

Твердоконтактные потенциметрические сенсоры на основе наночастиц серебра в супрамолекулярной матрице для определения галогенид-ионов

***М.И. Сорвин, А.А. Савельев, И.И. Стойков, С.В. Белякова, Г.А. Евтюгин**

*Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Российская Федерация, 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18*

*Адрес для переписки: Сорвин Михаил Игоревич, E-mail: smi9999@mail.ru

Поступила в редакцию 27 мая 2022 г., после доработки – 7 сентября 2022 г.

Определение содержания галогенид-ионов в лекарственных препаратах и водах различного назначения представляет собой актуальную задачу современной аналитической химии. В работе представлен твердоконтактный потенциметрический сенсор на основе стеклоуглеродного электрода, покрытого слоем электрополимеризованного анилина и суспензией наночастиц серебра в матрице производного тиакаликс[4]арена с концевыми пирокатехиновыми группами. Суспензию получали, химически восстанавливая ионы серебра тиакаликс[4]ареном и капельно наносили на слой полианилина. Сенсор демонстрировал потенциметрический отклик на хлорид-, бромид и йодид-ионы. Для одновременного определения йодид- и бромид-ионов предложено использовать мультисенсорную систему из четырех электродов, отличающихся составом и объемом суспензии, наносимой на полимерную подложку полианилина. На выборке смесей йодид- и бромид-ионов показана возможность предсказания отклика на основе простой аддитивной модели. Аналогичным образом проводили одновременное определение обоих ионов в смесях произвольного состава. Мультисенсорная система была апробирована на определении йодид-ионов в йодсодержащих медицинских препаратах, а также йодид- и бромид-ионов в искусственных образцах минеральной воды. Методом сравнения выступала ионная хроматография. Сенсоры позволяют проводить определение от 0.1 мкМ до 10 мМ йодид- и бромид-ионов в смесях. Предложенный подход и твердоконтактные потенциметрические сенсоры могут найти применение в анализе ионного состава вод и контроля производства и хранения лекарственных препаратов.

Ключевые слова: Твердоконтактный сенсор, ионометрия, определение галогенидов, полианилин, мультисенсорная система, аддитивная модель отклика.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2022, vol. 26, no. 3, pp. 193-203

DOI: 10.15826/analitika.2022.26.3.002

Solid-contact potentiometric sensors based on silver nanoparticles in the supramolecular matrix for the determination of halogenide ions

***M.I. Sorvin, A.A. Saveliev, I.I. Stoikov, S.V. Belyakova, G.A. Evtugyn**

*Kazan (Volga-Region) federal university,
Kremlevskaya Str. 18, Kazan, 420008, Russian Federation*

*Corresponding author: Sorvin Michail Igorevich, E-mail: smi9999@mail.ru

Submitted 27 May 2022, received in revised form 07 September 2022.

Determination of halogenide ions in pharmaceuticals and various waters is an actual task for the modern analytical chemistry. In the current work, solid-contact potentiometric sensor, based on the glassy carbon electrode covered with the layer of electropolymerized polyaniline and suspension of silver nanoparticles in the matrix of thiacalix[4]arene derivative bearing terminal catechol groups, has been described. The suspension was obtained by the chemical reduction of silver ions with the thiacalix[4]arene and drop casted

on the polyaniline layer. The sensor showed potentiometric response to chloride-, bromide and iodide ions. For the simultaneous determination of iodide and bromide ions, a multi-sensor system, consisting of four electrodes with the different volumes of the suspension placed on the polyaniline layer, has been developed. The possibility of the response prediction within the simple additive model was found for the set of the iodide and bromide mixtures. In a similar manner, simultaneous determination of both ions in the variable mixtures has been performed. The multi-sensor system was tested during the determination of iodides in iodine containing pharmaceuticals and the determination of iodide and bromide ions in the artificial mineral water samples. Ionic chromatography was chosen as the comparison method. Sensors made it possible to determine from 0.1 μM to 10 mM iodide and bromide ions in mixtures. The proposed approach and solid-contact potentiometric sensors can be used in the analysis of ion content of the waters and in control of the production and storage conditions of pharmaceuticals.

Key words: Solid-contact sensor, ionometry, halogenide determination, polyaniline, multisensory system, additive model of the response

ВВЕДЕНИЕ

Потенциометрический метод определения хлорид-, бромид- и йодид-анионов широко привлекается в гидрохимическом анализе, особенно подземных, природных высокоминерализованных и столовых минеральных вод [1-3]. Повышенное содержание бромидов и йодидов может вести к образованию токсичных броматов и йодатов при окислительном обеззараживании вод, а также к образованию галогенпроизводных алифатических и ароматических углеводородов, обладающих нефротоксичностью. С другой стороны, пониженное содержание йодидов может вызывать нарушения синтеза тироидных гормонов и регуляции метаболизма [4]. Одновременное потенциометрическое определение йодидов и бромидов использовали для проведения элементного анализа бром- и йодсодержащих органических соединений [5]. Помимо ионоселективных электродов, определение указанных анионов проводят с помощью ионной хроматографии [6, 7], капиллярного электрофореза с прямым УФ-детектированием [8] и флуоресцентной спектроскопии [9]. Будучи универсальными и высокочувствительными, подобные методы дорогостоящи и имеют ограниченное применение при необходимости проведения ограниченного числа измерений вне специализированной химической лаборатории.

Ионоселективные электроды представляют собой альтернативу указанным методам анализа в силу простоты конструкции, легкости измерения сигнала и возможности варьировать размер и геометрию рабочей части электрода. Расширение возможностей потенциометрического анализа галогенидов требует дальнейшего совершенствования конструкции средств измерения, включая создание твердоточных сенсоров и расширение перечня доступных ионофоров [2, 10]. В настоящее время описаны различные ионоселективные электроды на бромид- и йодид-ионы, их характеристики приведены в табл. 1. Они обеспечивают требуемые чувствительность и селективность определения, но не всегда позволяют одновременно определять указанные

ионы в смесях в силу низкой потенциометрической селективности индивидуальных сенсоров.

В настоящее время большое внимание уделяется применению в составе ионоселективных электродов макроциклических нейтральных ионофоров [25-27]. Благодаря широким возможностям функционализации и изменения размера макрополости они демонстрируют способность к связыванию широкого круга ионов, включая галогениды. Ранее нами было показано возможности введения азотсодержащих функциональных групп в заместители нижнего обода тиакаликса[4арена для создания твердоточных потенциометрических сенсоров на катионы переходных металлов [28-30]. Помимо этого, влияние комплексообразователей и антиоксидантов на сигнал ионов железа (III) позволило использовать те же сенсоры для оценки содержания органических кислот и классификации напитков [30-32].

Повышение информативности потенциометрического анализа, как и решение задач определения нескольких ионов в одном измерении, достижимы в рамках концепции «электронного языка», предусматривающей использование массива сенсоров с ограниченной селективностью в сочетании с методами хемометрики для многопараметровой обработки результатов измерений [33-35]. Потенциометрические мультисенсорные системы нашли применение также для оценки качества пищевых продуктов, определение органолептических показателей вод и напитков, в нечисловой классификации сложных объектов контроля и в эколого-аналитическом контроле поверхностных и сточных вод. Универсальность математических алгоритмов обработки многомерных данных и вариации характеристик индивидуальных откликов сенсоров путем подбора ионофора и состава ионочувствительной мембраны открывают большие возможности для расширения области применения потенциометрического анализа.

В данной работе предложено использовать твердоточные потенциометрические сенсоры на основе полианилина, тиакаликсаренового ионофора и наночастиц серебра для определения индивидуальных галогенид-ионов в различных объектах контроля.

