

Твердоконтактные потенциометрические сенсоры на основе макроциклических лигандов для определения карбонат-ионов

© Долгова Надежда Николаевна,¹ Сорвин Михаил Игоревич,¹
Янтемирова Алена Артемовна,² Стойков Иван Иванович,²
Белякова Светлана Викторовна,¹ Евтюгин Геннадий Артурович,^{1*}
Антипин Игорь Сергеевич,² Стойкова Екатерина Евгеньевна¹
и Будников Герман Константинович¹⁺

¹ Кафедра аналитической химии; ² Кафедра органической химии. Химический институт им. А.М. Бутлерова. Казанский (Приволжский) федеральный университет. Ул. Кремлевская, 18. г. Казань, 420008. Республика Татарстан. Россия. ¹ Тел.: (843) 233-74-91. E-mail: Herman.Budnikov@ksu.ru
² Тел.: (843) 233-74-63. E-mail: Igor.Antipin@ksu.ru

*Ведущий направление; +Поддерживающий переписку

Ключевые слова: твердоконтактный потенциометрический сенсор, ионоселективный электрод, полианилин, тиакаликсарен.

Аннотация

Определение содержания карбонат-ионов в водах различного назначения представляет собой актуальную востребованную задачу, решение которой не имеет адекватного инструментального обеспечения, особенно в отрыве от лабораторной базы. В работе предложен новый тип твердоконтактных потенциометрических сенсоров для измерения концентрации карбонат-иона на основе печатного графитового электрода, покрытого последовательно электрополимеризованным полианилином и полимерной мембраной, содержащей в качестве ионофора асимметричные тетразамещенные тиакаликс[4]арены с *n*-нитрофенилатцеамидными группами в нижнем ободе. Нанесение полианилина проводили в режиме динамического электролиза путем многократного циклирования потенциала, полимерной мембраны – капельным осаждением из раствора в тетрагидрофуране. Разработанные сенсоры позволяют проводить измерение 0.05 М – 8.0 мкМ карбонат-иона с чувствительностью 27-31 мВ/рС. Время отклика составило 10 с, дрейф потенциала – не более 5 мВ в сутки. Проведенная оценка потенциометрической селективности с использованием метода отдельных растворов показала возможность применения разработанного сенсора для прямого определения суммы карбонат-ионов в природных водах и водах близкого ионного состава.

Введение

Создание современных средств экспресс-анализа, предназначенных для определения состава объектов контроля вне лабораторной базы, например, по месту пробоотбора, является актуальным направлением развития современной аналитической химии [1]. К таким средствам измерения, и прежде всего, химическим сенсорам, предъявляется ряд требований, таких как миниатюрность, отсутствие специальных требований к пробоотбору, селективность определения, быстрое действие, совместимость с традиционными средствами измерения и низкая себестоимость [2]. Не конкурируя с универсальными аналитическими методами (хромато-масс-спектрометрия или ионная хроматография), химические сенсоры дополняют их там, где существует потребность в предварительной оценке качественного и количественного состава объекта, например, масштаба загрязнения или присутствия маркеров природных или техногенных процессов.

Все вышесказанное относится и к потенциометрическому анализу, широко привлекаемому для определения макроионного состава вод различного назначения, почвенных экстрактов, для измерения рН и решения вспомогательных задач химического анализа (контроль состава буферных систем, рН экстрагентов и т.д.) [3].

Создание и практическое использование твердоконтактных потенциометрических сенсоров является современным направлением ионометрии, направленным на улучшение операционных и аналитических характеристик определения широкого круга неорганических и ор-

Стойков И.И., Белякова С.В., Евтюгин Г.А., Антипин И.С., Стойкова Е.Е. и Будников Г.К. органических ионов. Исключение внутреннего раствора сравнения и отказ от некоторых компонентов полимерных мембран традиционных ионоселективных электродов позволяет исключить подтекание электролитов, потребность в кондиционирования электродов перед началом эксплуатации, уменьшает размеры и упрощает требования к эксплуатационным условиям [4].

