Тетрафторборат селективний електрод на основі 2-(N-етилкарбазол-3)-етеніл-1,3,3-триметил-3H-індолію

Я.І. Студеняк, М.В. Фершал, Л.М. Кушнір

ДВНЗ Ужгородський національний університет , кафедра аналітичної хімії, м. Ужгород, вул. Підгірна 46, 88000, e-mail: maximfershall83@mail.ru

Надійшла: 26 вересня 2010 р. / Прийнята до друку: 22 жовтня 2010 р.

Розроблено новий тетрафторборат-селективний електрод на основі іонного асоціату тетрафторборат-іону з катіоном стирилового барвника 2-(n-етилкарбазол-3)-етеніл-1,3,3-триметил-3H-індолієм як електродоактивної речовини чутливого елементу потенціометричного сенсора. Виготовлений сенсор проявляє, близький до теоретичного (-55±1 мВ/декада), відгук щодо тетрафторборату в інтервалі концентрацій 0.1–1.0·10^{-5} моль/л. Сенсор володіє високою селективністю як стосовно поширених аніонів, так і до різних катіонів, борної кислоти, фторокомплексів металів, традиційних маскуючих агентів. Час відгуку лежить в межах 5–30 секунд, а час життя становить 18 місяців. Значення потенціалу електроду практично не залежать від pH середовища в межах 2–8, при збереженні електродної функції щодо тетрафторборату в кислих середовищах до 6 M H_2SO_4. Розроблено прості методики іонометричного визначення бору в морських, гідротермальних та інших високо мінералізованих водах (RSD= 0.02–0.05, n=5, P=0.95)

Y. I. STUDENYAK, M.V. FERSHAL, L.M. KUSHNIR. TETRAFLUOROBORATE SELECTIVE ELECTRODE ON THE BASIS OF 2-(N-ETHYLCARBAZOL-3)-ETHENYL-1,3,3-TRIMETHYL-3H-INDOLIUM - A new PVC tetrafluoroborate selective electrode based on ion pair of tetrafluoroborate ion with styrene dye 2-(n-ethylcarbazol-3)-ethenyl-1,3,3-trimethyl-3H-indolium as the active substance has been elaborated. The electrode shows a near-teoretical response slope (-55±1 mV per decade) for tetrafluoroborate ion over a concentration range from 0.1 mol/l to 1.0·10^{-5} mol/l. The electrode shows high selectivity for BF_4 ions with respect to most extended anions and cations, boric acid, fluorocomplexes of metals and traditional masking agents. The response time of the electrode is 5–30 seconds and the life-time is 18 month. The EMF of the electrode doesn't depend on pH in range 2–8 and the electrode's response to tetrafluoroborate ions is stable in acid solutions to 6 M H_2SO_4. New and simple technics for Boron determination in sea, hidrothermall and other high-saline waters has been elaborated (RSD= 0.02–0.05, n=5, P=0.95).

Ключові слова : тетрафторборат, іонний асоціат 2-(N-етилкарбазол-3)-етеніл-1,3,3-триметил-3H-індолію, іон-селективний електрод, потенціометричний сенсор, визначення бору, аналіз вод.

Keywords: Tetrafluoroborate, 2-(N-ethylcarbazol-3)-ethenyl-1,3,3-trimethyl-3H-indolium ion pair, ion-selective electrode, potentiometric sensor, boron determination, water analysis.

ВСТУП

Для кількісного визначення мікрокількостей бору у різних об'єктах запропонована низка хімічних та інструментальних методів аналізу. Проте, для деяких об'єктів, використання більшості методів без належної, а часто і складної пробопідготовки не гарантує отримання правильних і надійних результатів. Крім цього, ряд інструментальних методів потребує або використання практично не зручних, чи навіть небезпечних для виконавця операцій, або ж спеціалізованого обладнання високої вартості. Потенціометричні методи визначення бору з використанням тетрафторборат-селективних електродів не вважаються популярними в зв'язку з недостатньою селективністю, обмеженою точністю методу та складністю процесу пробопідготовки [1,2].

