 \cdot 10^{-3}$	3,93

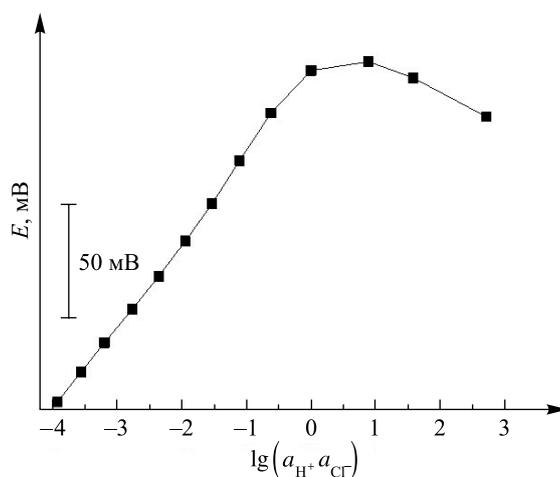


Рис. 3. Зависимость потенциала H^+ -селективных электродов на основе композиции ионофора H^+ -С-2 и КТФФБ от логарифма произведения активностей ионов водорода и хлорида в равнопереносящей смеси, содержащей соляную кислоту и хлорид лития
 Fig. 3. The potential dependence of H^+ -selective electrodes based on ionophore H^+ -S-2 and potassium tetrakis(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)borate composition over logarithm of chloride and hydrogen ions activities multiple in equally transferring mixture, containing hydrochloric acid and lithium chloride

Видно, что максимум на кривой зависимости экспериментальных значений ЭДС от концентрации соляной кислоты (см. рис. 4, кривая 1) соответствует значению логарифма произведения активностей ионов водорода и хлорида, равному примерно 0,5, что существенно меньше значения логарифма произведения активностей ионов водорода и хлорида в равнопереносящей смеси соляной кислоты и хлорида лития. Отмеченное несоответствие может быть объяснено возникновением диффузионного потенциала на границе электрода сравнения и исследуемого раствора. В концентрированных растворах соляной кислоты величина диффузионного потенциала достигает нескольких десятков милливольт [31] и вносит отрицательный вклад в экспериментально измеряемое значение ЭДС. Поэтому в случае с кон-

центрированными растворами соляной кислоты уменьшение наклона зависимости ЭДС от логарифма произведения активностей начинается раньше, чем в случае с равнопереносящей смесью (см. рис. 3), и значение максимума смещено в сторону меньших концентраций. Учет диффузионного потенциала по формуле Гендерсона позволяет получить скорректированные значения ЭДС (см. рис. 4, кривая 2), положение максимума на кривой которой согласуется с полученным максимумом для равнопереносящей смеси. Однако подобная корректировка не может быть осуществлена при исследовании раствора неизвестного состава. Поэтому представляет интерес осуществление эксперимента в таких условиях, когда диффузионный потенциал элиминирован. Для этого использовали гальваническую цепь без переноса с двумя индикаторными электродами – с исследуемым H^+ -селективным электродом и с электродом второго рода, представляющим собой серебряную проволоку, покрытую электроосажденным осадком $AgCl$. На рис. 5 представлены зависимости экспериментально определяемой ЭДС от активности хлорид-иона в растворах хлорида калия и соляной кислоты для ячейки, составленной из исследуемого электрода ($Ag/AgCl$) и хлоридсеребряного электрода сравнения, заполненного 3,5 моль/л раствором KCl .