На сегодняшний день описаны различные варианты твердоконтактных сенсоров с включением ионофора в графитовые [5] и силоксановые матрицы [6], с использованием электрополимеризованных материалов [6-9] и медиаторов электронного переноса [10-12], обеспечивающих электронно-ионную проводимость промежуточного слоя сенсора. Достижение селективности сигнала к потенциалоопределяющему иону обеспечивается специфическими взаимодействиями с участием ионофоров, включаемых в состав поверхностного слоя сенсора, а также смещением окислительно-восстановительного равновесия в указанном слое за счет реакций веществ с электронно-ионной проводимостью. Так, полианилин участвует в реакциях окисления-восстановления, сопровождаемых переносом ионов водорода, что позволяет использовать его для регистрации рН [13-15]. Поскольку перенос ионов водорода меняет общий заряд пленки, полианилин демонстрирует также чувствительность к анионам, перенос которых в мембрану компенсирует изменение заряда в редокс-реакциях [16-18]. Это делает указанный материал перспективным для создания анионных ионоселективных электродов.

Определение карбонатов играет важную роль в контроле качества питьевой и минеральной воды, изучении природных вод, карбонат-бикарбонатного равновесия, природных реакций выщелачивания, включая осаждение и растворение известковых пород. В настоящее время для измерения содержания карбонатов используют диффузионный мембранный ионоселективный электрод, в котором диоксид углерода диффундирует через внешнюю поликарбонатную мембрану и далее реагирует с компонентами бикарбонатного буферного раствора. Это меняет значение рН, регистрируемое с помощью стеклянного рН-чувствительного электрода. Такая конструкция громоздка и требует аккуратности при подготовке и эксплуатации электрода, поскольку попадание пузырьков воздуха под мембрану и подтекание внутреннего раствора искажают результаты измерения. Газодиффузионный карбонатный электрод не отличается высокой чувствительностью и селективностью сигнала. Любые факторы, влияющие на рН внутреннего раствора, снижают чувствительность определения карбонат-ионов.

В качестве альтернативы разработаны ионоселективные электроды на карбонат-ионы на основе нейтральных органических ионофоров [19, 20]. В них использовали макроциклические лиганды, содержащие в своем составе два заместителя с акцепторными группировками при гетероатомах – соответственно, трифторацетильные и фенилацетамидные группы. Макроциклический остов в молекуле ионофора задает расстояние между потенциальными центрами связывания, соответствующее геометрии карбонат-иона, что обеспечивает селективность его связывания.

Ранее нами было показано, что введение в состав слоя полианилина тиакаликсареновых рецепторов с заместителями нижнего обода, содержащими пиридиламидные, гидразидные, пиридоксильные, морфолидные и алкиламидные группы, позволяет создать твердоконтактные потенциометрические сенсоры на ионы серебра, отличающиеся высокой чувствительностью и селективностью отклика [21, 22]. В настоящей работе продолжено исследование с участием новых макроциклических рецепторов на тиакаликсареновой основе, содержащих *n*-нитробензиламидные группировки, для создания твердоконтактных потенциометрических сенсоров на карбонат-ион.

Экспериментальная часть

В работе использовали печатные графитовые электроды, изготовленные методом трафаретной печати на поликарбонатной пленке с помощью полуавтомата трафаретной печати DEK-248. Электроды изготавливали путем четырехпроходной печати с формированием серебряных тоководов, покрытых термоотверждаемой графитовой пастой и электроизолирующим покрытием (*Gwent Electronics*, Англия). Диаметр рабочего электрода составил 3 мм. Для нанесения полианилина электрод погружали в 0.2 М раствор серной кислоты, содержащей 0.07 М анилин, и далее проводили циклирование потенциала между -400 и 1100 мВ в течение 10 мин. с помощью потенциостата-гальваностата

