

УДК 543.257.2

ТИОЦИАНАТ-СЕЛЕКТИВНЫЙ ЭЛЕКТРОД И ЕГО АНАЛИТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ

© 2020 г. Ю. В. Матвейчук*

Белорусский государственный университет, химический факультет
ул. Ленинградская, 14, Минск, 220030 Беларусь

*e-mail: Yu_Matveychuk@mail.ru

Поступила в редакцию 18.01.2019 г.

После доработки 13.02.2019 г.

Принята к публикации 03.12.2019 г.

Изучена анионообменная экстракция тиоцианат-ионов различными четвертичными аммониевыми солями. Определены константы обмена ($\lg K_{\text{Cl}^-}^{\text{SCN}^-}$) тиоцианат-ионов на хлорид-ион. Так, при переходе от бромиды 3,4,5-трис(додецилокси)бензилтриметиламмония к бромиду 3,4,5-трис(додецилокси)бензилтрилауриламмония $\lg K_{\text{Cl}^-}^{\text{SCN}^-}$ увеличивается практически в десять раз. На основе трилаурильной четвертичной аммониевой соли разработан пленочный (ПВХ) тиоцианат-селективный электрод (пластификатор – 1-бромнафталин). Определены его основные аналитические характеристики (наклон электродной функции, предел обнаружения, коэффициенты селективности, рабочий диапазон pH). Электрод использован для определения тиоцианат-ионов в слюне курящих и некурящих людей.

Ключевые слова: анионообменная экстракция, тиоцианат-ион, электрод, четвертичная аммониевая соль.

DOI: 10.31857/S004445022005014X

Тиоцианат-ионы поступают в окружающую среду как при биоразложении соединений серы и биомассы, так и за счет антропогенных источников. Тиоцианаты сравнительно малотоксичны [1], хотя по данным [2] они относятся к ионам, губительно влияющим на обитателей водной среды. Предельно допустимая концентрация KNCS в питьевой воде составляет 0.1 мг/л [2, 3], в водах рыбохозяйственного значения – 0.15 мг/л [2]; допустимое содержание в сточных водах, используемых для орошения сельскохозяйственных земель – 2 мг/л [2].

Тиоцианаты применяют в производстве тиомочевины, ядохимикатов, ингибиторов коррозии, редких и рассеянных элементов, стабилизаторов горения взрывчатых веществ, в процессе крашения тканей, в производстве полиакрилонитрильных волокон, а также как индикатор при исследовании распределения нефтяных месторождений и др. [4]. Основными объектами для определения тиоцианат-ионов являются промышленные сточные воды. Кроме того, тиоцианаты найдены в слюне (в большей концентрации у курильщиков), крови, моче человека, в желудочном соке животных, в соке лука и корнях некоторых растений. У курильщиков часто появля-

ются проблемы с щитовидной железой, так как тиоцианаты изменяют поступление и усвоение йода в щитовидной железе, а также способствуют его утечке из нее. Тиоцианаты образуются также при переваривании капусты, репы, сыра, молока [1, 3, 5–7].

К настоящему времени разработано несколько десятков тиоцианат-селективных электродов (SCN^- -СЭ) на основе различных ионофоров: краун-эфиров [8, 9], производных имидпиридина [10], полиаминов [11], 1-бензил-3-(4-нитрофенил)тиоуретана [12] и др. Однако основными переносчиками для SCN^- -СЭ являются металлокомплексные соединения: комплексы фталоцианинов с Zn, Ni(II), Fe(III), Rh(II); порфиринов с Fe(III), Mn(II), Co(II); сульфамидные комплексы Fe(III), Cu(II), Ag(I), а также комплексы Cd, Cu(II), Zn с основаниями Шиффа, Cu(II) с этилендиаминбис(салицилальдегидом), Mn(II) с N,N'-бис(4-фенилазосалицилиден)-o-фенилендиамином, бис(N-3-метилфенилсалицилиден)амином Cu(II) и др. [13–20]. Описанные ионселективные электроды (ИСЭ), несомненно, обладают рядом достоинств – высокой селективностью и низкими пределами обнаружения, однако зачастую требуют применения дорогостоящих и сложно

Таблица 1. Изученные анионообменные системы

№	V(KNCS) или V(NaCl), мл	V(H ₂ O), мл	V(ЧАС ⁺ ДНФ ⁻), мл
1	5	0	5
2	3	2	5
3	2	3	5
4	1	4	5
5	0	5	5

синтезируемых ионофоров, ряда дополнительных компонентов в мембранных композициях, причем их приготовление занимает много времени. Создание простых, дешевых и надежных сенсоров, обладающих низкими пределами обнаружения, высокой селективностью и хорошей воспроизводимостью для определения неорганических анионов остается актуальной задачей.