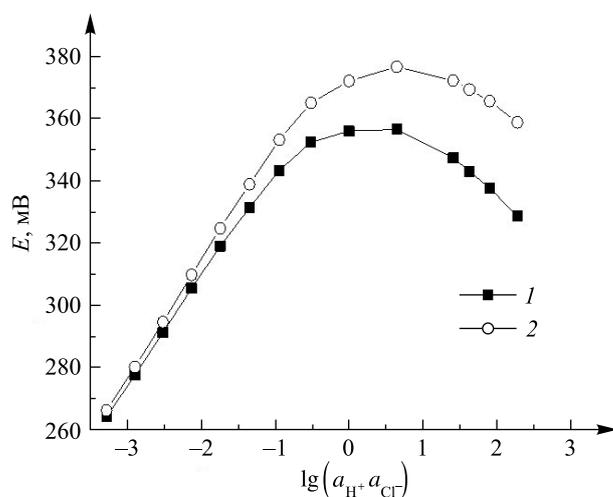


Рис. 4. Зависимость потенциала H^+ -селективных электродов на основе композиции ионофора H^+ -С-2 и КТФФБ в растворах соляной кислоты от логарифма произведения активностей ионов водорода и хлорида (электрод сравнения – хлоридсеребряный электрод (3,5 моль/л KCl)): 1 – экспериментальные значения ЭДС; 2 – скорректированные значения ЭДС с учетом диффузионного потенциала

Fig. 4. The potential dependence of H^+ -selective electrodes based on H^+ -S-2 and potassium tetrakis(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)borate composition over logarithm of chloride and hydrogen ions activities multiple in hydrochloric acid solutions (reference electrode – silver chloride (3,5 mol/L KCl)): 1 – experimental electromotive force values; 2 – adjusted electromotive force values taking into account the diffusion potential

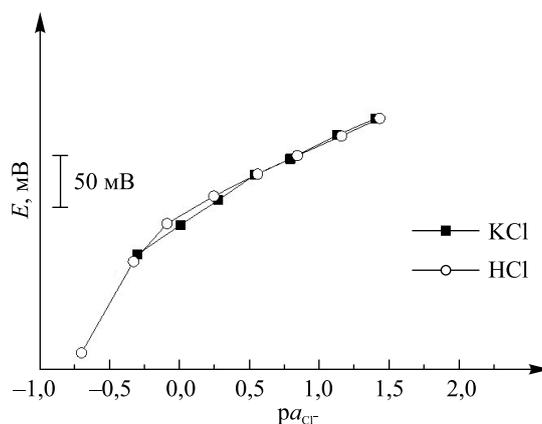


Рис. 5. Электродная функция для проволоки $Ag/AgCl$ в растворах KCl и HCl

Fig. 5. The electrode function for $Ag/AgCl$ wire in KCl and HCl solutions

Из рис. 5 видно, что электродные функции исследуемого электрода в области умеренных концентраций хлорида калия и соляной кислоты практически совпадают и имеют наклон, близкий к теоретическому. В то же время при значениях $ra_{\text{Cl}^-} < 0,5$ наблюдается увеличение наклона электродной функции, что может быть обусловлено, во-первых, влиянием образования хлоридных комплексов серебра на отклик электрода, а во-вторых, сильным изменением диффузионного потенциала в концентрированных растворах соляной кислоты. В любом случае наличие выраженной электродной функции исследуемого электрода в концентрированных растворах хлорид-иона с нернстовским или даже супернернстовским наклоном открывает возможность существенного увеличения чувствительности измерений при использовании его в качестве электрода сравнения. При этом влияние диффузионного потенциала на экспериментально измеряемые значения ЭДС полностью исключается.

На рис. 6 сопоставлены зависимости экспериментально определяемых значений ЭДС от концентрации соляной кислоты для гальванических ячеек с переносом и без переноса.

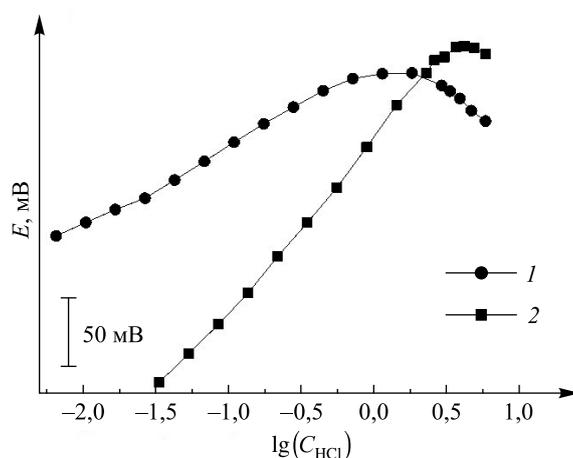


Рис. 6. Экспериментальные значения ЭДС для ячеек, состоящих из исследуемого электрода на основе композиции ионофора $\text{H}^+\text{-S-2}$ и КТФФБ и обычного хлоридсеребряного электрода сравнения, заполненного 3,5 моль/л раствором KCl, в растворах соляной кислоты (1); из исследуемого электрода на основе композиции ионофора $\text{H}^+\text{-S-2}$ и КТФФБ и проволоки Ag/AgCl в растворах соляной кислоты (2)