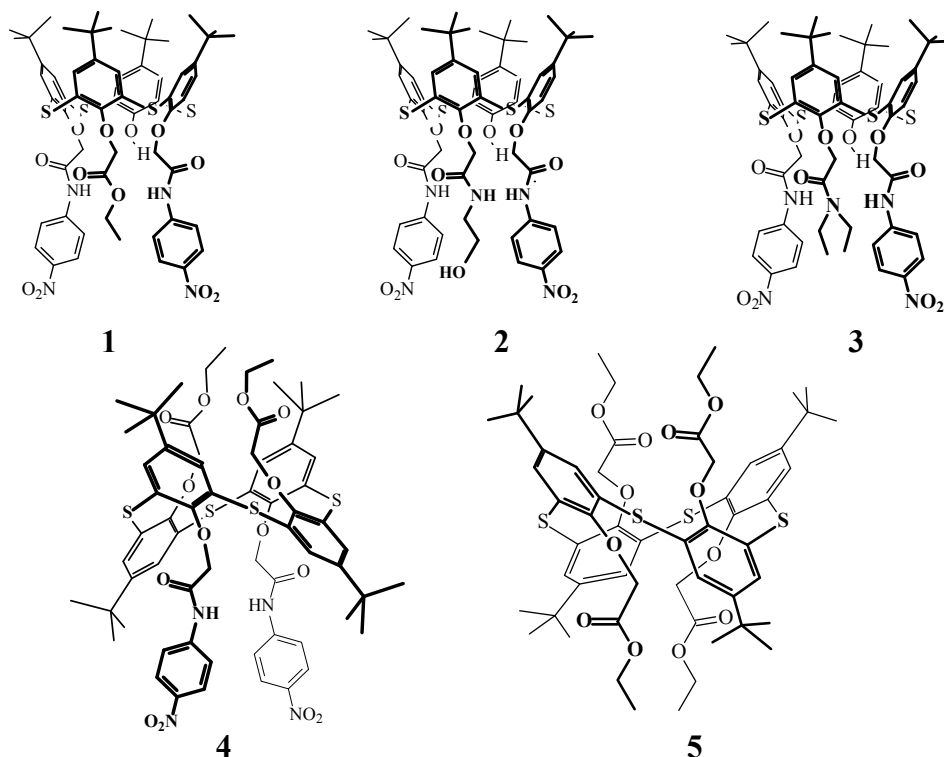
AUTOLAB PGSTAT 302n. После этого электрод промывали, высушивали и на поверхность наносили раствор ТГФ, содержащий в расчете на 1 мл 61 мг 2-нитрофенилоктилового эфира, 5 мг тиаксаликс[4]арена **1-5**, 33 мг ПВХ и 1 мг тридодециламмоний хлорида. Все реактивы для изготовления пластифицированной мембраны имели квалификацию *Selectophore[®] (Fluka)*. Аликвота при формировании полимерной мембраны составляла 5 мкл на электрод. Электрод высушивали, промывали водой и далее погружали в 0.05 М трис-буферный раствор, содержащий 0.05 М карбонат калия. Продолжительность кондиционирования составляла 12-18 ч. Все растворы готовили с использованием деионизированной воды *MilliQ[®]*. Ионифоры **1-5** синтезировали на кафедре органической химии Казанского федерального университета по методике [23]. Чистоту препаратов контролировали комплексом физико-химических методов и элементным анализом.

Для проведения измерений э.д.с. использовали комбинированный хлоридсеребряный электрод сравнения ($Ag/AgCl$) производства *Metrohm Autolab b.v.* (Голландия) с двойным внутренним мостом (арт. 6.073.100 или аналогичный), предотвращающим вытекание внутреннего раствора сравнения. Измерение проводили с помощью модуля рХ потенциостата-гальваностата *AUTOLAB PGSTAT 302n* или прецизионного цифрового иономера *Экотест-001* с точностью измерения э.д.с. не менее 0.05 мВ.

Для измерения сигнала сенсора твердоконтактный потенциометрический сенсор и хлоридсеребряный электрод сравнения погружали в ячейку с 10 мл 0.05 М трис-буферного раствора, pH 9.5, после чего подключали иономер и проводили регистрацию кривой зависимости э.д.с. от времени. После того, как скорость изменения потенциала снизилась до величины менее 1 мВ/мин в раствор с помощью микродозатора добавляли раствор карбоната калия. Перемешивание раствора в ячейке осуществляли с помощью магнитной мешалки. После того как установилось новое значение стационарного потенциала, измеряли разность значений э.д.с. до и после добавления карбонат-иона как сигнал потенциометрического сенсора. При построении концентрационной зависимости сигнала использовали метод добавок. Характеристику потенциометрической селективности проводили аналогичным образом, измеряя э.д.с. в растворе, содержащем 0.05 М карбоната калия или мешающего иона. Во всех случаях использовали калиевые соли кислот.