Одной из добавок в мембранах SCN⁻-СЭ являются четвертичные аммониевые соли (ЧАС) (хлорид триоктилметиламмония, иодид додецилтриоктиламмония, хлорид гексадецилтриметиламмония, хлорид тридодецилметиламмония) [8–20], назначение которых, как считается, состоит в обеспечении только анионной функции. Однако ранее отмечено [21, 22], что при обмене однозарядных ионов на однозарядные прослеживается явная взаимосвязь между размерами обменивающихся ионов и их анионообменным сродством к ЧАС (константой обмена).

В данной работе показана возможность создания ИСЭ на основе стерически затрудненных ЧАС, которые не требуют добавки специфичных ионофоров. Определены численные значения констант обмена тиоцианат-ионов на хлорид-ион для ряда ЧАС. Разработанные сенсоры использовали для определения тиоцианат-ионов в биологических жидкостях (слюне курящих и некурящих людей).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы. Использовали толуол х. ч., соляную кислоту (фиксанал), гидроксид натрия (фиксанал), тиоцианат калия (фиксанал), хлорид натрия ч. д. а., тиоцианат калия ч. д. а., 2,4-динитрофенол (2,4-ДНФ) ч. д. а., поливинилхлорид (ПВХ), 1-бромнафталин (1-БН, ч. д. а.). На рис. 1 представлены графические структурные формулы использованных в работе ЧАС.

Методика изготовления мембран ионселективных электродов стандартная и изложена в работе [23]. Перед началом работы ИСЭ вымачивали в 0.5 М растворе KNCS в течение 1 сут, внутрь заливали 0.01 М раствор KNCS. Между измерениями электрод хранили в 0.001 М растворе KNCS.

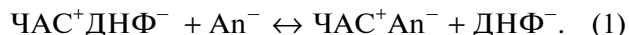
Выполнение анионообменной экстракции. ЧАС переводили в динитрофенолятную форму (ЧАС⁺ДНФ⁻) следующим образом: готовили исходные 0.01 М толуольные растворы ЧАС, затем 100 мл раствора ЧАС обрабатывали 500 мл водного раствора ДНФ⁻Na⁺, взятого в избытке.

Для определения констант обмена ранее предложен метод промежуточного аниона [24, 25], в качестве которого применяют подходящий кислотный краситель, например 2,4-ДНФ, в солевой (натриевой) форме.

Для изучения анионообменной экстракции использовали 0.001 М раствор ЧАС⁺ДНФ⁻, 1 М раствор NaCl и 0.01 М раствор KNCS (в табл. 1 представлены их соотношения), которые вносили в пробирки с пришлофыванными пробками. Эксперименты проводили при 21 ± 1°С. Полученные системы термостатировали в течение 15 мин, встряхивая каждые 2–3 мин. Затем отделяли органическую и водную фазы, которые при необходимости разбавляли толуолом или дистиллированной водой соответственно. Оптическую плотность измеряли при длине волны 410 нм на спектрофлуориметре Solar CM2203 (l = 10 мм).

Для ионометрических измерений использовали иономер И-160.1МП со вспомогательным хлоридсеребряным электродом ЭВЛ-1М3.1, для определения рН – стеклянный электрод ЭСЛ-43-07СР.