Таблица 1

Характеристики ионоселективных электродов для определения бромид- и йодид-ионов

Table 1

Characteristics of ion-selective electrodes for bromide and iodide determination

Ионофор	Наклон (мВ/рС)	Линейный диапазон, М	c_{lim} , М	Коэффициенты потенциометрической селективности (-lg K_{ij})	Лит.
Бромид-селективные электроды					
Допированный бором оксид графена	-54.5	$1.0 \cdot 10^{-7} - 1.0 \cdot 10^{-1}$	$7.1 \cdot 10^{-8}$	3.22 (CH_3COO^-), 1.86 (NO_3^-), 1.90 (NO_2^-), 2.82 (SO_4^{2-}), 1.95 (CO_3^{2-}), 2.84 (HCO_3^-), 1.65 (Cl), 1.94 ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$), 2.96 ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$), 1.47 (BrO_3^-)	[11]
Производные кобириновой кислоты	-34.9	$1.0 \cdot 10^{-4} - 1.0 \cdot 10^{-1}$	$2.2 \cdot 10^{-5}$	1.83 (ClO_3^-), 2.32 (CH_3COO^-), 2.34 (PO_4^{3-}), 2.37 (NO_3^-), 2.67 (NO_2^-), 2.46 (SO_4^{2-}), 2.53 (HCO_3^-), 2.78 (Cl)	[12]
14-фенилдибензо[а,а']ксантения бромид	-61.0	$3.2 \cdot 10^{-5} - 1.0 \cdot 10^{-1}$	$2.0 \cdot 10^{-5}$	3.00 (ClO_4^-), 3.00 (CH_3COO^-), 1.05 (NO_3^-), 2.21 (NO_2^-), 2.52 (SO_4^{2-}), 1.10 (Cl), 1.70 (I), 1.16 (SCN)	[13]
Ионная жидкость на основе бромиды 1,3-дигексадецилимидазолия	-60.7	$1.0 \cdot 10^{-5} - 1.0 \cdot 10^{-1}$	$3.6 \cdot 10^{-6}$	-	[14]
	-63.0	$1.0 \cdot 10^{-4} - 1.0 \cdot 10^{-1}$	$1.6 \cdot 10^{-5}$	0.08 (CH_3COO^-), 0.17 (NO_3^-), 2.82 (SO_4^{2-}), 2.54 (SO_3^{2-}), 0.87 (S^{2-}), 1.32 (F), 0.85 (Cl), 0.33 (I), 0.36 (SCN)	[15]
Комплекс 2,3,10,11-тетрафенил-1,4,9,12-тетраазациклогексадека-1,3,9,11-тетраен Zn (II)	-59.2	$2.2 \cdot 10^{-6} - 1.0 \cdot 10^{-1}$	$1.4 \cdot 10^{-6}$	4.58 (ClO_4^-), 3.26 (HPO_4^-), 3.08 (NO_3^-), 4.92 (NO_2^-), 3.49 (SO_4^{2-}), 2.60 (S^{2-}), 4.38 (F), 1.07 (Cl), 1.19 (I), 3.00 (SCN)	[16]
Fe(III)-сален	-59.0	$7.0 \cdot 10^{-6} - 1.0 \cdot 10^{-1}$	$6.0 \cdot 10^{-6}$	3.33 (ClO_4^-), 3.68 (CH_3COO^-), 3.60 ($\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$), 3.07 (NO_3^-), 3.09 (NO_2^-), 3.52 (SO_4^{2-}), 3.51 (SO_3^{2-}), 3.70 (HCO_3^-), 3.12 (F), 2.85 (Cl), 2.26 (I), 3.12 (SCN)	[17]
Pt(II) - 5,10,15,20-тетра(4-метоксифенил)порфирин	-64.4	$1.0 \cdot 10^{-5} - 1.0 \cdot 10^{-1}$	$8.0 \cdot 10^{-6}$	0.30 (ClO_4^-), 3.75 (CH_3COO^-), 1.41 (NO_2^-), 4.01 (F), 3.67 (Cl), 1.83 (I), 0.60 (SCN)	[18]
Йодид-селективные электроды					
Pt(II) - 5,10,15,20-тетра(4-метоксифенил)порфирин	-52.3	$1.0 \cdot 10^{-5} - 1.0 \cdot 10^{-1}$	$9.0 \cdot 10^{-6}$	1.27 (ClO_4^-), 2.40 (CH_3COO^-), 1.41 (NO_3^-), 2.34 (NO_2^-), 3.98 (F), 3.50 (Cl), 2.03 (Br), 1.11 (SCN)	[18]
Микрочастицы йодида серебра	-58.0	$1.0 \cdot 10^{-6} - 1.0 \cdot 10^{-1}$	$1.0 \cdot 10^{-7}$	3.05 (PO_4^{3-}), 0.95 (NO_3^-), 2.97 (NO_2^-), 3.05 (CO_3^{2-}), 3.05 (Cl), 1.05 (Br), 3.05 (IO_3^-)	[19]
Ионофор с тремя 5-йодо-1,2,3-триазольными функциональными группами	-51.9	$1.0 \cdot 10^{-6} - 1.0 \cdot 10^{-1}$	$1.0 \cdot 10^{-6}$	1.00 (ClO_4^-), 2.15 (NO_3^-), 3.70 (Cl), 2.60 (Br), 0.30 (SCN)	[20]
Халькогенидное стекло	-58.0	$1.0 \cdot 10^{-7} - 1.0 \cdot 10^{-2}$	$1.0 \cdot 10^{-7}$	3.30 (SO_4^{2-}), 2.10 (HCO_3^-), 2.35 (Cl), 1.89 (Br), 1.70 (SCN)	[21]
Порфиразин Со (II)	-56.0	$1.0 \cdot 10^{-4} - 1.0 \cdot 10^{-2}$	$2.5 \cdot 10^{-5}$	-	[22]
Pt / полианилин	-52.0	$4.0 \cdot 10^{-7} - 1.0 \cdot 10^{-1}$	$4.0 \cdot 10^{-7}$	-	[23]
Бис(транс-циннамальдегид)-1,3-пропандиимин) Hg(II) хлорид	-58.0	$1.0 \cdot 10^{-6} - 1.0 \cdot 10^{-1}$	$8.0 \cdot 10^{-7}$	2.91 (ClO_4^-), 4.68 (CH_3COO^-), 4.35 ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$), 4.32 (PO_4^{3-}), 4.76 (NO_3^-), 4.63 (NO_2^-), 3.80 (N_3^-), 4.69 (SO_4^{2-}), 4.52 (CO_3^{2-}), 4.01 (F), 3.04 (Cl), 2.07 (Br), 0.57 (CN), 1.07 (SCN)	[24]

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования

В работе использовали 5,11,17,23-тетра-трет-бутил-25,26,27,28-тетраakis-[1-(2'-гидроксиэтил)N-(3,4-дигидроксифенил)-амидокарбонил)-метокси]-2,8,14,20-тетратиакаликс[4]арен в конфигурации *1,3-альтернат* (ТКА, рис. 1) с концевыми пирокатехиновыми группами, синтезированный на кафедре органической химии Казанского федерального университета, по методике [36]. В качестве объектов анализа были выбраны лекарственные препараты на основе йодида калия – Йодомарин 100 (0.131 мг йодида калия на одну таблетку, вспомогательные вещества: лактозы моногидрат, магния гидроксикарбонат, желатин, карбоксиметилкрахмал натрия, кремния диоксид коллоидный, магния стеарат) и Микройодид 100 (0.131 мг йодида калия, вспомогательные вещества: лактоза, сахар-рафинад, кальция стеарат, аэросил, ОАО «Татхимфармпрепараты»). При определении концентрации аналитов препараты разводили раствором сульфата натрия, исходя из номинальной концентрации йодид-иона, указанной производителем, до конечной концентрации $1.0 \cdot 10^{-4}$ М. По данным ионной хроматографии препарат «Микройодид» содержал 7.50 мг/л сульфат-ионов и не содержал бромид-ионов, препарат «Йодомарин» - соответственно 8.4 мг/л сульфатов и 1.1 мг/л бромидов.