Результаты и их обсуждение

Разработанные потенциометрические сенсоры представляют собой печатные графитовые электроды, на поверхность которых сначала наносили путем электрополимеризации слой полианилина, а затем с помощью капельного осаждения – полимерную мембрану на основе поливинилхлорида (ПВХ), содержащую ионифоры **1-5**.



Выбор потенциальных ионифоров диктовался следующими соображениями. Ранее [20] было показано, что мочевиные фрагменты 1,3-дизамещенного каликс[4]арена обеспечивают высокое сродство макроциклического рецептора к карбонат-иону. Внедрение нитрогруппы

увеличивает акцепторные функции заместителя, что способствует связыванию анионного "гостя". Использование асимметричных структур в конфигурации конус уменьшает вклад стерических факторов во взаимодействие ионофора с определяемым анионом, поскольку позволяет "подстраиваться" функциональным группам заместителей под геометрию аниона. Все это создает предпосылки для достижения чувствительности и селективности определения карбонат-иона.

Поскольку для получения обратимого воспроизводимого отклика осаждение полимерной мембраны, содержащей ионофоры, проводили поверх слоя полианилина, сначала была изучена обратимость реакций данного полимера в щелочной среде, оптимальной для определения анионов слабых кислот. Традиционно полианилин показывает рН-чувствительность стационарного потенциала в кислых средах, обеспечивающих протонирование иминогрупп полимера и стимулирование их частичного окисления с образованием солевой формы эмералдина, наиболее устойчивой и электропроводной. В щелочной среде механизм формирования потенциометрического отклика иной: вместо изменения доли окисленной формы полианилина происходит изменение числа носителей заряда в составе полимера. При этом распределение окисленных и восстановленных фрагментов полимера не меняется или незначительно смещается в сторону восстановленной (нейтральной) формы. Это может неблагоприятно влиять на обратимость сигнала. Кроме того, в щелочной среде ускоряется процесс деградации полианилина. В этой связи были изучены характеристики сигнала твердоконтактного сенсора, покрытого полианилином и полимерной мембраной с тиакаликс[4]ареном **1**, при варьировании рН раствора. Было установлено (рис. 1), что потенциал электрода меняется обратимо в интервале рН 7.2-9.5 с наклоном линейной части графика 51 мВ/рН, что отвечает обратимому переносу одного иона водорода и одного электрона в соответствии со стехиометрией реакции редокс-превращения полианилина.

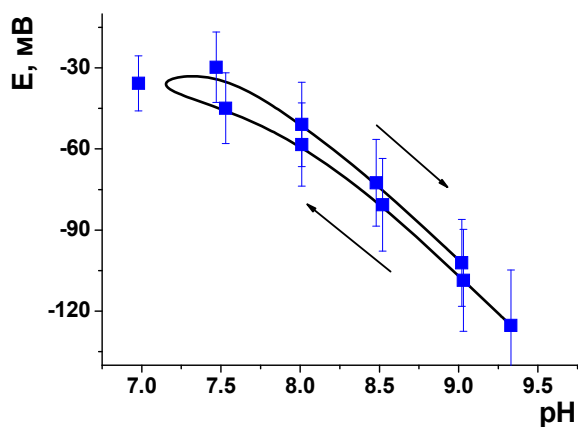


Рис. 1. рН-Зависимость сигнала потенциометрического твердоконтактного сенсора на основе печатного графитового электрода, покрытого полианилином и мембраной на основе ПВХ и тиакаликс[4]арена **1**. Измерения в 0.05 М трис-буферном растворе. Представлены средние значения параллельных измерений с помощью трех индивидуальных сенсоров. Стрелки обозначают направление изменения рН раствора.