Fig. 6. The experimental electromotive force values for cells, containing the electrode studied based on $\text{H}^+\text{-S-2}$ and potassium tetrakis(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)borate composition and ordinary silver chloride reference electrode filled with 3.5 mol/L KCl solution in hydrochloric acid solutions (1); the electrode studied based on $\text{H}^+\text{-S-2}$ and potassium tetrakis(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)borate composition and Ag/AgCl wire in hydrochloric acid (2)

Как видно из рис. 6, замена традиционного электрода сравнения серебряной проволокой, покрытой электроосажденным слоем хлорида серебра, позволяет значительно увеличить наклон экспериментально получаемой зависимости ЭДС от логарифма концентрации кислоты, т. е. повысить чувствительность измерений, а также сместить верхний предел обнаружения в сторону больших концентраций соляной кислоты. В случае использования обычного хлоридсеребряного электрода сравнения, заполненного 3,5 моль/л раствором KCl, верхний предел обнаружения соответствует примерно 2 моль/л раствору соляной кислоты ($\text{pH} \approx -0,6$), в случае применения проволоки Ag/AgCl – 4 моль/л HCl ($\text{pH} \approx -1,5$) [20].

Заключение

Разработан электрод на основе оригинального ионофора N-фенил-N-[(3,4,5-трис-додecilоксифенил)метил]этанамин, сохраняющий работоспособность в сильноокислых средах. Предложена оригинальная методика оценки верхнего предела функционирования электрода, основанная на использовании равнопереносящих растворов смешанного электролита, что позволяет элиминировать вклад диффузионного потенциала, искажающего электродную функцию. Установлено, что при выполнении измерений в сильноокислых средах диффузионный потенциал, возникающий на границе исследуемого раствора и электрода сравнения, приводит к уменьшению наклона экспериментально определяемой зависимости ЭДС от pH, снижая верхний предел функционирования исследуемого H^+ -селективного электрода. Показано, что если заменить классический электрод сравнения с солевым мостом на серебряную проволоку,

покрытую электроосажденным слоем хлорида серебра, то это позволяет существенно повысить наклон зависимости ЭДС от концентрации анализируемого раствора. При этом значение $pH_{ВПО}$ в растворах соляной кислоты достигает $-1,5$, что соответствует 4 моль/л раствору соляной кислоты. Это представляет непосредственный практический интерес, в частности, для контроля pH в процессах синтеза композитных материалов в концентрированных (1 моль/л и выше) растворах соляной кислоты [32], в процессах электроосаждения металлов в сернокислых растворах, а также для изучения процессов травления в кислых фторидсодержащих растворах и др.