Также было проведено определение йодидов и бромидов в минеральной воде Эссентуки-17 («Висма»), Эссентуки-4 («Аква-Вайт»). По результатам хроматографического анализа вода содержала 2.32

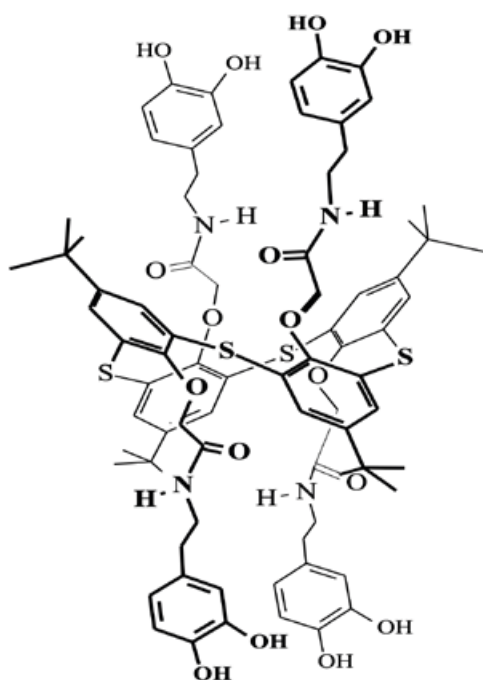


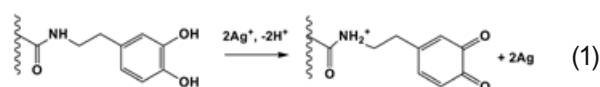
Рис. 1. Структурная формула производного тиакаликса[4]рена ТКА.

Fig. 1. Chemical structure of the derivative of thialicax[4]arene TCA.

г/л хлоридов, 0.09 г/л сульфатов и 0.03 г/л фторидов при отсутствии бромидов и йодидов.

Для изготовления потенциометрического сенсора на стеклоглеродный электрод наносили полианилин путем десятикратного сканирования потенциала в 0.1 М серной кислоте, содержащей 0.07 М свежеперегнанного анилина, при скорости сканирования 50 мВ/с. Об образовании полимера судили по характеристическим изменениям токов пика и формированию окрашенной в сине-зеленый цвет пленки на поверхности стеклоглерода. Выбранное число циклов сканирования позволяло получать плотную тонкую пленку, демонстрирующую обратимый редокс-потенциал в кислой среде. Циклические вольтамперограммы приведены на рис. 2.

Далее поверх слоя полимера наносили суспензию наночастиц серебра (ТКА-Ag). Ее готовили путем смешения раствора ТКА в ацетоне и нитрата серебра в воде с введением в смесь 0.1 мМ триэтиламина. Химическое восстановление ионов серебра происходило при участии пирокатехиновых фрагментов ТКА по реакции (1)



Смесь оставляли на сутки в темноте при комнатной температуре, о прохождении реакции судили по изменению цвета смеси до темно-желтого цвета. Образование частиц металла нанометрового размера связано с адсорбцией макроцикла на поверхности зародышей элементного серебра, препятствующей их слиянию при дальнейшем росте. Образование элементного серебра и его включение в супрамолекулярные трехмерные агрегаты было

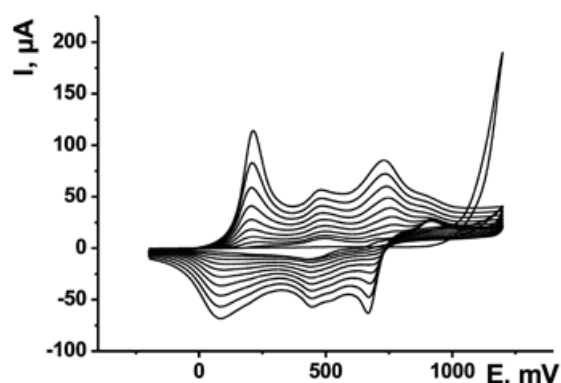


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы, полученные в процессе электрополимеризации анилина на стеклоглеродном электроде в 0.1 М серной кислоте в присутствии 0.07 М анилина. Скорость сканирования потенциала 50 мВ/с.

Fig. 2. Cyclic voltammograms recorded during the electropolymerization of aniline at glassy carbon electrode in the solution of 0.1 M sulfuric acid containing 0/07 M aniline. Scan rate 50 mV/s.

ранее подтверждено с помощью проникающей электронной микроскопии [36]. Средний размер наночастиц серебра составил 6 ± 2 нм.

Условия получения пленки полианилина и состав суспензии наночастиц серебра были установлены ранее при разработке твердоконтактных потенциометрических сенсоров на ионы металлов и дофамин [28, 29, 36].

Для получения модельных растворов галогенидов натрия, сульфата натрия и буферных растворов использовали деионизированную воду Millipore. Все использованные реактивы были категории anal. Grade или ч.д.а.

Аппаратура

Электрополимеризацию анилина проводили на стеклоуглеродных электродах с площадью рабочей поверхности 1.76 мм^2 с помощью потенциостата-гальваностата AUTOLAB-PGSTAT 302n (Metrohm Autolab, Нидерланды) в режиме многократного сканирования потенциала (10 циклов в интервале от -0.2 до 1.0 В). В качестве противоэлектрода использовали платиновую проволоку, электрода сравнения – Ag/AgCl (3.0 M KCl). Потенциометрические измерения проводили на цифровом четырехканальном иономере «Экотест-001» («Эконикс-Эксперт», Москва) в гальванической ячейке состава: стеклоуглеродный электрод | полианилин –ТКА-Аг | Cl^- (Br, I) || 3 M KCl | AgCl , Ag.

Электрод сравнения был отделен от анализируемого раствора с помощью солевого мостика.

В качестве метода сравнения использовали ионную хроматографию. Измерения проводили на ионном хроматографе ICS-5000 (Dionex, США) с кондуктометрическим детектором. Разделение анионов проводили на колонке IonPac AS11-HC 2×250 мм, элюент – 30 mM KOH , время анализа 15 мин., температура колонки 40 °С. Разделение катионов проводили на колонке IonPac CS16 $3 \cdot 250$ мм, элюент – 30 mM метансульфоновая кислота, время анализа 30 мин., температура колонки 40 °С.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Разработанные сенсоры демонстрировали устойчивый сигнал на галогенид-ионы благодаря присутствию в чувствительном слое полианилина с его смешанной электроно-ионной проводимостью, обеспечивающей обратимый сигнал на потенциалопределяющие ионы, и присутствию наночастиц серебра, образующих галогениды с потенциалопределяющими ионами.

Количество ТКА-Аг на поверхности пленки полианилина варьировали, изменяя объем аликвоты суспензии в диапазоне от 2 до 60 мкл на электрод. Липофильную соль в составе поверхностного слоя потенциометрического сенсора не использовали. Полученные сенсоры демонстрировали быстрый и обратимый отклик на галогенид-ионы с дости-

жением 90 % изменения потенциала в течение 10 – 35 с в зависимости от объема аликвоты ТКА-Аг. Потенциометрический отклик связан с равновесием образования малорастворимых галогенидов серебра на поверхности частиц металла. Ионы HPO_4^{2-} , SO_4^{2-} , HCO_3^- , NO_3^- в отсутствие галогенид-ионов не влияли на потенциал сенсора вплоть до концентрации 10 мМ. Сигналы на хлорид-, бромид и иодид-ионы зависели от природы и концентрации электролита и были наиболее устойчивы в присутствии $0.05 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$.