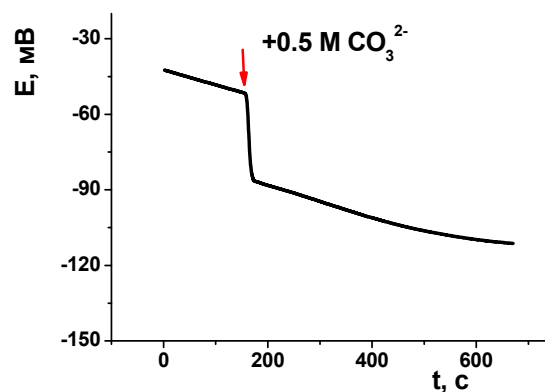


Рис. 2. Динамическая кривая изменения потенциала сенсора на основе печатного графитового электрода, модифицированного полианилином и полимерной мембраной, содержащей тиакаликс[4]арен **1**, при введении в раствор карбоната калия. Измерения проводили в 0.05 М трис-буферном растворе, рН 9.5.

Об обратимости переноса электрона свидетельствует и отсутствие гистерезиса кривой рН-зависимости стационарного потенциала при изменении направления варьирования рН раствора.

После оценки обратимости потенциала сенсора на полианилиновой подложке в щелочной среде было изучено отклик сенсора на карбонат-ион. На рис. 2 показано изменение потенциала сенсора во времени при введении в раствор карбоната калия.

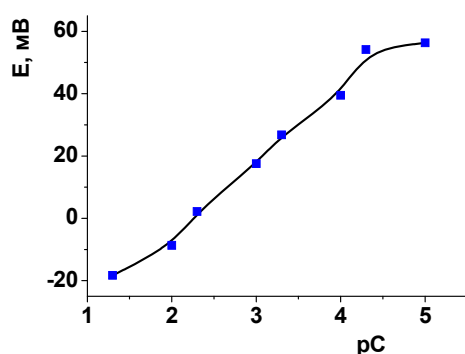


Рис. 3. Зависимость потенциала сенсора на основе печатного графитового электрода, модифицированного полианилином и полимерной мембраной, содержащей тиакаликс[4]арен **1**, от концентрации карбоната калия. Измерения в 0.05 М трис-буферном растворе, pH 9.5

ления карбонат-иона с помощью разработанных потенциометрических сенсоров, приведены в табл. 1. Как из нее следует, наибольшая чувствительность определения карбонат-иона достигается при использовании асимметричных тиакаликс[4]аренов **1-3**. Они обеспечивают наименьшие стерические препятствия для вхождения карбонат-ионов в псевдополость, образуемую функциональными группами заместителей макроциклического ионофора.

Табл. 1. Аналитические характеристики определения карбонат-иона с помощью твердоконтактного потенциометрического сенсора на основе печатного графитового электрода, модифицированного полианилином и полимерной мембраной, содержащей тиакаликсарены **1-5**. Приведены результаты пяти параллельных измерений на индивидуальных сенсорах. Трис-буферный раствор, pH 9.5.

Ионофор	E, мВ, = a + b×pC			c _{lim} , М	Интервал определяемых концентраций, pC
	a	b	R ²		
1	-154	27.6	0.9829	5×10 ⁻⁴	1.3-3.3
2	-150	26.7	0.9985	1×10 ⁻⁴	1.3-4.0
3	-152	31.4	0.9685	1×10 ⁻⁴	1.3-4.0
4	-80	18.8	0.9464	5×10 ⁻⁴	1.3-5.3
5	-30	15.4	0.9853	5×10 ⁻⁴	1.3-5.3

Включение дополнительных гидрофильных групп в состав заместителей тиакаликс[4]арена снижает предел обнаружения карбонат-иона в 5 раз по сравнению с менее полярным этоксиальным радикалом. Максимальное значение наклона (31 мВ) отвечает переносу двухзарядного аниона, что согласуется с областью pH-устойчивости карбоната CO₃²⁻. Для улучшения характеристик сенсоров параллельно измерению потенциала в ряде экспериментов проводили независимое измерение pH с последующим пересчетом номинальной концентрации вводимого в раствор карбоната калия в концентрацию карбонат-иона с учетом его доли, рассчитываемой по константам кислотности угольной кислоты. Однако значимых изменений формы и положения концентрационной зависимости такие расчеты не внесли. Предел обнаружения определяли как минимальную концентрацию потенциалопределяющего иона, при которой изменение потенциала сенсора значимо отличалось от фонового значения, и рассчитывали по критерию 3σ.