Библиографические ссылки

- Schulthess P, Shijo Y, Pham H, Pretsch VE, Ammann D, Simon W. A hydrogen ion-selective liquid-membrane electrode based on tri-*n*-dodecylamine as neutral carrier. *Analytica Chimica Acta*. 1981;131:111–116. DOI: 10.1016/S0003-2670(01)93540-8.
- Boswell PG, Szijjártó C, Jurisch M, Gladysz JA, Rábai J, Bühlmann P. Fluorophilic ionophores for potentiometric pH determinations with fluorous membranes of exceptional selectivity. *Analytical Chemistry*. 2008;80(6):2084–2090. DOI: 10.1021/ac702161c.
- Chen X, Mousavi MPS, Bühlmann P. Fluorous-phase ion-selective pH electrodes: electrode body and ionophore optimization for measurements in the physiological pH range. *ACS Omega*. 2020;5(23):13621–13629. DOI: 10.1021/acsomega.0c00582.
- Chao P, Ammann D, Oesch U, Simon W, Lang F. Extra- and intracellular hydrogen ion-selective microelectrode based on neutral carriers with extended pH response range in acid media. *Pflügers Archiv*. 1988;411(2):216–219. DOI: 10.1007/BF00582318.
- Cosofret VV, Nahir TM, Lindner E, Buck RP. New neutral-carrier based H^+ selective membrane electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1992;327(1–2):137–146. DOI: 10.1016/0022-0728(92)80142-Q.
- Yuan R, Chai YQ, Yu RQ. Poly(vinyl chloride) matrix membrane pH electrode based on 4,4'-bis[*N,N*-dialkylamino)methyl]azobenzene with a wide linear pH response range. *Analyst*. 1992;117(12):1891–1893. DOI: 10.1039/AN9921701891.
- Chojnacki J, Biernat JF. Application of azoles as neutral carriers in liquid membrane ion-selective pH electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. 1990;277(1–2):159–164. DOI: 10.1016/0022-0728(90)85098-P.
- Egorov VV, Sin'kevich YV. pH-ISEs with an expanded measuring range based on calix[4]arenes: specific features of the behavior and description of the electrode response. *Talanta*. 1999;48(1):23–38. DOI: 10.1016/S0039-9140(98)00207-0.
- Liu XJ, Peng B, Fang L, Qin Y. Potentiometric liquid membrane pH sensors based on calix[4]-aza-crowns. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2007;125(2):656–663. DOI: 10.1016/j.snb.2007.03.016.
- Egorov BB, Лущик ЯФ, Овсянникова ТА, Куликович ОГ, Остапович ИВ. Пленочные OH^- -селективные электроды на основе каликс[4]аренов. *Журнал аналитической химии*. 1997;52(3):292–296.
- Han WS, Chung KC, Kim MH, Ko HB, Lee YH, Hong TK. A hydrogen ion-selective poly(aniline) solid contact electrode based on dibenzylpyrenemethylamine ionophore for highly acidic solutions. *Analytical Sciences*. 2004;20(10):1419–1422. DOI: 10.2116/analsci.20.1419.
- Arvand M, Ansari R, Heydari L. The behavior of polyaniline-coated PVC membrane based on 7,16-didecyl-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane for pH measurements in highly acidic media. *Journal of Analytical Chemistry*. 2014;69(9):875–882. DOI: 10.1134/S1061934814090020.
- Arvand M, Ghaiuri K. Batch and flow measurement of hydrogen ions in highly acidic media using 2-(4-methoxy phenyl) 6-(4-nitrophenyl)-4-phenyl-1,3-diazabicyclo [3.1.0]hex-3-ene as an H^+ -selective ionophore. *Talanta*. 2009;79(3):863–870. DOI: 10.1016/j.talanta.2009.05.015.
- Lutov VM, Mikhelson KN. A new pH sensor with a PVC membrane: analytical evaluation and mechanistic aspects. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 1994;19(1–3):400–403. DOI: 10.1016/0925-4005(93)01010-2.
- Ma QJ, Li HP, Yang F, Zhang J, Wu XF, Bai Y, et al. A fluorescent sensor for low pH values based on a covalently immobilized rhodamine – naphthalimide conjugate. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2012;166–167:68–74. DOI: 10.1016/j.snb.2011.12.025.
- Fluka Catalogue. *Selectophore. Ionophores. Membranes. Mini-ISE*. Buchs: Fluka Chemie AG; 1996. p. 62.
- Lima AC, Jesus AA, Tenan MA, de Souza Silva AF, Oliveira AF. Evaluation of a high sensitivity PbO_2 pH-sensor. *Talanta*. 2005;66(1):225–228. DOI: 10.1016/j.talanta.2004.11.027.
- Fouskaki MM, Gimisis T, Chaniotakis NA. Picolinamide residue-based hydrogen-selective ISEs for the potentiometric measurement of subzero pH values. *Electroanalysis*. 2002;14(9):593–598. DOI: 10.1002/1521-4109(200205)14:9<593::AID-ELAN593>3.0.CO;2-8.
- Никольский БП. Теория стеклянного электрода. *Журнал физической химии*. 1937;10(1–3):495–503.
- Sella C, Bauer D. Determination of the hydrogen ion and chloride ion activities in hydrochloric acid. *Hydrometallurgy*. 1990;23(2–3):353–364. DOI: 10.1016/0304-386X(90)90016-U.
- Egorov VV, Lushchik YaF. H^+ -selective electrodes based on neutral carriers: specific features in behaviour and quantitative description of the electrode response. *Talanta*. 1990;37(5):461–469. DOI: 10.1016/0039-9140(90)80071-M.
- Egorov BB, Лущик ЯФ, Синькевич ЮВ. Ион-селективный электрод по ионам H^+ на основе нейтральных переносчиков аминного характера: простое количественное описание пределов функционирования. *Электрохимия*. 1998;34(12):1476–1484.
- Bakker E, Xu A, Pretsch E. Optimum composition of neutral carrier based pH electrodes. *Analytica Chimica Acta*. 1994;295(3):253–262. DOI: 10.1016/0003-2670(94)80230-0.
- Гордон Дж. *Органическая химия растворов электролитов*. Белецкая ИП, редактор; Гольдфельд МГ, Соловьянов АА, переводчики. Москва: Мир; 1979. 712 с.
- Kraus CA. The ion-pair concept, its evolution and some applications. *Journal of Physical Chemistry*. 1956;60(2):129–141. DOI: 10.1021/j150536a001.
- Nahabedian KV, Kuivila HG. Electrophilic displacement reactions. XII. Substituent effects in the protodeboronation of areneboronic acids. *Journal of the American Chemical Society*. 1961;83(9):2167–2174. DOI: 10.1021/ja01470a030.
- Nishida H, Takada N, Yoshimura M, Sonoda T, Kobayashi H. Tetrakis(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)borate. Highly lipophilic stable anionic agent for solvent-extraction of cations. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 1984;57(9):2600–2604. DOI: 10.1246/bcsj.57.2600.