Тим не менше, ці методи запропоновані для визначення бору у боросилікатних склах[3], різних типах вод [4–7], геологічних матеріалах[8], фармацевтичних субстанціях [9], напівпровідниках[10], композитах алюміній оксид - бор карбід[11], оксиді кремнію [12] та гальванічних ваннах[13]. В літературі описано декілька тетрафторборат-селективних електродів на основі електродоактивних речовин різної природи, ряд із яких є комерційно-доступними. Серед поширених можна відзначити електроди на основі іонних асоціатів (ІА) тетрафторборат-іону з катіонами четвертинних амонієвих основ[14], трифенілметанових барвників[15], нітрону[16], тетрафенілфосфонію та фенантролінатів Fe(II), Ni(II) та Co(II) [17]. Проте ряд недоліків наявних електродів та часто не достатньо з'ясована селективність перешкоджають їх більш широкому використанню, про що свідчать останні роботи, направлені на удосконалення існуючих тетрафторборат селективних електродів [18], та розробку

© Я.І. Студеняк, М.В. Фершал, Л.М. Кушнір

нових електродів, наприклад, на основі металопорфіринів [19].

Як відомо, надійність роботи потенціометричних сенсорів, та їх основні метрологічні характеристики визначаються, в основному, складом чутливої мембрани та природою її складових [20]. В зв'язку з цим, пошук та дослідження нових матеріалів для виготовлення хімічних сенсорів залишається актуальною проблемою аналітичної хімії.

У даній роботі показано можливості та використання ПВХ пластифікованого тетрафторборат селективного електроду на основі іонного асоціату тетрафторборату 2-(n-етилкарбазол-3)-етеніл-1,3,3-триметил-3Н-індолію (ЕКТІ).

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКА ЕКСПЕРЕМЕНТУ

Для досліджень використані дибутилфталат (ДБФ), α-бромнафталін (БН), трикрезилфосфат(ТКФ), тетрагідрофуран (ТГФ) („Синбіас", Україна), о-нітрофенілоктиловий етер (оНФОЕ) та полівінилхлорид (ПВХ) „для іонселективних електродів високої молекулярної маси" фірми "Selectophore" (Fluka). Вихідні речовини для синтезу барвника 1,2,3,3-тетраметил-3Н-індолію хлорид та N-етилкарбазол були отримані від Aldrich. Для приготування розчинів використовували реагенти кваліфікації не нижче х.ч. та бідистильовану воду. Розчини NH_4BF_4 з концентрацією меншою ніж $1.0\cdot10^{-3}$ моль/л готували безпосередньо у день експерименту шляхом розведення вихідного $1.0\cdot10^{-1}$ М розчину.

Синтез електродоактивної речовини

Синтез 2-(n-етилкарбазол-3)-етеніл-1,3,3-триметиліндолій хлориду (ЕКТІ) проводили шляхом конденсації (кипятіння впродовж 3-5 хвилин) стехіометричних кількостей 1,2,3,3-тетраметил-3Н-індолію хлориду з N-етилкарбазол-3-альдегідом (отриманим за реакцією Вільсмаєра) в середовищі оцтового ангідриду з додаванням каталітичної кількості піридину[21]. Після охолодження, введенням диетилового етеру осаджували хлоридну сіль барвника, яку після перекристалізації використовували для одержання ІА. (1Н ЯМР (200 МГц, розчинник диметилсульфоксид δ м.д. 1.37 (3Н, t, *J* = 7.1 Гц, CH_3), 1.84 (6Н, s,$2CH_3$), 4.14 (3Н, s, NCH_3), 4.54 (2Н, q, *J* = 7.1 Гц, NCH_2), 7.36–7.64 (4Н, m,CH), 7.69 (1Н, d, *J* = 16, 1 Гц, =CH), 7.70–7.86 (4Н, m,4CH), 8.24 (1Н ,d, *J* = 7.6 Гц,CH), 8.36 (1Н ,dd, *J* = 8.8 та 1.6 Гц, CH), 8.63 (1Н, d, *J* = 16.1 Гц, =CH), 9.1 (1Н, s,CH))).

Формула хлоридної солі основного барвника представлена на рис.1

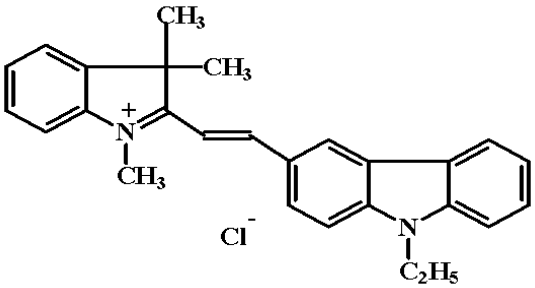

Рис.1 Хімічна структура 2-(n-етилкарбазол-3)-етеніл-1,3,3-триметил-3Н-індолій хлориду.

Синтез ІА проводили шляхом осадження при зливанні 10^{-2}–10^{-3} М розчинів хлоридної солі барвника з відповідним об'ємом 10^{-2} моль/л розчину NH_4BF_4. Отриманий ІА відфільтровували, промивали дистильованою водою, висушували у вакуумі і зберігали у закритому контейнері.