Интересно, что использование тиакаликс[4]арена **4** приводит формально к меньшему пределу обнаружения, однако наклон зависимости в 1.5 раза уступает полученному для тиакаликс[4]аренов **1-3**. Еще меньше чувствительность определения карбоната, достигнутая с помощью тиакаликс[4]арена **5**, не содержащего специфических функциональных групп, связывающихся с анионным "гостем".

Указанные характеристики чувствительности согласуются с литературными данными по определению карбонатов с помощью потенциометрических сенсоров на основе других

Стойков И.И., Белякова С.В., Евтюгин Г.А., Антипин И.С., Стойкова Е.Е. и Будников Г.К. макроциклических лигандов. Так, в работе [19] использование в качестве ионофора *N,N*-диоктил-3 α ,12 α -бис(4-трифторацетилбензилокси)-5 α -холан-24-амида] в слое политиофена позволило проводить определение 10^{-2} – 10^{-4} М карбонат-иона с пределом обнаружения $(2.0-2.6)\times 10^{-4}$ М. Применение 1,3-дизамещенных каликс[4]аренов с мочевиными терминальными фрагментами показало чувствительность определения в 29 мВ при интервале определяемых концентраций 5×10^{-4} – 1×10^{-1} и пределе обнаружения 1.2×10^{-4} М [20]. В последнем случае использовали стандартную конструкцию ионоселективного электрода с пластиковой мембраной и внутренним раствором сравнения. Обычно такие электроды показывают несколько лучшие аналитические характеристики, чем аналоги на основе тех же ионофоров в составе твердоконтактного сенсора.

Рассмотрено влияние состава полимерной мембраны на отклик разработанных сенсоров на карбонат-ион. При замене 2-нитрофенилоктилового на более полярный 2-нитрофенилфениловый эфир происходило существенное снижение чувствительности сигнала. Например, для тиакаликс[4]арена **1** наклон градуировочной зависимости составил 8 мВ/рС, для тиакаликс[4]арена **4** – 2 мВ/рС. Увеличение содержания ионофора при сохранении количества липофильной соли снижало отклик на 15-30% величины. Кроме того, происходило частичное растрескивание мембраны в процессе ее эксплуатации и потеря ионочувствительных свойств за счет прямого контакта анализируемого раствора с полианилиновой подложкой.

В оптимальных условиях формирования мембраны твердоконтактные сенсоры демонстрировали воспроизводимость измерения в присутствии 1×10^{-2} М карбонат-иона в серии из шести индивидуальных сенсоров, равную 3.2%. В серии последовательных измерений с помощью одного и того же сенсора для шести растворов карбоната калия указанной концентрации относительная погрешность измерения составила 2.1%. Каждый сенсор позволяет проводить не менее 150 измерений в течение недели при дрейфе стационарного потенциала около 5 мВ в день. Между измерениями сенсоры хранили в сухом виде при 4 $^{\circ}$ С.

Селективность отклика сенсора измеряли методом отдельных растворов при концентрации солей 1×10^{-2} М в трис-буферном растворе. Результаты расчетов приведены в табл. 2. Из нее следует, что разработанные потенциометрические сенсоры позволяют проводить определение карбонатов в присутствии 10-100 кратных избытков большинства других анионов кислот. В исследовании не использовали соединения, обладающие собственной окислительно-восстановительной активностью, которые могли бы влиять на собственный потенциал полианилина. Сульфаты и нитраты на потенциал сенсора не влияли. Среди ионофоров наибольшей селективностью сигнала отличается тиакаликс[4]арен **2**, который впоследствии может найти применение при создании экспресс-методов оценки содержания карбонатов в природных водах.