Варьирование количества суспензии ТКА-Аг на электроде показало, что при внесении малых (до 10 мкл) объемов смеси отклик электрода на хлорид- и бромид-ионы отсутствовал. Изменение потенциала электрода в присутствии йодид-ионов было связано с их участием в окислительно-восстановительных превращениях полианилина. Об этом говорила характерная форма градуировочной зависимости с резким скачком потенциала в области концентраций 0.1 – 1.0 мМ и соответствующим ему супернормальным наклоном концентрационной зависимости. Очевидно, малые аликвоты не позволяли полностью закрыть поверхность полианилина. В результате регистрируемый потенциал имел смешанный характер и был связан с общим изменением редокс-потенциала анализируемого раствора. С увеличением объема аликвоты суспензии серебра наклоны градуировочных зависимостей хлорид- и бромид-ионов увеличивались, достигая значений, близких к теоретическим 59 мВ на декаду. Наилучшие результаты определения индивидуальных ионов были получены при нанесении 40 мкл суспензии ТКА-Аг. Интервалы определяемых концентраций хлорид- и бромид-ионов составили 1 мкМ – 10 мМ. Йодид-ионы лучше определялись в присутствии постоянных низких концентраций сульфата натрия (1 мМ), где область линейности охватывала диапазон 1.0 мкМ – 10 мМ. Увеличение концентрации фонового электролита до 0.05 M приводило к некоторому сужению диапазона определяемых концентраций при увеличении наклона линейной части графика. Пределы обнаружения (c_{lim}) устанавливали по соотношению критерию 3σ . По сравнению с характеристиками аналогичных ионоселективных электродов на бромид- и йодид-ионы, описанных в литературе (табл. 1), разработанные потенциометрические сенсоры демонстрируют сопоставимые или лучшие пределы обнаружения и несколько более узкие интервалы определяемых концентраций. Сенсоры демонстрировали постоянство отклика в течение по крайней мере пяти последовательных измерений и суточный дрейф в 5 – 15 мВ при хранении в фоновом электролите (данные для концентрации определяемых ионов 0.1 мМ). Возможная причина дрейфа состоит в изменении размерного состава наночастиц серебра и как следствие – редокс-равновесий на границе электрод – раствор.

Таблица 2

Характеристики градуировочных зависимостей определения галогенид-ионов с помощью стеклоглеродных электродов, модифицированных полианилином и суспензией ТКА-Ag

Table 2

Analytical characteristics of halogenide determination with glassy carbon electrodes modified with polyaniline and suspension of TCA-Ag

Объем аликвоты ТКА-Ag, условия измерения	Аналит	$E, \text{ мВ} = a + b \cdot pC$		n	R	Линейный диапазон, M	c_{lim}, M
		$a \pm \Delta a$	$b \pm \Delta b$				
10 мкл, 1 мМ Na ₂ SO ₄	Cl ⁻	168 ± 2	8.5 ± 0.6	10	0.9608	1 · 10 ⁻⁶ ÷ 5 · 10 ⁻²	5 · 10 ⁻⁷
	Br ⁻	159 ± 3	9.1 ± 0.7	10	0.9518	1 · 10 ⁻⁶ ÷ 5 · 10 ⁻²	5 · 10 ⁻⁷
	I ⁻	101 ± 6	18 ± 2	10	0.9507	1 · 10 ⁻⁶ ÷ 5 · 10 ⁻²	3 · 10 ⁻⁷
20 мкл, 1 мМ Na ₂ SO ₄	Cl ⁻	139 ± 4	17 ± 1	13	0.9582	1 · 10 ⁻⁶ ÷ 1 · 10 ⁻²	4 · 10 ⁻⁷
	Br ⁻	110 ± 1	9.6 ± 0.3	11	0.9877	5 · 10 ⁻⁶ ÷ 1 · 10 ⁻²	1 · 10 ⁻⁶
	I ⁻	95 ± 2	15.7 ± 0.7	13	0.9793	1 · 10 ⁻⁶ ÷ 1 · 10 ⁻²	5 · 10 ⁻⁷
40 мкл, 1 мМ Na ₂ SO ₄	Cl ⁻	115 ± 2	8.0 ± 0.6	13	0.9828	1 · 10 ⁻⁶ ÷ 1 · 10 ⁻²	3 · 10 ⁻⁷
	Br ⁻	61 ± 9	28 ± 2	5	0.9781	1 · 10 ⁻⁵ ÷ 2 · 10 ⁻⁴	4 · 10 ⁻⁶
	I ⁻	-190 ± 30	75 ± 7	13	0.9881	1 · 10 ⁻⁶ ÷ 1 · 10 ⁻²	5 · 10 ⁻⁷
60 мкл, 1 мМ Na ₂ SO ₄	Cl ⁻	160 ± 5	6.4 ± 1.2	13	0.6924	1 · 10 ⁻⁶ ÷ 1 · 10 ⁻²	5 · 10 ⁻⁷
	Br ⁻	168 ± 4	16 ± 2	5	0.9617	5 · 10 ⁻⁶ ÷ 1 · 10 ⁻³	1 · 10 ⁻⁶
	I ⁻	105 ± 15	33 ± 3	13	0.8896	1 · 10 ⁻⁶ ÷ 1 · 10 ⁻²	4 · 10 ⁻⁷
40 мкл, 50 мМ Na ₂ SO ₄	Cl ⁻	-21 ± 2	57 ± 7	8	0.9980	5 · 10 ⁻⁵ ÷ 1 · 10 ⁻²	1 · 10 ⁻⁵
	Br ⁻	-80 ± 20	64 ± 5	13	0.9813	1 · 10 ⁻⁶ ÷ 1 · 10 ⁻²	5 · 10 ⁻⁷
	I ⁻	-380 ± 90	104 ± 8	6	0.9826	1 · 10 ⁻⁶ ÷ 5 · 10 ⁻⁵	5 · 10 ⁻⁷

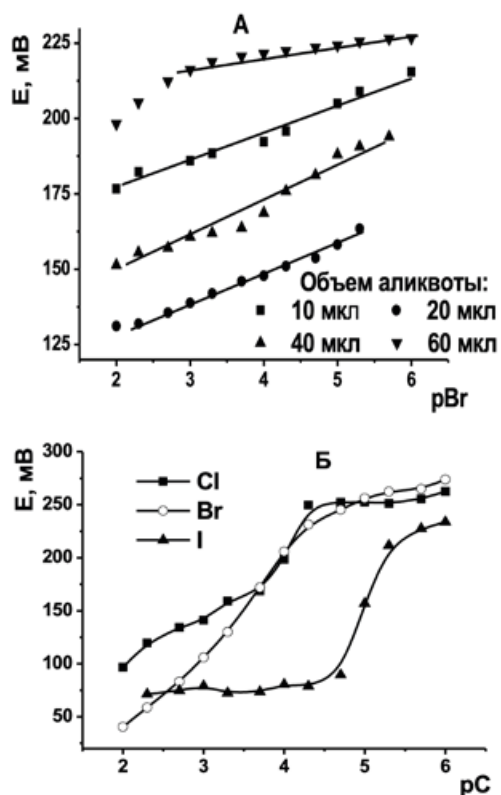


Рис. 3. Градуировочные зависимости определения бромид-иона в 1.0 мМ растворе сульфата натрия в зависимости от аликвоты суспензии ТКА-Ag (А) и галогенид-ионов в 0.05 М Na₂SO₄ при нанесении на электрод 40 мкл суспензии ТКА-Ag.

Fig. 3. Calibration curves of bromide ion determination in 1.0 mM solution of sodium sulfate depending on the aliquot of TCA-Ag suspension (A) and those of halogenide ions in 0.05 M Na₂SO₄ at the electrode covered with 40 μl of TCA-Ag suspension (B).

Примеры градуировочных зависимостей определения галогенид-ионов в различных условиях формирования поверхностного слоя сенсора и измерения его сигнала приведены на рис. 3, аналитические характеристики определения – в табл. 2.