Расчет констант ионного обмена. Равновесную концентрацию красителя рассчитывали по закону Бугера–Ламберта–Бера (ε = 9600) в соответствии с протекающей ионообменной реакцией:



Концентрационные константы обмена ДНФ-иона на хлорид- или тиоцианат-ион рассчитывали по уравнениям:

$$K_{\text{ДНФ}}^{\text{SCN}^-} = \frac{(c_{\text{ЧАС org}}^0 - c_{\text{ДНФ org}}) c_{\text{ДНФ aq}}}{c_{\text{ДНФ org}} c_{\text{KNCS}}^0} \quad (2)$$

$$K_{\text{ДНФ}}^{\text{Cl}^-} = \frac{c_{\text{ДНФ aq}}^2}{c_{\text{ДНФ org}} c_{\text{NaCl}}^0} \quad (3)$$

где c_{ЧАС org}⁰, c_{KNCS}⁰, c_{NaCl}⁰ – исходные молярные концентрации ЧАС и экстрагируемых ионов; c_{ДНФ org} и c_{ДНФ aq} – равновесные молярные концентрации ДНФ-иона в органической и водной фазах соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анионообменная экстракция. Свободная энергия обмена тиоцианат-ионов на хлорид-ион Δg_{Cl⁻SCN⁻} может быть рассчитана следующим образом:

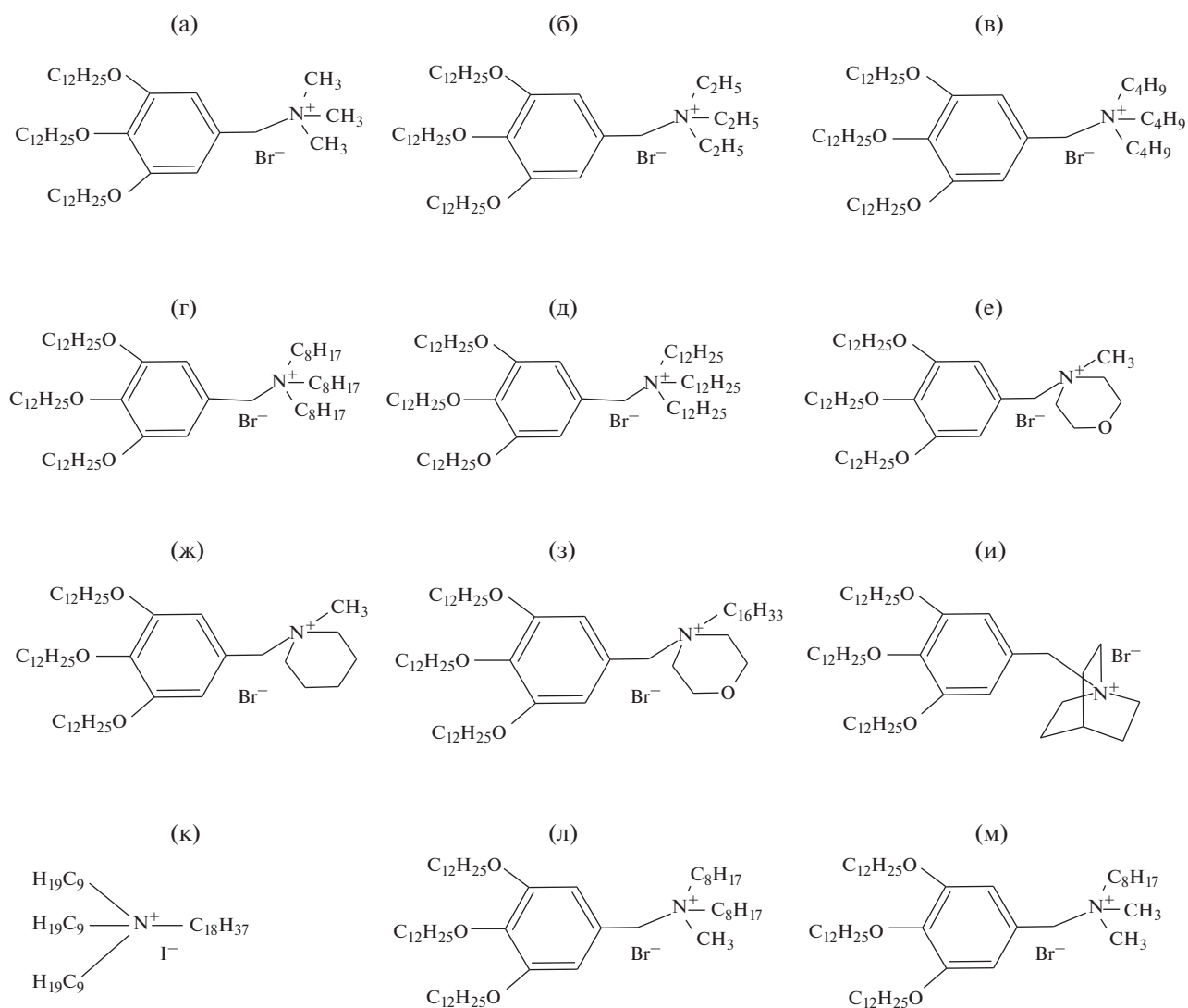


Рис. 1. Графические структурные формулы четвертичных аммониевых солей: (а) – 3,4,5-трис(додецилокси)бензилтриметиламмония (ТМ) бромид; (б) – 3,4,5-трис(додецилокси)бензилтриэтиламмония (ТЭ) бромид; (в) – 3,4,5-трис(додецилокси)бензилтрибутиламмония (ТБ) бромид; (г) – 3,4,5-трис(додецилокси)бензилтриоктиламмония (ТО) бромид; (д) – 3,4,5-трис(додецилокси)бензилтрилауриламмония (ТЛ) бромид; (е) – 3,4,5-трис(додецилокси)бензилметилморфолина (МО) бромид; (ж) – 3,4,5-трис(додецилокси)бензилметилпиперидиния (МП) бромид; (з) – 3,4,5-трис(додецилокси)бензилгексадецилморфолина (ЦМ) бромид; (и) – 3,4,5-трис(додецилокси)бензилхинолидиния (ХИН) бромид; (к) – триниоктадециламмония (ТНОДА) иодид; (л) – 3,4,5-трис(додецилокси)бензилдиоктилметиламмония (ДОМ) бромид; (м) – 3,4,5-трис(додецилокси)бензилдиметилоктиламмония (ДМО) бромид.

$$\Delta g_{\text{Cl}^-}^{\text{SCN}^-} = (\Delta g_{\text{гидр}}^{\text{SCN}^-} - \Delta g_{\text{гидр}}^{\text{Cl}^-}) - (\Delta g_{\text{солев}}^{\text{SCN}^-} - \Delta g_{\text{солев}}^{\text{Cl}^-}) - (\Delta g_{\text{асс}}^{\text{SCN}^-} - \Delta g_{\text{асс}}^{\text{Cl}^-}), \quad (4)$$

где $\Delta g_{\text{гидр}}^{\text{SCN}^-}$, $\Delta g_{\text{гидр}}^{\text{Cl}^-}$ – свободные энергии гидратации тиоцианат- и хлорид-ионов; $\Delta g_{\text{солев}}^{\text{SCN}^-}$, $\Delta g_{\text{солев}}^{\text{Cl}^-}$ – свободные энергии сольватации тиоцианат- и хлорид-ионов в органической фазе; $\Delta g_{\text{асс}}^{\text{SCN}^-}$, $\Delta g_{\text{асс}}^{\text{Cl}^-}$ – свободные энергии ассоциации тиоцианат- и хлорид-ионов с катионами ЧАС.

Первое слагаемое $\Delta g_{\text{гидр}}^{\text{SCN}^-} - \Delta g_{\text{гидр}}^{\text{Cl}^-}$ может быть рассчитано на основании данных [26]: $\Delta g_{\text{гидр}}^{\text{SCN}^-} - \Delta g_{\text{гидр}}^{\text{Cl}^-} = (-57.3) - (-78.6) = 21.3$ ккал/моль.

Данные по свободным энергиям сольватации тиоцианат- и хлорид-ионов отсутствуют. Но очевидно, что $\Delta g_{\text{солев}}^{\text{SCN}^-} > \Delta g_{\text{солев}}^{\text{Cl}^-}$ и соответственно разность $\Delta g_{\text{солев}}^{\text{SCN}^-} - \Delta g_{\text{солев}}^{\text{Cl}^-} > 0$, т.е. второе слагаемое всегда будет уменьшать $\Delta g_{\text{Cl}^-}^{\text{SCN}^-}$ и приводить к ни-

Таблица 2. Значения логарифмов констант обмена тиоцианат-ионов на хлорид-ион для четвертичных аммониевых солей различного строения