Табл. 2. Потенциометрическая селективность $\log K_{sel}$ разработанных твердоконтактных сенсоров на основе печатных графитовых электродов, модифицированных полианилином и полимерной мембраной, содержащей тиакаликс[4]арены **1-4**, в отношении карбонат-иона

Анионы	Ионофоры			
	1	2	3	4
CH ₃ COO ⁻	-1.41	-2.55	-0.84	-1.63
H ₂ PO ₄ ⁻	-4.29	-1.50	-1.59	-2.43
C ₆ H ₄ (OH)COO ⁻	-1.25	-1.19	-1.20	-0.72
Cl ⁻	-1.22	-2.45	-1.26	-1.60
F ⁻	-1.13	-4.52	-0.65	-1.68
CSN ⁻	-0.66	-0.50	-1.91	-2.10

Заключение

Разработаны потенциометрические сенсоры, отличающиеся простотой конструкции и высокой чувствительностью и селективностью определения карбонат-ионов. Используемый преобразователь сигнала – печатный графитовый электрод – очень дешев, а технология его изготовления обеспечивает высокую воспроизводимость характеристик сенсора.

Оценка селективности сигнала в отношении ряда распространенных анионов показала возможность использования разработанных сенсоров для прямого определения карбонатов в природных водах и аналогичных по составу объектах контроля. Это открывает широкие возможности применения карбонатного сенсора в эколого-аналитическом контроле природных водоемов и подземных вод, а также в технологическом контроле питьевых и минеральных вод.

Выводы

1. Разработаны твердоконтактные потенциометрические сенсоры на основе печатных графитовых электродов, позволяющие проводить определение карбонат-иона в интервале концентраций 0.05 М – 8.0 мкМ с чувствительностью 27-31 мВ/рС. Чувствительный слой сенсоров включал в качестве ионофора асимметричные производные тиакаликс[4]арена с нитрофениламидными функциональными группами в заместителях нижнего обода. В качестве носителя ионофора использовали полианилин, который благодаря способности к протонированию-депротонированию и собственной электро-химической активности в выбранных условиях измерения сигнала обеспечивает обратимость и высокую скорость отклика.
2. Установлено, что введение дополнительных полярных группировок в нижний обод асимметричных производных тиакаликс[4]арена повышает чувствительность определения карбонат-иона. Включение в состав поверхностного слоя пластификатора (2-нитрофенилоктиловый эфир) и липофильной соли (тридодециламмоний хлорид) позволяют получить высокий воспроизводимый отклик с воспроизводимостью в отношении 1×10^{-2} М карбоната калия 3.2% и временем жизни, достаточным для проведения не менее чем 150 измерений без существенных потерь чувствительности в отношении потенциалопределяющего иона.

Благодарности

Работа поддержана Министерством образования и науки РФ (гос.контракт № 16.552.11.7008).

Литература

- [1] Brett C.M.A. Electrochemical sensors for environmental monitoring. Strategy and examples. *Pure Appl.Chem.* **2001**. Vol.73. P.1969-1977.
- [2] Петрухин О.М., Максименко О.О. Сенсоры в аналитической химии. *Росс.хим.журн.* **2008**. Т.52. №2. С.3-6.
- [3] Pretsch E. The new wave of ion-selective electrodes. *Trends in Anal.Chem.* **2007**. Vol.26. P.46-51.
- [4] Bakker E., Pretsch E. Modern potentiometry. *Angew.Chem.* **2007**. Vol.46. P.5660-5668.
- [5] Ibrahim H. Carbon paste electrode modified with silver thimerosal for the potentiometric flow injection analysis of silver (I). *Anal.Chim.Acta* **2005**. Vol.545. P.158-165.
- [6] Gyurcsányi R.E., Rangisetty N., Clifton S., Pendley B.D., Lindner E., Microfabricated ISEs: critical comparison of inherently conducting polymer and hydrogel based inner contacts. *Talanta.* **2004**. Vol.63. P.89-99.
- [7] Mousavi Z., Bobacka J., Lewenstam A., Ivaska A. Response mechanism of potentiometric Ag^+ sensor based on poly(3,4-ethylenedioxythiophene) doped with silver hexabromocborane. *J.Electroanal.Chem.* **2006**. Vol.593. P.219-226
- [8] Zanganeh A.R., Amini M.K. A potentiometric and voltammetric sensor based on polypyrrole film with electrochemically induced recognition sites for detection of silver ion. *Electrochimica Acta.* **2007**. Vol.52. P.3822-3830.
- [9] Zachar J.E., Toczyłowski R., Pokrop R., Zagórska M., Dybko A., Wróblewski W. Miniaturised all-solid-state potentiometric ion sensors based on PVC-membranes containing conducting polymers. *Sens.Actuators B* **2004**. Vol.101. P.207-212.
- [10] Bruti E.M., Giannetto M., Mori G., Seeber R. Electropolymerization of tetrakis(o-aminophenyl)porphyrin and relevant transition metal complexes from aqueous solution. The resulting modified electrodes as potentiometric sensors. *Electroanalysis* **1999**. Vol.11. P.565-572.