Виготовлення пластифікованих мембран

Виготовлення чутливих елементів мембран проводили шляхом змішування певних кількостей активної речовини (5–30 мг), ПВХ (100–120 мг) та пластифікатора (200–250 мг). Після змішування компонентів додавали 1–3 мл ТГФ, і перемішували до отримання гомогенного розчину, який в наступному, виливали у скляне кільце діаметром 24 мм та залишали до повного випаровування розчинника (товщина отриманих мембран складала близько 0.5 мм). З допомогою коркорізу із мембрани вирізали диск діаметром 1 см, який приклеювали до торця ПВХ трубки іон-селективного електроду. Перед вимірюванням, щойно виготовлені мембрани кондиціонували в 0.001 М розчині NH_4BF_4.

Прилади та устаткування

Вимірювання ЕРС проводили при температурі 22±2 ^oC з використанням ланцюга: Ag/AgCl, KCl 3 M| BF_4 $1.0\cdot10^{-3}$ моль/л (внутрішній розчин) |мембрана| досліджуваний розчин | KCl 3 M, AgCl /Ag. Поведінку та характеристики виготовлених електродів досліджували шляхом вимірювання ЕРС ланцюга у розчинах NH_4BF_4 в інтервалі концентрацій $1.0\cdot10^{-1}$–$1.0\cdot10^{-6}$ моль/л, з допомогою професійного pH/мВ/ICE-метру ORION 720 Aplus (США), електрод порівняння ORION Sure-Flow 900200, із епоксидним корпусом. Значення pH розчинів вимірювали з допомогою скляного pH-електроду ORION CW718 (за відсутності HF). Для зберігання розчинів та реагентів використовували поліпропіленовий та тефлоновий посуд. Оптичну густину розчинів при фотометричному визначенні бору вимірювали на спектрофотометрі Specord S300 та СФ-46. Спектри ЯМР реєстрували на спектрометрі Varian Gemini 200.

Оптимізація складу мембрани

В попередніх дослідженнях [22] з'ясовано, що кращими характеристиками володіють сенсори на основі іонного асоціату ЕКТІ. Для з'ясування впливу природи та концентрації пластифікатора були виготовлені ряд мембран із різними пластифікаторами (дибутилфталат, о-нітрофенілоктиловий етер, α-бромнафталін, трикрезилфосфат) (рис.2).

Максимальним часом життя та кращими аналітичними характеристиками володіють мембрани пластифіковані о-нітрофенілоктиловим етером, який і був використаний для наступних досліджень (рис.3). Залежність відгуку електродів від концентрації ІА в складі мембрани, приведена на рис.4, свідчить, що електрод проявляє чутливість щодо тетрафторборату тільки при наявності в складі мембрани іонного асоціату, причому, оптимальний відгук мембран майже не залежить від концентрації ЕАР в межах 3-5%. Співвідношення компонентів оптимізованої мембрани ІА:ПВХ:о-НФОЕ у % відповідно становить 3:33:64.

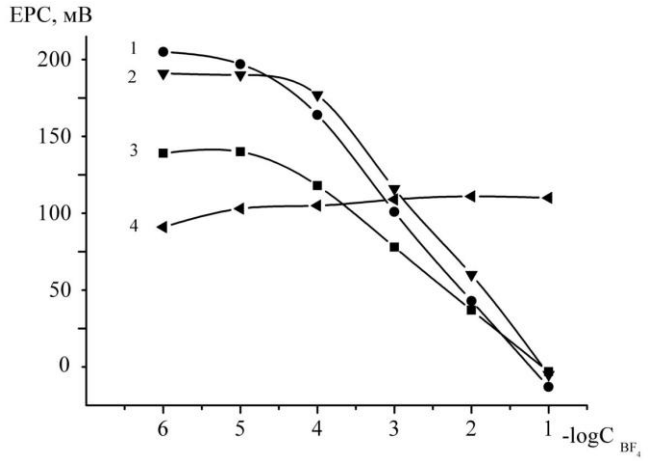

Рис.3 Вплив концентрації ІА (мас.%) у складі мембрани на крутизну електродної функції електродів 1-3%, 2 -5.2%, 3-0.5%, 4-0%.