28. Juranić I. Simple method for the estimation of pK_a of amines. *Croatica Chemica Acta*. 2014;87(4):343–347. DOI: 10.5562/cca2462.
29. Егоров ВВ, Семенов АВ, Окаев ЕБ. H^+ -селективные электроды на основе ионофоров аминного характера: теория функционирования и априорная оценка пределов обнаружения. *Свиридовские чтения*. 2021;17:98–118.
30. Tehan BG, Lloyd EJ, Wong MG, Pitt WR, Gancia E, Manallack DT. Estimation of pK_a using semiempirical molecular orbital methods. Part 2. Application to amines, anilines and various nitrogen containing heterocyclic compounds. *Quantitative Structure-Activity Relationships*. 2002;21(5):473–485. DOI: 10.1002/1521-3838(200211)21:5<473::AID-QSAR473>3.0.CO;2-D.
31. Морф В. *Принципы работы ионоселективных электродов и мембранный транспорт*. Жуков АФ, переводчик. Москва: Мир; 1985. 280 с.
32. Huo Q, Margolese DI, Ciesla U, Feng P, Gier TE, Sieger P, et al. Generalized synthesis of periodic surfactant/inorganic composite materials. *Nature*. 1994;368:317–321. DOI: 10.1038/368317a0.

References

1. Schulthess P, Shijo Y, Pham H, Pretsch VE, Ammann D, Simon W. A hydrogen ion-selective liquid-membrane electrode based on tri-*n*-dodecylamine as neutral carrier. *Analytica Chimica Acta*. 1981;131:111–116. DOI: 10.1016/S0003-2670(01)93540-8.
2. Boswell PG, Szijjártó C, Jurisch M, Gladysz JA, Rábai J, Bühlmann P. Fluorophilic ionophores for potentiometric pH determinations with fluoruous membranes of exceptional selectivity. *Analytical Chemistry*. 2008;80(6):2084–2090. DOI: 10.1021/ac702161c.
3. Chen X, Mousavi MPS, Bühlmann P. Fluorous-phase ion-selective pH electrodes: electrode body and ionophore optimization for measurements in the physiological pH range. *ACS Omega*. 2020;5(23):13621–13629. DOI: 10.1021/acsomega.0c00582.
4. Chao P, Ammann D, Oesch U, Simon W, Lang F. Extra- and intracellular hydrogen ion-selective microelectrode based on neutral carriers with extended pH response range in acid media. *Pflügers Archiv*. 1988;411(2):216–219. DOI: 10.1007/BF00582318.
5. Cosofret VV, Nahir TM, Lindner E, Buck RP. New neutral-carrier based H^+ selective membrane electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1992;327(1–2):137–146. DOI: 10.1016/0022-0728(92)80142-Q.
6. Yuan R, Chai YQ, Yu RQ. Poly(vinyl chloride) matrix membrane pH electrode based on 4,4'-bis[(*N,N*-dialkylamino)methyl]azobenzene with a wide linear pH response range. *Analyst*. 1992;117(12):1891–1893. DOI: 10.1039/AN9921701891.
7. Chojnacki J, Biernat JF. Application of azoles as neutral carriers in liquid membrane ion-selective pH electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. 1990;277(1–2):159–164. DOI: 10.1016/0022-0728(90)85098-P.
8. Егоров ВВ, Син'кевич ЯВ. pH-ИСЕs with an expanded measuring range based on calix[4]arenes: specific features of the behavior and description of the electrode response. *Talanta*. 1999;48(1):23–38. DOI: 10.1016/S0039-9140(98)00207-0.
9. Liu XJ, Peng B, Fang L, Qin Y. Potentiometric liquid membrane pH sensors based on calix[4]-aza-crowns. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2007;125(2):656–663. DOI: 10.1016/j.snb.2007.03.016.
10. Егоров ВВ, Лущчик ЯФ, Овсыянникова ТА, Кулинкович ОГ, Астапович ИВ. OH^- -selective film electrodes based on calix[4]arenes. *Zhurnal analiticheskoi khimii*. 1997;52(3):292–296. Russian.