Разработанный твердоконтактный сенсор не позволил проводить раздельное определение бромид- и йодид-ионов из их смесей. Поэтому было предложено использовать мультисенсорную систему, состоящую из четырех ионоселективных электродов одинаковой конструкции, изготавливаемых на основе стеклоглеродных электродов одного диаметра. Система включала электроды, покрытые полианилином (сенсор 1), полианилином и ТКА (сенсор 2), а также сенсоры на основе полианилина и суспензии ТКА-Ag (аликвоты нанесения 20 и 40 мкл, сенсоры 3 и 4, соответственно). Было изготовлено по четыре сенсора каждого типа, используя один и тот же набор реактивов. Для моделирования потенциометрического отклика в смеси бромид- и йодид-ионов были измерены сигналы полученных 16 сенсоров при варьировании концентрации аналитов в интервале от 1·10⁻⁴ до 1·10⁻² М. Всего было протестировано 36 модельных смесей бромид и йодида натрия. Результаты измерений (изменение потенциала сенсоров) статистически обрабатывали совместно без усреднения результатов измерения индивидуальных сенсоров.

Предварительный анализ результатов измерения сигналов сенсоров в модельных смесях показал, что в пределах линейного участка зависимости потенциала от концентрации галогенид-иона в однокомпонентных растворах хорошую аппроксимацию отклика дает аддитивная модель (2).

$$E_{ijk} = a_0 + a_1 \cdot pC_i + a_2 \cdot pC_{2j} + \varepsilon_{ijk}. \quad (2)$$

Здесь индексы i и j относятся к йодид- и бромид-ионам модельной смеси с концентрациями C_1 и C_2 , соответственно, k – номер параллельного измерения для данных значений i и j ($k = 1 - 4$ для четырех сенсоров идентичного состава поверхностного слоя), ε_{ijk} – случайная ошибка измерения. В результате моделирования были получены значения коэффициентов модели a_0 , a_1 и a_2 и рассчитаны среднеквадратические ошибки оценки отклика как функции концентрации йодид- и бромид-ионов. Результаты моделирования отклика сенсоров приведены в табл. 3. Для построения модели использовали язык программирования R 2.7.2 (библиотека GLM пакета MASS). Число значащих цифр в табл. 3 отвечает устойчивости решения в рамках принятой аддитивной модели и исходного набора данных. В фактических расчетах применение библиотек R для моделирования давало 6 значащих цифр, округление определяли, исходя из единственности решения (однозначности получаемого набора коэффициентов линейных регрессий).

Следует отметить, что представление потенциала сенсора как линейной комбинации логарифмов концентрации потенциалопределяющих ионов является чисто эмпирическим подходом, не основанным на использовании уравнения Никольского-Эйзенмана. Применение указанного подхода связано с тем, что он предъявляет менее строгие требования к воспроизводимости и устойчивости сигнала сенсоров, а также с тем, что его применение показало удовлетворительные результаты моделирования состава смесей хлорид- и бромид-ионов. Применимость модели определяется рамками варьирования концентраций анионов в модельных смесях.

Построенная модель позволяет устанавливать произвольные значения pC_1 , pC_2 концентраций йодид- и бромид-ионов, отличающиеся от их значений в модельных смесях, по экспериментальному значению отклика сенсоров. Для этого использовали функцию плотности нормального распределения, пропорциональную вероятности полученного значения отклика при заданном сочетании концентраций, которую можно вычислить из модели (3):

$$p(pC | E) = \frac{p(E | pC)p(pC)}{p(E)}, \quad (3)$$

где $p(pC|E)$ - распределение вероятности значений концентрации при данном значении отклика сенсора, $p(E|pC)$ - распределение вероятности значений отклика при данном значении концентраций по модели (2), $p(pC)$ - априорная вероятность концентрации иона, принятая одинаковой для всех концентраций потенциалопределяющих ионов, $p(E)$ - нормирующий множитель, получаемый интегрированием $p(E|pC)$ по всем концентрациям в области построения модели. Считая ошибку измерения отклика сенсоров независимой, вероятность сочетания концентраций анализируемого раствора определяется как произведение вероятностей, полученных для индивидуальных сенсоров $p(pC|E_1, E_2, E_3, E_4)$ по ур. (4)

$$p(pC | E_1, E_2, E_3, E_4) = p(pC | E_1)p(pC | E_2)p(pC | E_3)p(pC | E_4). \quad (4)$$

Интегрируя по области допустимых значений концентрации с использованием указанной вероятности, можно вычислить математическое ожидание сочетания концентраций для любого сочетания откликов индивидуальных сенсоров. Имея распределение $p(pC|E)$, оценку концентрации ионов в смеси определяли как математическое ожидание $\int_{E_{\min}}^{E_{\max}} pC \cdot p(pC | E) dE$. Результаты вычислений приведены в табл. 4.

Из полученных данных видно, что в большинстве случаев прогнозные значения концентрации галогенид-ионов не отличаются от истинного более чем на 7-8 отн. %, что сопоставимо с удвоенной погрешностью измерения потенциала твердоконтактного сенсора (2.5 - 2.7 %).

Разработанная мультисенсорная система была опробована на определении йодид-ионов в препаратах «Йодомарин 100» и «Микройодид 100». Результаты измерения содержания йодид-ионов приведены в табл. 5. Следует отметить, что для препарата «Микройодид» было зафиксировано занижение содержания йодид-ионов относительно заявленного производителем и потенциометрическим, и хроматографическим методом.

Аналогичным образом проводили определение бромид- и йодид-ионов в образцах минеральной воды «Ессентуки 17». Для оценки возможностей мультисенсорной системы в образцы вводили бромид и йодид натрия в номинальной концентрации 0.1 и 1.0 мМ. Результаты измерений приведены в табл. 6.

Как показывают полученные результаты, разработанная мультисенсорная система позволяет проводить одновременное определение йодид- и бромид-ионов в минерализованных водах с погрешностью, сопоставимой с погрешностью измерения сигнала индивидуального сенсора в растворе одного из указанных ионов.

Таблица 3

Коэффициенты модели отклика потенциометрических сенсоров на бромид- и йодид-ионы и среднеквадратические ошибки (СКО) по результатам измерения модельных смесей анионов

Table 3

Model coefficients of the response of potentiometric sensors to bromide and iodide ions and mean square errors (MSE) calculated from the measurements in model mixtures of anions

	a_0	a_1	a_2	СКО
E_1	-49.38	79.16	2.81	29.55
E_2	81.81	39.18	6.12	8.62
E_3	130.17	-74.78	60.33	61.49
E_4	-99.71	69.67	38.46	38.60

Таблица 4

Сравнение прогнозных и истинных значений концентраций бромид- (pBr) и йодид- (pI) ионов в искусственных смесях по результатам измерений с помощью мультисенсорной системы в рамках аддитивной модели отклика

Таблица 4

The comparison of real and predicted concentrations of bromide (pBr) and iodide (pI) ions in artificial mixtures based on the results of the measurements with the multi-sensor system in the framework of the additive model of the response

Состав смеси				Состав смеси			
pBr		pI		pBr		pI	
Прогноз	Введено	Прогноз	Введено	Прогноз	Введено	Прогноз	Введено
3.182	3.0	3.126	3.3	2.269	2.3	2.975	2.3
3.071	3.0	2.723	3.3	2.146	2.3	3.145	2.3
2.865	3.0	3.155	3.3	2.023	2.3	2.908	2.3
3.138	3.0	3.008	3.0	2.246	2.3	2.775	2.0
3.027	3.0	2.632	3.0	2.184	2.3	2.736	2.0
3.033	3.0	3.124	3.0	1.985	2.3	2.707	2.0
3.163	3.0	2.446	2.3	2.287	2.0	2.489	3.3
3.086	3.0	1.939	2.3	2.303	2.0	2.559	3.3
2.886	3.0	3.238	2.3	1.920	2.0	2.412	3.3
2.809	3.0	2.410	2.3	2.079	2.0	2.356	3.0
3.075	3.0	2.127	2.0	2.261	2.0	2.458	3.0
3.011	3.0	1.936	2.0	1.938	2.0	2.326	3.0
2.620	3.0	2.020	2.0	2.056	2.0	2.251	2.3
2.348	2.3	3.118	3.3	2.242	2.0	2.360	2.3
2.185	2.3	3.247	3.3	2.101	2.0	2.319	2.3
2.112	2.3	3.205	3.3	2.036	2.0	2.172	2.0
2.259	2.3	3.025	3.0	2.180	2.0	2.372	2.0
2.149	2.3	3.191	3.0	1.939	2.0	2.253	2.0
2.051	2.3	3.123	3.0				

Таблица 5

Результаты определения йодида в препаратах «Йодомарин 100» и «Микройодид 100» с помощью твердоконтактных потенциометрических сенсоров с суспензией серебра и ионной хроматографии ($n = 6; p = 0.95, t_{табл} = 2.45, F = 4.28$).