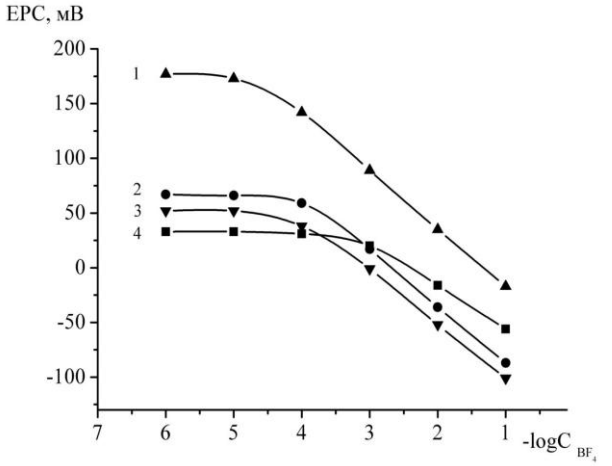

Рис.2 Вплив природи пластифікатора на відгук тетрафторборат-селективного електроду : 1- о-НФОЕ , 2-ТКФ , 3-БН , 4-ДБФ.

Основні характеристики розробленого електроду визначали згідно [23,24], при використанні в якості фонового електроліту розчинів $(NH_4)_2SO_4$ різної концентрації.

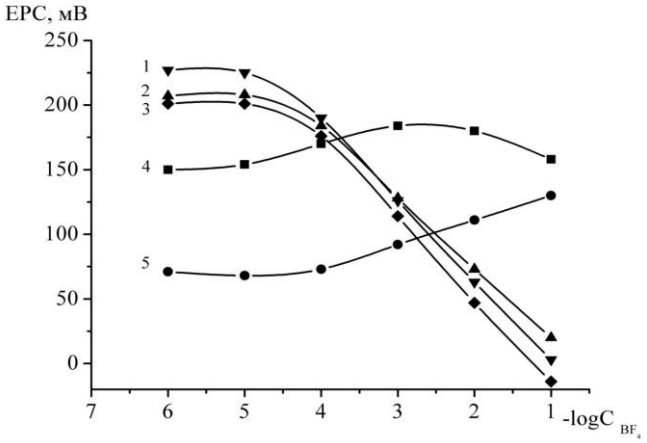

Рис.4 Вплив вмісту пластифікатора о-НФОЕ (мас.%) у складі мембрани на відгук електродів з концентрацією ІА 3% : 1-64%, 2-44%, 3-77%, 4-0%, 5-22%.

Отримані результати засвідчили, що використання в якості фонового електроліту концентрованих розчинів $(NH_4)_2SO_4$ чи $NH_4H_2PO_4$ дозволяє зменшити межу виявлення сенсору та досягти, близької до теоретичної, крутизни електродної функції (рис.5).

Визначення робочого діапазону pH

Дослідження впливу pH на поведінку електроду з оптимізованою мембраною проводили шляхом вимірювання потенціалу у розчинах, що містять сталу концентрацію тетрафторборату та характеризуються різними значеннями pH. Як приклад, на рис. 6 приведено дані отримані для двох концентрацій BF_4 іону при наявності надлишку фторид іонів. Значення потенціалу електроду практично не залежить від кислотності в межах pH 2–8. Слід відзначити, що близький до теоретичного відгук електроду до тетрафторборату зберігається і в більш кислих середовищах аж до 6 моль/л H_2SO_4. Зміна абсолютних значень EPC у кислих середовищах скоріш за все пов'язана із протолітичними (транспортними) властивостями матриці (характер змін потенціалу в кислих середовищах для двох мембран – „холостої" (без ІА) та оптимізованої – майже однаковий).

Перебіг суттєвих протолітичних процесів, пов'язаних із BF_4 іоном до 6 М H_2SO_4 малоймовірний, оскільки pK_a (HBF_4)= - 4.9 [25], аналогічний висновок можна віднести і до катіону асоціату для якого у водних розчинах pK_a <-3.

© Я.І. Студеняк, М.В. Фершал, Л.М. Кушнір

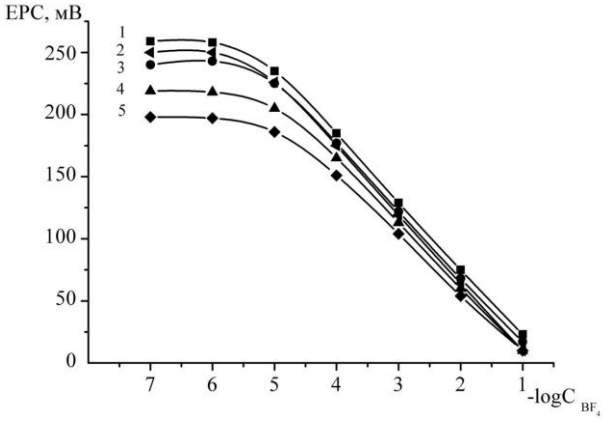

Рис.5 Вплив концентрації $(NH_4)_2SO_4$ (1-3.2 М, 2-2.4 М, 3-1.6 М, 4-0.8 М, 5- 0 М) у фоновому електроліті на відгук електроду з оптимізованим складом мембрани.