11. Han WS, Chung KC, Kim MH, Ko HB, Lee YH, Hong TK. A hydrogen ion-selective poly(aniline) solid contact electrode based on dibenzylpyrenemethylamine ionophore for highly acidic solutions. *Analytical Sciences*. 2004;20(10):1419–1422. DOI: 10.2116/analsci.20.1419.
12. Arvand M, Ansari R, Heydari L. The behavior of polyaniline-coated PVC membrane based on 7,16-didecyl-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane for pH measurements in highly acidic media. *Journal of Analytical Chemistry*. 2014;69(9):875–882. DOI: 10.1134/S1061934814090020.
13. Arvand M, Ghaiuri K. Batch and flow measurement of hydrogen ions in highly acidic media using 2-(4-methoxy phenyl) 6-(4-nitrophenyl)-4-phenyl-1,3-diazabicyclo [3.1.0]hex-3-ene as an H^+ -selective ionophore. *Talanta*. 2009;79(3):863–870. DOI: 10.1016/j.talanta.2009.05.015.
14. Lutov VM, Mikhelson KN. A new pH sensor with a PVC membrane: analytical evaluation and mechanistic aspects. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 1994;19(1–3):400–403. DOI: 10.1016/0925-4005(93)01010-2.
15. Ma QJ, Li HP, Yang F, Zhang J, Wu XF, Bai Y, et al. A fluorescent sensor for low pH values based on a covalently immobilized rhodamine – naphthalimide conjugate. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2012;166–167:68–74. DOI: 10.1016/j.snb.2011.12.025.
16. *Fluka Catalogue. Selectophore. Ionophores. Membranes. Mini-ISE*. Buchs: Fluka Chemie AG; 1996. p. 62.
17. Lima AC, Jesus AA, Tenan MA, de Souza Silva AF, Oliveira AF. Evaluation of a high sensitivity PbO_2 pH-sensor. *Talanta*. 2005;66(1):225–228. DOI: 10.1016/j.talanta.2004.11.027.
18. Fouskaki MM, Gimisis T, Chaniotakis NA. Picolinamide residue-based hydrogen-selective ISEs for the potentiometric measurement of subzero pH values. *Electroanalysis*. 2002;14(9):593–598. DOI: 10.1002/1521-4109(200205)14:9<593::AID-ELAN593>3.0.CO;2-8.
19. Nikolsky BP. [The theory of glass electrode]. *Zhurnal fizicheskoi khimii*. 1937;10(1–3):495–503. Russian.
20. Sella C, Bauer D. Determination of the hydrogen ion and chloride ion activities in hydrochloric acid. *Hydrometallurgy*. 1990;23(2–3):353–364. DOI: 10.1016/0304-386X(90)90016-U.
21. Егоров ВВ, Лущчик ЯФ. H^+ -selective electrodes based on neutral carriers: specific features in behaviour and quantitative description of the electrode response. *Talanta*. 1990;37(5):461–469. DOI: 10.1016/0039-9140(90)80071-M.
22. Егоров ВВ, Лущчик ЯФ, Син'кевич ЯВ. Electrode based on neutral carriers of the amine character and selective to the H^+ ions: a simple quantitative description of the operation limits. *Elektrokhimiya*. 1998;34(12):1476–1484. Russian.
23. Bakker E, Xu A, Pretsch E. Optimum composition of neutral carrier based pH electrodes. *Analytica Chimica Acta*. 1994;295(3):253–262. DOI: 10.1016/0003-2670(94)80230-0.
24. Gordon JE. *Organic chemistry of electrolyte solutions*. New York: John Wiley & Sons; 1975. 554 p.
Russian edition: Gordon JE. *Organicheskaya khimiya rastvorov elektrolitov*. Beletskaya IP, editor; Gol'dfel'd MG, Solov'yarov AA, translators. Moscow: Mir; 1979. 712 p.
25. Kraus CA. The ion-pair concept, its evolution and some applications. *Journal of Physical Chemistry*. 1956;60(2):129–141. DOI: 10.1021/j150536a001.
26. Nahabedian KV, Kuivila HG. Electrophilic displacement reactions. XII. Substituent effects in the protodeboronation of areneboronic acids. *Journal of the American Chemical Society*. 1961;83(9):2167–2174. DOI: 10.1021/ja01470a030.