Table 5

The results of the iodide determination in medications “Iodomarin 100” and “Microiodide 100” by solid-contact potentiometric sensors with suspension of silver and by ionic chromatography ($n = 6; p = 0.95, t_{table} = 2.45, F = 4.28$)

Препарат	Найдено йодид-иона, М		$t_{эксп.}$	F
	Потенциометрический метод	Ионная хроматография		
«Йодомарин 100»	$(1.2 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$	$(0.9 \pm 0.08) \cdot 10^{-4}$	2.1	0.37
«Микройодид 100»	$(5.9 \pm 0.8) \cdot 10^{-5}$	$(6.2 \pm 0.2) \cdot 10^{-5}$	2.3	1.04

Таблица 6

Результаты определения йодид- и бромид-ионов искусственно приготовленном образце минеральной воды «Эссентуки 17» с помощью твердоконтактных сенсоров с суспензией серебра и ионной хроматографии ($n = 6; p = 0.95, t_{табл} = 2.45, F = 4.28$).

Table 6

The results of the iodide and bromide determination in the artificial sample of “Essentuki” mineral water by solid-contact sensors with the silver suspension and by ionic chromatography ($n = 6; p = 0.95, t_{table} = 2.45, F = 4.28$)

Введено, М	Найдено йодид-иона, М		$t_{эксп.}$	F
	Потенциометрический метод	Ионная хроматография		
Бромид-ион, $1.0 \cdot 10^{-4}$	$(1.1 \pm 0.09) \cdot 10^{-4}$	$(9.7 \pm 0.1) \cdot 10^{-5}$	1.1	0.45
Йодид-ион, $1.0 \cdot 10^{-4}$	$(1.1 \pm 0.07) \cdot 10^{-4}$	$(1.2 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$	1.0	0.32
Бромид-ион, $1.0 \cdot 10^{-3}$	$(1.0 \pm 0.09) \cdot 10^{-3}$	$(1.2 \pm 0.08) \cdot 10^{-3}$	1.1	0.30
Йодид-ион, $1.0 \cdot 10^{-3}$	$(1.3 \pm 0.2) \cdot 10^{-3}$	$(9.5 \pm 0.5) \cdot 10^{-3}$	1.4	1.73

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработаны твердоконтактный потенциометрические сенсоры на основе стеклоуглеродного электрода, модифицированного электрополимеризованным полианилином и суспензией наночастиц серебра в матрице производного тиакаликсарена с пирокатехиновыми фрагментами в заместителях нижнего обода. Проведено исследование различных способов модификации макроцикл играл роль химического восстановителя ионов серебра на стадии образования наночастиц металла и стабилизатора формирующейся суспензии наночастиц. Предложенный способ формирования чувствительного слоя твердоконтактных потенциометрических сенсоров позволил получить быстрый и обратимый сигнал на хлорид-, бромид- и йодид-ионы. В то же время, селективность регистрируемого сигнала оказалась недостаточной для одновременного определения йодид- и бромид-ионов. Для улучшения характеристик их определения предложено использовать мультисенсорную систему, состоящую из четырех сенсоров с различным составом чувствительного слоя. Анализ отклика в смесях потенциалопределяющих ионов показал возможность применения аддитивной модели отклика для моделирования смещения потенциала сенсоров. На этой основе проведено определение произвольных концентраций йодида и бромид-ионов с относительной погрешностью, сопоставимой с удвоенной погрешностью измерения сигнала индивидуального сенсора в отношении одного из указанных ионов. Работоспособность предложенного подхода была подтверждена при определении содержания йодид-ионов в йодсодержащих лекарственных препаратах и одновременного определения йодид- и бромид-ионов в искусственных образцах минеральной воды. Методом сравнения для контроля правильности определения аналитов служила ионная хроматография. Разработанные подходы и сенсоры могут в перспективе найти применение в контроле содержания галогенидов в одах различной этиологии и в контроле процессов, применяемых в серебряной фотографии, очистке вод путем их хлорирования и реагентного удаления органических загрязняющих веществ.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности № 0671-2020-0063.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was funded by the subsidy allocated to Kazan Federal University for the state assignment in the sphere of scientific activities (grant No 0671-2020-0063).

ЛИТЕРАТУРА

1. Слепченко Г.Б., Пикула Н.П., Дубова Н.М., Щукина Т.И., Жарков О.С. Электрохимический контроль качества вод (обзор) // Известия Томского политехнического университета. 2009. Т. 314. № 3. С. 59-70.
2. Suman S., Singh R. Anion selective electrodes: A brief compilation // *Microchem. J.* 2019. V. 149. Article 104045.
3. Crespo G.A. Recent Advances in Ion-selective membrane electrodes for in situ environmental water analysis // *Electrochim. Acta.* 2017. V. 245. P. 1023-1034.
4. Andersson M., Karumbunathan V., Zimmermann M.B. Global iodine status in 2011 and trends over the past decade // *J. Nutr.* 2012. V. 142. P. 744-750.
5. Фадеева В.П., Дерябина Ю.М., Никуличева О.Н., Тихова В.Д. Одновременное определение галогенов в органических соединениях с использованием ионоселективных электродов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. С. 19-23.
6. Highly sensitive determination of iodide by ion chromatography with amperometric detection at a silver-based carbon paste electrode / Malongo T. K. [et al.] // *Talanta.* 2008. V. 76. P. 540-547.
7. Villagrán C., Deetlefs M., Pitner W.R., Hardacre C. Quantification of halide in ionic liquids using ion chromatography // *C. Villagrán, // Anal. Chem.* 2004. V. 76. P. 2118-2123.
8. Kocaturk N., Oztekin N., Erim F.B. Direct determination of bromide ions in seawater by capillary zone electrophoresis using polyethyleneimine-coated capillaries // *Anal. Bioanal. Chem.* 2003. V. 377. P. 1207-1211.
9. Garcia-Figuero A., Pena-Pereira F., Lavilla L., Bendicho C. Headspace single-drop microextraction coupled with microvolume fluorospectrometry for highly sensitive determination of bromide // *Talanta.* 2017. V. 170. P.9-14.
10. Михельсон К.Н., Пешкова М.А. Химические сенсоры на основе ионофоров: достижения и перспективы // Успехи хим. 2015. Т. 84. С. 555-578.
11. BGO/AlFu MOF core shell nano-composite based bromide ion-selective electrode / Kaur N. [et al.] // *J. Environ. Chem. Eng.* 2020. V. 8. Article 104375.
12. Isildak Ö., Özbek O., Yigit K.M. A bromide-selective PVC membrane potentiometric sensor // *Bulg. Chem. Commun.* 2020. V. 52. P. 448-452.
13. A bromide ion-selective polymeric membrane electrode based on a benzo-derivative xanthenium bromide salt / Shamsipur M. [et al.] // *Anal. Chim. Acta.* 2000. V. 418. P. 197-203.
14. Восстановленный оксид графена в конструкции твердотельного бромид-селективного электрода / Шведене Н.В. [et al.] // Журн. анал. хим. 2015. Т. 70, №3. С. 330-335.
15. Rzhavskaya A.V., Shvedene N.V., Pletnev I.V. Solidified ionic liquid as crystalline sensing element of the bromide selective electrode // *Sens. Actuators B.* 2014. V. 193. P. 563-567.
16. Singh A.K., Mehtab S., Saxena P. A bromide selective polymeric membrane electrode based on Zn (II) macrocyclic complex // *Talanta.* 2006. V. 69. P. 1143-1148.
17. Novel bromide PVC-based membrane sensor based on iron (III)-salen / Ganjali M.R. [et al.] // *Electroanalysis.* 2004. V. 16. P. 910-914.
18. Potentiometric sensors for iodide and bromide based on Pt (II)-porphyrin / Vlascici D. [et al.] // *Sensors.* 2018. V. 18. Article 2297.
19. Cincy, J., Milja, T.E., Prathish, K.P. Fabrication of a flexible carbon cloth based solid contact iodide selective electrode // *Anal. Methods.* 2017. V. 9. P. 2947-2956.