Час відгуку електроду

Час відгуку розробленого електроду визначали шляхом реєстрації потенціалу електроду при різкій зміні концентрації тетрафторборат іонів у комірці в області значень від $1.0 \cdot 10^{-6}$ до $8.7 \cdot 10^{-2}$ моль/л (рис.7). Таким чином час відгуку розробленого електроду не перевищує 1 хвилини і частіше лежить в межах від 5 до 30 сек.

З'ясуваення потенціометричної селективності

Ступінь впливу сторонніх іонів на аналітичний сигнал хімічного сенсору є однією із важливіших характеристик, яка визначає область використання [26]. Для більшості комерційних тетрафторборат селективних електродів у супровідній документації вказуються коефіцієнти потенціометричної селективності для ряду поширених аніонів, проте для сполук катіонного та нейтрального характеру із числа органічних сполук, а також для фторокомплексних форм елементів такі дані відсутні, що вимагає від аналітика проведення досліджень щодо з'ясування можливостей використання електроду для аналізу кожного об'єкту.

Для окреслення можливих сфер (різновидів об'єктів) використання розробленого електроду було визначено коефіцієнти потенціометричної селективності як до поширених аніонів, так і для ряду органічних речовин, особливо тих, що використовуються для маскування елементів, в. т.ч. бору, та фторокомплексів металів.

Визначення значень $\log K^{pot}_{BF_4^-/X}$

проводили згідно рекомендацій UIPAC [27] методом змішаних розчинів. Розраховані, на базі експериментальних досліджень, коефіцієнти потенціометричної селективності розробленого тетрафторборат селективного електроду та значення коефіцієнтів селективності комерційних електродів [16,17] представлені у Таблиці 1. Отримані дані свідчать про те, що розроблений електрод володіє високою селективністю, як стосовно поширених аніонів, так і до поширених катіонів, борної кислоти, фторокомплексів металів, традиційних маскуючих агентів (ЕДТА, оксалатів, цитратів, багатоатомних спиртів, та ін).

Аналітичне використання

Аналітичні характеристики розробленого BF_4 -селективного електроду дозволили розробити нову методику потенціометричного визначення бору в морських, гідротермальних та інших високомінералізованих водах. Методика відзначаються простотою, хорошою відтворюваністю та правильністю і передбачає наступний хід проведення аналізу:

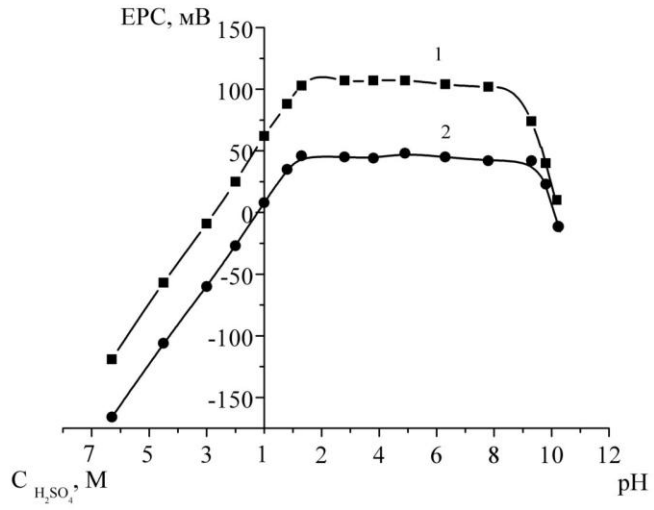

Рис.6 Вплив pH та концентрації сульфатної кислоти на ЕРС ланцюга для $1 \cdot 10^{-3}$ (1) та $1 \cdot 10^{-2}$ (2) моль/л розчинів BF_4^- (C_F =1 моль/л).