27. Nishida H, Takada N, Yoshimura M, Sonoda T, Kobayashi H. Tetrakis(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)borate. Highly lipophilic stable anionic agent for solvent-extraction of cations. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 1984;57(9):2600–2604. DOI: 10.1246/bcsj.57.2600.
28. Juranić I. Simple method for the estimation of pK_a of amines. *Croatica Chemica Acta*. 2014;87(4):343–347. DOI: 10.5562/cca2462.
29. Egorov VV, Siamionau AV, Akayeu YaB. H^+ -selective electrodes based on ionophores of amine type: the functioning theory and a priori detection of estimation limits. *Sviridovskie chteniya*. 2021;17:98–118. Russian.
30. Tehan BG, Lloyd EJ, Wong MG, Pitt WR, Gancia E, Manallack DT. Estimation of pK_a using semiempirical molecular orbital methods. Part 2. Application to amines, anilines and various nitrogen containing heterocyclic compounds. *Quantitative Structure-Activity Relationships*. 2002;21(5):473–485. DOI: 10.1002/1521-3838(200211)21:5<473::AID-QSAR473>3.0.CO;2-D.
31. Morf WE. *The principles of ion-selective electrodes and of membrane transport*. Budapest: Elsevier; 1981. 433 p.
Russian edition: Morf V. *Printsipy raboty ionoselektivnykh elektrodov i membrannyi transport*. Zhukov AF, translator. Moscow: Mir; 1985. 280 p.
32. Huo Q, Margolese DI, Ciesla U, Feng P, Gier TE, Sieger P, et al. Generalized synthesis of periodic surfactant/inorganic composite materials. *Nature*. 1994;368:317–321. DOI: 10.1038/368317a0.

Получена 14.08.2022 / исправлена 25.08.2022 / принята 22.12.2022.
Received 14.08.2022 / revised 25.08.2022 / accepted 22.12.2022.