20. Tan A.Y., Neo Z.H., Lim J.Y., Goh S.S. Halogen bonding ionophore for potentiometric iodide sensing // *Anal. Chem.* 2021. V. 93. P. 15543-15549.
21. Enseleit U., Feller C., Partsch U., Vonau W. Iodide determination with chalcogenide glass electrodes // *J. Solid State Electrochem.* 2021. V. 25. P. 2293-2300.
22. Cobalt (II) porphyrine as an active component of iodide-selective electrodes / Otkidach K.N. [et al.] // *Moscow University Chem. Bull.* 2016. V. 71. P. 270-276.
23. Han W.S., Lee Y.H., Lee S.N., Hong T.K. Iodide ion selective poly(aniline) solid contact electrode based on quinine-Cu ionophores // *J. Anal. Chem.* 2011. V. 66. P. 854-858.
24. Karimipour G., Gharaghani S., Ahmadpour R. Bis(trans-cinnamaldehyde)-1,3-propanediimine mercury(II) chloride, [Hg(BPPPB)Cl₂] as carrier for construction of iodide selective electrode *E-J. Chem.* 2012. V. 9. P. 2565-2574.
25. Shishkanova T.V., Sýkora D., Sessler J.L., Král V. Potentiometric response and mechanism of anionic recognition of heterocalixarene-based ion selective electrodes. *Anal. Chim. Acta* 2007. V. 587, № 2, P. 247-253.
26. Gupta V.K., Ludwig R., Agarwal S. Anion recognition through modified calixarenes: a highly selective sensor for monohydrogen phosphate // *Anal. Chim. Acta* 2005. V. 538, № 1-2. P. 213-218.
27. Lim J.Y.C., Beer P.D. Electrochemical bromide sensing with a halogen bonding [2]rotaxane // *Eur. J. Org. Chem.* 2019. V. 21. P. 3433-3441.
28. Ag selective electrode based on glassy carbon electrode covered with polyaniline and thiocalix[4]arene as neutral carrier / Evtugyn G.A. [et al.] // *Talanta*. 2007. V. 71, №4. P.1720-1727.
29. Selectivity of solid-contact Ag potentiometric sensors based on thiocalix[4]arene derivatives / Evtugyn G.A. [et al.] // *Talanta*. 2008. V. 76, № 2. P. 441-447.
30. Solid-contact potentiometric sensors and multisensors based on polyaniline and thiocalixarene receptors for the analysis of some beverages and alcoholic drinks / Sorvin M. [et al.] // *Frontiers Chem.* 2018. V. 6. Article 134.
31. Discrimination of apple juice and herbal liqueur brands with solid-state electrodes covered with polyaniline and thiocalixarenes / Evtugyn G.A. [et al.] // *Talanta* 2010. V. 82, № 2. P. 613-619.
32. Potentiometric sensors based on polyaniline and thiocalixarenes for green tea discrimination / Evtugyn G.A. [et al.] // *Electroanalysis*. 2011. V. 23, № 5. P. 1081-1088.
33. Valle M. d Chapter 30 Potentiometric electronic tongues applied in ion multidetermination // *Compr. Anal. Chem.* 2007. V. 49. P. 721-753.
34. Потенциометрические сенсоры и мультисенсорные системы для определения лантанидов / Ярошенко И.С. [et al.] // *Журн. анал. хим.* 2019. Т. 74, № 10. С. 784-800.
35. Власов Ю.Г., Легин А.В., Рудницкая А.М. Мультисенсорные системы типа электронный язык - новые возможности создания и применения химических сенсоров. *Успехи химии.* 2006. Т. 75, № 2. С. 141-150.
36. Dopamine sensor based on a composite of silver nanoparticles implemented in the electroactive matrix of calixarenes / Evtugyn G.A. [et al.] // *Electroanalysis*. 2011. V. 23, №1 0. P. 2281-2289.
- of Tomsk Polytechnic University], 2009, vol. 314, no. 3, pp. 59-70 (in Russian).
2. Suman S., Singh R. [Anion selective electrodes: A brief compilation]. *Microchem. J.*, 2019. vol.149, Article 104045. doi: 10.1016/j.microc.2019.104045.
3. Crespo G.A. Recent Advances in Ion-selective membrane electrodes for in situ environmental water analysis. *Electrochim. Acta.*, 2017, vol. 245, pp. 1023-1034. doi: 10.1016/j.electacta.2017.05.159.
4. Andersson M., Karumbunathan V., Zimmermann M.B. Global iodine status in 2011 and trends over the past decade. *J. Nutr.*, 2012, vol. 142, pp. 744-750. doi: 10.3945/jn.111.149393.
5. Fadeeva V.P., Deriabina Iu.M., Nikulicheva O.N., Tikhova V.D. Odnovremennoe opredelenie galogenov v organicheskikh soedineniiakh s ispol'zovaniem ionoselektivnykh elektrodov [Simultaneous Determination of Halogens in Organic Compounds Using Ion-Selective Electrodes]. *Zavodskaja laboratorija. Diagnostika materialov [Industrial laboratory. Diagnostics of materials]*, 2015, vol. 81, no. 7. pp. 19-23 (in Russian).
6. Malongo, T.K., Patris, S., Macours, P., Cotton, F., Nsangu, J., Kauffmann, J.M. Highly sensitive determination of iodide by ion chromatography with amperometric detection at a silver-based carbon paste electrode. *Talanta*, 2008, vol. 76, pp. 540-547. doi: 10.1016/j.talanta.2008.03.053.
7. Villagrán C., Deetlefs M., Pitner W.R., Hardacre C. Quantification of halide in ionic liquids using ion chromatography. *Anal. Chem.*, 2004, vol. 76, pp. 2118-2123. doi: 10.1021/ac035157z.
8. Kocaturk N., Oztekin N., Erim F.B. Direct determination of bromide ions in seawater by capillary zone electrophoresis using polyethyleneimine-coated capillaries. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2003, vol. 377, pp. 1207-1211. doi: 10.1007/s00216-003-2210-9.
9. Garcia-Figuero A., Pena-Pereira F., Lavilla L., Bendicho C. Headspace single-drop microextraction coupled with microvolume fluorospectrometry for highly sensitive determination of bromide. *Talanta*, 2017, vol. 170, pp. 9-14. doi: 10.1016/j.talanta.2017.03.090.
10. Mikhel'son K.N., Peshkova M.A. Advances and trends in ionophore-based chemical sensors. *Russ. Chem. Rev.* 2015, vol. 84, no. 6. pp. 555-578. doi: 10.1070/RCR4506.
11. Kaur, N., Kaur, J., Badru, R., Kaushal, S., Singh, P.P. BGO/AlFu MOF core shell nano-composite based bromide ion-selective electrode. *J. Environ. Chem. Eng.*, 2020, vol. 8, Article 104375. doi: 10.1016/j.jece.2020.104375.
12. Isildak Ö., Özbek O., Yigit K.M. A bromide-selective PVC membrane potentiometric sensor. *Bulg. Chem. Commun.*, 2020, vol. 52, pp. 448-452. doi: 10.34049/bcc.52.4.5235.
13. Shamsipur, M., Rouhani, S., Mohajeri, A., Ganjali, M.R., Rashidi-Ranjbar, P. A bromide ion-selective polymeric membrane electrode based on a benzo-derivative xanthenium bromide salt. *Anal. Chim. Acta.*, 2000, vol. 418, pp. 197-203. doi: 10.1016/S0003-2670(00)00954-5.
14. Shvedene, N.V., Rzhavskaia, A.V., Anuchin, N.M., Kapitanova, O.O., Baranov, A.N., Pletnev, I.V. Reduced graphene oxide in the construction of solid-state bromide-selective electrode. *J. Anal. Chem.*, 2015, vol. 70, pp. 378-383.
15. Rzhavskaia A.V., Shvedene N.V., Pletnev I.V. Solidified ionic liquid as crystalline sensing element of the bromide selective electrode. *Sens. Actuators B.*, 2014, vol. 193, pp. 563-567. doi: 10.1016/j.snb.2013.11.067.
16. Singh A.K., Mehtab S., Saxena P. A bromide selective polymeric membrane electrode based on Zn (II) macrocyclic complex. *Talanta*, 2006, vol. 69, pp. 1143-1148. doi: 10.1016/j.talanta.2005.12.028.
17. Ganjali, M.R., Norouzi, P., Golmohammadi, M., Rezapour, M., Salavati-Niasari, M. Novel bromide PVC-based membrane