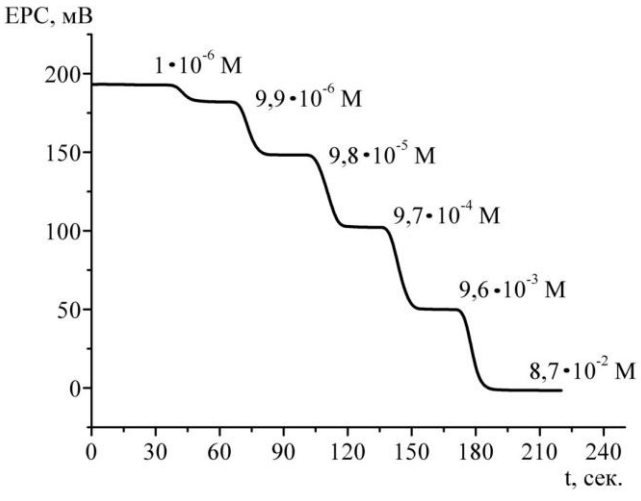

Рис.7 Кінетика відгуку розробленого електроду.

Таблиця 1. Значення коефіцієнтів потенціометричної селективності

Інтерферент X	Логарифм коефіцієнту селективності $(\log K^{pot}_{BE_4/X})$		
	[17]	[16]	Розроблений електрод
SCN^-	-0.33	-	-0.1
I^-	-0.35	1.16	-0.5
BrO_3^-	-	-3.61	-2.4
ClO_3^-	-0.88		-2.4
NO_3^-	-1.56	-2.85	-2.5
NO_2^-	-2.22	-	-2.5
Br^-	-2.07	-2.74	-3.1
{ЕДТА}$^-$	-	-	≤-3.2
HCO_3^-	-	-	-3.6
Cl^-	-2.81	-2.85	-3.8
F^-	-2.81	-2.96	-3.9
$C_2O_4^{2-}$	-	-3.25	-4.0
CH_3COO^-	-	-2.88	-4.1
Аскорбінова к-та	-	-	≤-4.1
$S_2O_3^{2-}$	-	-2.82	-4.3
{цитрат}$^-$	-	-	≤-4.5
$H_2PO_4^-$	-	-2.65	≤-5
SO_4^{2-}	-4.34	-3.08	≤-5
тіосечовина*	-	-	-3.5
$H_3BO_3^*$	-	-	-3.6
маніт*	-	-	≤-4.1
гліцерин*	-	-	≤-4.2
VO_3^-	-	-	-2.0
WO_4^{2-}	-	-	-3.6
MoO_4^{2-}	-	-	-4.2
$[TiF_6]^{2-}$	-	-	-4.0
$[SiF_6]^{2-}$	-	-	-4.1
$[AlF_4]^-$	-	-	-4.3
$[ZrF_6]^{2-}$	-	-	≤-4.3
$[FeF_4]^-$	-	-	≤-4.3
$[SbF_4]^-$	-	-	-4.4
$[SnF_6]^{2-}$	-	-	-4.5
Цетилпіридиній$^+$	-	-	-2.6
Mg^{2+}	-	-	-4.4
Ca^{2+}	-	-	≤-4.5
Pb^{2+}	-	-3.23	≤-4.5
Ni^{2+} ,Cd^{2+}	-	-3.16	≤-4.5
Cu^{2+}	-	-2.55	≤-4.5
Zn^{2+}	-	-2.25	≤-4.5
Na^+, NH_4^+	-	-	≤-5

*- коефіцієнти селективності розраховано при гіпотетичному припущенні про однозарядний характер іону.

© Я.І. Студеняк, М.В. Фершал, Л.М. Кушнір

Таблиця 2. Результати визначення бору у різних типах вод (n=5, P=0,95)

Проба	Знайдено бору в мг/л	
	Розроблена методика	Фотометрія з Азометином Н [28]
мінеральна вода 1	23.4±0.9 RSD=0.032	23.6±0.5 RSD=0.019
мінеральна вода 2	19.7±0.5 RSD=0.021	19.86±0.40 RSD=0.016
вода Чорного моря	2.39±0.06 RSD=0.020	2.27±0.22 RSD=0.078
Червоне море	6.90±0.20 RSD=0.02	6.86±0.20 RSD=0.023
Гідротермальна вода (Косино)	18.7±0.8 RSD= 0.04	17.28±0.46 RSD= 0.022