- [11] Yajima S., Iwane Y., Nomura E., Taniguchi H., Kimura K., Silver-ion redox sensing based on colloid formation by gallate ester derivatives. *Anal.Chim.Acta.* **2006.** Vol.556. P.189-194.
- [12] Zhuiykov S., Kats E., Plashnitsa V., Miura N. Toward selective electrochemical "E-tongue": Potentiometric DO sensor based on sub-micron ZnO–RuO₂ sensing electrode. *Electrochimica Acta.* **2011.** Vol.56. P.5435-5442.
- [13] Hamdani K., Cheng K.L. Polyaniline pH electrodes. *Microchemical J.* 1999. Vol.61. P.198-217.
- [14] Han W.-S., Park M.-Y., Chung K.-C., Cho .-H., Hong T.-K. Potentiometric sensor for hydrogen ion based on N,N'-dialkylbenzylethylenediamine neutral carrier in a poly(vinyl chloride) membrane with polyaniline solid contact. *Talanta* **2001.** Vol.54. P.153-159.
- [15] Lakard B., Herlem G., Lakard S., Guyetant R., Fahys B. Potentiometric pH sensors based on electrodeposited polymers. *Polymer.* **2005.** Vol.46. P.12233-12239.
- [16] Shishkanova T.V., Sapurina I., Stejskal J., Král V., Volf R. Ion-selective electrodes: Polyaniline modification and anion recognition. *Anal.Chim.Acta.* 2005. Vol.**553.** P.160-168.
- [17] Mazeikiene R., Malinauskas A. Potentiometric response of polyaniline electrode to dissolved nitrate. *Synth. Metals.* **1997.** Vol.89. P.77-79.
- [18] Karami H., Mousavi M.F. Dodecyl benzene sulfonate anion-selective electrode based on polyaniline-coated electrode. *Talanta.* **2004.** Vol.63. P.743-749.
- [19] Song F., Ha J., Park B., Kwak T.H., Kim I.T., Nam H., Cha G.S. All-solid-state carbonate-selective electrode based on a molecular tweezer-type neutral carrier with solvent-soluble conducting polymer solid contact. *Talanta.* **2002.** Vol.57. P.263-270.
- [20] Lee H.K., Oh H., Nam K.C., Jeon S. Urea-functionalized calix[4]arenes as carriers for carbonate-selective electrodes. *Sens.Actuators B.* **2005.** Vol.106. P.207-211.
- [21] Evtugyn G.A., Stoikov I.I., Beljyakova S.V., Shamagsumova R.V., Stoikova E.E., Zhukov A.Yu., Antipin I.S., Budnikov H.C. Ag selective electrode based on glassy carbon electrode covered with polyaniline and thiacalix[4]arene as neutral carrier. *Talanta.* **2007.** Vol.71. P.1720-1727.
- [22] Evtugyn G.A., Stoikov I.I., Belyakova S.V., Stoikova E.E., Shamagsumova R.V., Zhukov A.Yu., Antipin I.S., Budnikov H.C. Selectivity of solid-contact Ag potentiometric sensors based on thiacalix[4]arene derivatives. *Talanta.* **2008.** Vol.76. P.441-447.
- [23] Stoikov I.I., Yantemirova A.A., Nosov R.V., Rizvanov I.Kh., Julmetov A.R., Klochkov V.V., Antipin I.S., Konovalov A.I., Zharov I. p-tert-Butyl thiacalix[4]arenes functionalized at the lower rim by amide, hydroxyl and ester groups as anion receptors. *Org. Biomol. Chem.* **2011.** Vol.9. P.3225-3234.