REFERENCES

1. Slepchenko G.B., Pikula N.P., Dubova N.M., Shhukina T.I., Zharkov O.S. Elektrokhimicheskii kontrol' kachestva vod (obzor) [Electrochemical monitoring of water quality (review)]. *Izvestia Tomskogo Polytechnicheskogo Universiteta [Izvestiya*

- sensor based on iron (III)-salen. *Electroanalysis*, 2004, vol. 16, pp. 910-914. doi: 10.1002/elan.200302871.
18. Vlascici, D., Plesu, N., Fagadar-Cosma, G., Lascu, A., Petric, M., Crisan, M., Belean, A., Fagadar-Cosma, E. Potentiometric sensors for iodide and bromide based on Pt (II)-porphyrin. *Sensors*, 2018, vol. 18, Article 2297. doi: 10.3390/s18072297.
19. Cincy, J., Milja, T.E., Prathish, K.P. Fabrication of a flexible carbon cloth based solid contact iodide selective electrode. *Anal. Methods*, 2017, vol. 9, pp. 2947-2956. doi: 10.1039/C7AY00733G.
20. Tan A.Y., Neo Z.H., Lim J.Y., Goh S.S. Halogen bonding ionophore for potentiometric iodide sensing. *Anal. Chem.*, 2021, vol. 93, pp. 15543-15549. doi: 10.1021/acs.analchem.1c03719.
21. Enseleit U., Feller C., Partsch U., Vonau W. Iodide determination with chalcogenide glass electrodes. *J. Solid State Electrochem.*, 2021, vol. 25, pp. 2293-2300. doi: 10.1007/s10008-021-05000-1.
22. Otkidach, K.N., Shvedene, N.V., Tarakanov, P.A., Tomilova, L.G., Pletnev, I.V. [Cobalt (II) porphyrine as an active component of iodide-selective electrodes]. *Moscow University Chem. Bull.*, 2016, vol. 71, pp. 270-276. doi: 10.3103/S0027131416040064.
23. Han W.S., Lee Y.H., Lee S.N., Hong T.K. [Iodide ion selective poly(aniline) solid contact electrode based on quinine-cu ionophores]. *J. Anal. Chem.*, 2011, vol. 66, pp. 854-858. doi: 10.1134/S106193481109019X.
24. Karimipour G., Gharaghani S., Ahmadvour R. Bis(trans-cinnamaldehyde)-1,3-propanediimine mercury(II) chloride, [Hg(BPPP)Cl₂] as carrier for construction of iodide selective electrode. *E-J. Chem.*, 2012, vol. 9, pp. 2565-2574. doi: 10.1155/2012/583572.
25. Shishkanova T.V., Sýkora D., Sessler J.L., Král V. Potentiometric response and mechanism of anionic recognition of heterocalixarene-based ion selective electrodes. *Anal. Chim. Acta*, 2007, vol. 587, no. 2, pp. 247-253. doi: 10.1016/j.aca.2007.01.044.
26. Gupta V.K., Ludwig R., Agarwal S. Anion recognition through modified calixarenes: a highly selective sensor for monohydrogen phosphate. *Anal. Chim. Acta*, 2005, vol. 538, no. 1-2, pp. 213-218. doi: 10.1016/j.aca.2005.02.008.
27. Lim J.Y.C., Beer P.D. Electrochemical bromide sensing with a halogen bonding [2]rotaxane. *Eur. J. Org. Chem.*, 2019, vol. 21, pp. 3433-3441. doi: 10.1002/efoc.201801571.
28. Evtugyn, G.A., Stoikov, I.I., Belyakova, S.V., Shamagsumova, R.V., Stoikova, E.E., Zhukov, A.Y., 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, no. 4, pp. 1720-1727. doi: 10.1016/j.talanta.2006.08.004.
29. Evtugyn, G.A., Stoikov, I.I., Belyakova, S.V., Stoikova, E.E., Shamagsumova, R.V., Zhukov, A.Y., Antipin I.S., Budnikov, H.C. Selectivity of solid-contact Ag potentiometric sensors based on thiacalix[4]arene derivatives. *Talanta*, 2008, vol. 76, no. 2, pp. 441-447. doi: 10.1016/j.talanta.2008.03.029.
30. Sorvin, M., Belyakova, S., Stoikov, I., Shamagsumova, R., Evtugyn, G. Solid-contact potentiometric sensors and multisensors based on polyaniline and thiacalixarene receptors for the analysis of some beverages and alcoholic drinks. *Frontiers Chem.*, 2018, vol. 6, Article 134. doi: 10.3389/fchem.2018.00134.
31. Evtugyn, G.A., Belyakova, S.V., Shamagsumova, R.V., Saveliev, A.A., Ivanov, A.N., Stoikova, E.E., Antipin I.S., Budnikov, H.C. Discrimination of apple juice and herbal liqueur brands with solid-state electrodes covered with polyaniline and thiacalixarenes. *Talanta*, 2010, vol. 82, no. 2, pp. 613-619. doi: 10.1016/j.talanta.2010.05.016.
32. Evtugyn, G.A., Shamagsumova, R.V., Stoikova, E.E., Sitdikov, R.R., Stoikov, I.I., Budnikov, H.C., Ivanov A.N., Antipin, I.S. Potentiometric sensors based on polyaniline and thiacalixarenes for green tea discrimination. *Electroanalysis*, 2011, vol. 23, no. 5, pp. 1081-1088. doi: 10.1002/elan.201000586.
33. Valle M. [d Chapter 30 Potentiometric electronic tongues applied in ion multidetermination]. *Compr. Anal. Chem.*, 2007, vol. 49, pp. 721-753. doi: 10.1016/S0166-526X(06)49030-9.
34. Iaroshenko, I. S., Aliapyshev, M. Iu., Babain, V. A., Legin, A. V., & Kirsanov, D. O. Potentiometric sensors and multisensor systems for the determination of lanthanides. *J. Anal. Chem.*, 2019, vol. 74, pp. 1003-1018. doi: 10.1134/S0044450219100128.
35. Vlasov Yu.G., Legin A.V., Rudnitskaya A.M. Multisensor systems of the electronic tongue type as novel opportunities in design and application of chemical sensors. *Russian Chemical Reviews*, 2006, vol. 75, no. 2, pp. 125-132. doi: 10.1070/RC2006v075n02ABEH001204.
36. Evtugyn, G.A., Shamagsumova, R.V., Sitdikov, R.R., Stoikov, I.I., Antipin, I.S., Ageeva, M.V., Hianik, T. Dopamine sensor based on a composite of silver nanoparticles implemented in the electroactive matrix of calixarenes. *Electroanalysis*, 2011, vol. 23, no. 10, pp. 2281-2289. doi: 10.1002/elan.201100197.