У стаканчики з полімерного матеріалу (поліпропілен) об'ємом 30 мл вводять 10 мл досліджуваної проби, добавляють 2.5 мл 1 М розчину NH_4F, 5 мл суміші сульфатної та фосфатної кислот з концентрацією 5 та 2 моль/л відповідно. Вміст стаканів перемішують пластмасовою мішалкою і залишають стояти не менше 20 хвилин. До отриманого розчину, при перемішуванні, добавляють 7.5 мл розчину аміаку (1:1) і охолоджують до кімнатної температури. Після чого проводять вимірювання потенціалу ІСЕ. Для зменшення впливу внутрілабораторних факторів, в аналогічних умовах будують градуювальний графік з використання стандартних розчинів борної кислоти. Концентрацію бору розраховують за рівнянням C_B (мг/л) = 10^{-pC} де pC значення від'ємного логарифму концентрації бору знайдене з градуювального графіку (рис. 8). Результати визначення бору у деяких мінеральних та морських водах розробленим потенціометричним та стандартним фотометричним методом з Азометином Н [28] представлені у таблиці 2. Результати для більшості зразків є близькими (оцінка за t-критерієм), проте для деяких зразків отримані дещо відмінні результати, для з'ясування правильності яких використано комбінований метод добавок із n-кратним збільшенням (зменшенням) аліквотної частини проби. Особливістю розробленої методики є те, що вона не передбачає проведення стадії розділення та концентрування, наприклад, з використанням специфічних іонообмінних смол, та використання плавикової кислоти, чим вигідно відрізняється від інших потенціометричних методик визначення бору у водах [6].

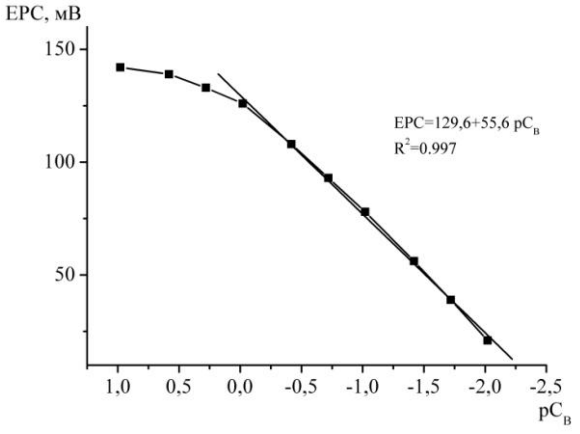

Рис.8 Градуювальний графік іонометричного визначення бору у водах.

Показано можливість використання іонного асоціату 2-(n-етилкарбазол-3)-етеніл-1,3,3-триметил-3Н-індолію з тетрафторборат іоном як електродоактивної речовини тетрафторборат-селективного електроду. Розроблений сенсор володіє достатньою селективністю стосовно поширених аніонних та катіонних форм елемен-

тів, що розширює сферу його використання та підвищує надійність іонометричних методик визначення бору. Таким чином проведення досліджень у напрямку пошуку нових електродоактивних речовин на основі ІА ціанінових барвників для іон-селективних електродів бачиться перспективним напрямком розвитку сенсорних технологій аналітичної хімії.

Максим Фершал вдячний International Visegrad Fund за часткову підтримку при виконанні даної роботи.

ЛІТЕРАТУРА

[1] R. N. Sah , P. H. Brown. Boron determination—a review of analytical methods // Microchem. Journal. – 1997. – 56. – P. 285 – 301.

[2] R. N. Sah, P. H. Brown. Techniques for boron determination and their aplication to the analysis of plant and soil samples // Plant and Soil. – 1997. – 193, № 2-3. – P. 15 – 33.

[3] R.L. Kochen . Potentiometric determination of boron in borosilicate glasses // Anal.Chim.Acta. – 1974. – 71, № 2. – P. 451 – 457.

[4] J.Gulens, P.K. Lesson. Direct ion-selctive electrode determination of micromolar boron as tetrafluoroborate // Anal. Chem. – 1980. – 52, № 13. – P. 2235 – 2237.

[5] J. Wood, K. Nicholson. Boron determination in water by ion-selective electrode // Environment International. – 1995. – 21, №2. – P. 237 – 243.

[6] R.M. Carlson, J.L. Paul. Potentiometric determination of boron as tetrafluoroborate // Anal. Chem. – 1968. – 40, № 8. – P. 1292 – 1295.

[7] Логинова Л.П., Маслий О.Г., Лях Л.М. Потенциометрическое титрование тетрафтороборат-ионов // Вестн. Харьк. ун-та. – 1986. – № 289. – С.66 – 69.

[8] F. Kluger, C. Koeberl. , Determination of boron at low abundance levels in geological materials with a tetrafluoroborate-selective electrode // Anal. Chim. Acta. – 1985. –176, P. – 127 – 134.

[9] A.A. Bunaciu, Mariana S. Ionescu, Nirvana Budişteanu, V.V. Coşofret. New BF_4 - and ClO_4 - selective membrane electrodes and their farmaceutical applications // Talanta. – 1992. – 39, №8. – P. 1001 – 1006.

[10] P. Lanza. Direct ion-selective determination of boron in gallium arsenide // Electroanalysis. – 1993. – 5, № 5-6. – P. 483 – 488.

[11] H. E. Wilde. Potentiometric determination of boron in aluminum oxide-boron carbide using an ion specific electrode // Anal. Chem. – 1973. – 45, № 8. – P. 1526 – 1528.

[12] P. Lanza, P. L. Buldini . Potentiometric determination of boron in silicon with an ion-selective electrode // Anal.Chim.Acta. – 1975. – 75, №1. – P. 149 – 157.

[13] A.N. Araújo, M.B. Etxebarria, J.L.F.C. Lima, M.C.B.S.M. Montenegro, R. Pérez Olmos. Tubular detectors for flow-injection potentiometric determination of tetrafluoroborate in electroplating baths // Anal. Chim. Acta. – 1994. – 293, № 1-2. – P. 35 – 41.

[14] K. Hiiro, T. Tanaka, A. Kawahara, S.-I. Wakida. Tetrafluoroborate selective Urushi electrode as a membrane matrix // Anal.Sci. – 1986. – 2, №2. – P. 145 – 148.

[15] A.G. Fogg, A.S. Pathan, D.T. Burns. A liquid-state tetrafluoroborate ion-selective electrode based on brilliant green tetrafluoroborate // Anal. Lett. – 1974. – 7, № 8-9. – P.545 – 551.

[16] Saad S.M Hassan, M.A.F. Elmosalami. A new tetrafluoroborate liquid membrane electrode for selective determination of boron // Frezenius Z. Anal. Chem. – 1986. – 325, № 2. – P. 178 – 180.

[17] R. Pérez-Olmos, B. Etxebarria, M.P.Ruiz, M. C. B. S. M. Montenegro, M. N. M. P. Alçada. Construction and evaluation of tetrafluoroborate selective electrodes. Aplication to plating baths analysis // Frezenius J. Anal. Chem. – 1994. – 348, №5-6. – P. 341 – 348.

[18] J. Ježková, J. Musilová, K. Vytřas. Potentiometry with perchlorate and fluoroborate ion-selective carbon paste electrodes // Electroanalysis. – 1997. – 9, № 18. – P. 1433 – 1436.

[19] Xiao-Bing Zhang, Can-Cheng Guo, Li-Xin Jian, Guo-Li Shen, Ru-Qin Yu. Fluoroborate ion sensitive PVC membrane electrode based on chloro[tetra(*m*-amino-phenyl)porphinato]- manganese as neutral carrier // Anal. Chim. Acta. – 2000. – 419, №2. – P. 227 – 233.

[20] E .Bakker, P. Bühlmann, E. Pretsch. Polymer membrane ion-selective electrodes - what are the limits // Electroanalysis. – 1999. – 11, № 15. – P. 915 – 933.

[21] F. M. Hammer, The Cyanine Dyes and Related Compounds. Wiley:New York, 1964. – 238 p.

[22] Фершал М.В., Котик О.М., Студеняк Я.І., Кушнір Л.М. Дослідження іонних асоціатів ціанінових барвників як електродо-активних речовин тетрафторборат селективних електродів//Науковий вісник УжНУ. Серія хімія . – 2007. – Вип. 17 – С. 56 – 61.

[23] K. Camman, Working with ion-selective electrodes chemical laboratory practice, Soringer-Verlag: New York, Berlin, Heidelberg, 1979.–82 p.

[24] R.P. Buck, E. Lindner. Recomendations for nomenclature of ion-selective electrodes // Pure Appl. Chem. – 1994. – 66, № 12. – P. 2527 – 2536.

[25] J.Bessiére. Reactions acide-base dans l'acide trifluoroacetique et dans quelques milieux acides : Comparaison de la force relative des acides et des bases // Anal.Chim Acta. – 1970. – 52, №1. – P. 55 – 63.

[26] E. Bakker, E. Pretsch, P. Bühlmann. Selectivity potentiometric ion sensors// Anal. Chem. – 2000. – 72, №6. – P. 1127 – 1133.

[27] E. Lindner Y. Umezawa. Performance evaluation criteria for preparation and measurement of macro and microfabricated ion-selective electrodes // Pure Appl. Chem. – 2008.– 80, № 1. – P. 85 – 104.

[28] F.J. López, E. Gimenéz, F. Hernández. Analytical study on the determination of boron in environmental water samples // Fresenius J. Anal. Chem. – 1993. – 346, № 10–12. – P. 984 – 987.

© Я.І. Студеняк, М.В. Фершал, Л.М. Кушнір