ЧАС	$\lg K_{\text{Cl}^-}^{\text{ДНФ}*}$	$\lg K_{\text{SCN}^-}^{\text{ДНФ}*}$	$\lg K_{\text{Cl}^-}^{\text{SCN}^-}$	$\lg K_{\text{Cl}^-}^{\text{SCN}^-} \pm s$
ГЛ	5.40	1.26	4.14	4.14 ± 0.07
ТНОДА**	—	—	—	4.48 ± 0.07
3,4,5-ТО	5.32	1.32	4.00	4.00 ± 0.06
2,3,4-ТО**	—	—	—	4.33 ± 0.08
ТБ	5.12	1.38	3.74	3.7 ± 0.2
ТЭ	4.91	1.41	3.50	3.50 ± 0.09
ДОМ**	—	—	—	3.63 ± 0.06
ДМО**	—	—	—	3.2 ± 0.1
3,4,5-ТМ	4.75	1.46	3.29	3.29 ± 0.07
2,3,4-ТМ**	—	—	—	2.57 ± 0.07
МО	4.59	1.05	3.54	3.5 ± 0.1
МП	4.86	1.31	3.55	3.6 ± 0.1
ЦМ	4.89	1.23	3.68	3.7 ± 0.1
ХИН	4.84	1.24	3.60	3.60 ± 0.09

*Данные для расчета $\lg K_{\text{Cl}^-}^{\text{SCN}^-}$, **данные взяты из работ [21, 22].

велированию анионообменного средства, хотя величину второго слагаемого можно рассчитать, используя инертные растворители, например алифатические углеводороды. Тем не менее, ни первое, ни второе слагаемое не зависят от природы и размера четвертичного аммониевого катиона. Свободные энергии ассоциации рассчитываются по уравнению:

$$\Delta g_{\text{acc}}^{\text{An}^-} = -2.3RT \lg K_{\text{acc}} \quad (5)$$

При этом из уравнения Айгена–Денисона–Рамзи–Фуосса

$$\lg K_{\text{acc}} = -2.6 + 3 \lg(r^+ + r^-) + 243 \frac{z^+ z^-}{\epsilon(r^+ + r^-)} \quad (6)$$

следует, что сила взаимодействия ионов обратно пропорциональна параметру ближайшего подхода $a = r^+ + r^-$, где r^+ и r^- – радиусы ионов. Поскольку $r(\text{SCN}^-) > r(\text{Cl}^-)$, параметр ближайшего подхода в случае более крупного тиоцианат-иона ($r = 213$ нм) больше, чем для хлорид-иона ($r = 181$ нм [22, 27]). Отсюда $\Delta g_{\text{acc}}^{\text{SCN}^-} > \Delta g_{\text{acc}}^{\text{Cl}^-}$ и слагаемое $\Delta g_{\text{acc}}^{\text{SCN}^-} - \Delta g_{\text{acc}}^{\text{Cl}^-}$ также имеет положительное значение, что приводит к снижению $-\Delta g_{\text{Cl}^-}^{\text{SCN}^-}$ и, следовательно, константы обмена тиоцианат-иона на хлорид-ион [22, 27].

Важно, что параметр ближайшего подхода зависит от стерической доступности катионного центра. Причем чем крупнее катион, тем сильнее экранирован четвертичный атом азота, и тем более близкими оказываются значения параметров ближайшего подхода для анионов, размер которых невелик. В конечном итоге это приведет к снижению $\Delta g_{\text{acc}}^{\text{SCN}^-} - \Delta g_{\text{acc}}^{\text{Cl}^-}$ и росту константы обмена тиоцианат-иона на хлорид. В табл. 2 представлены данные по константам обмена для ЧАС различного строения.

Исходя из полученных данных, можно построить график зависимости константы обмена от длины углеводородного радикала при анионообменном центре 3,4,5-трис(додецилокси)бензилтриалкиламмония (рис. 2).

Эта зависимость описывается уравнением $\ln K = 0.345 \ln N_C + 3.274$ ($R^2 = 0.9985$), которое выведено с помощью прикладной программы Excel (N_C – число атомов углерода в радикале при четвертичном атоме азота, K – константа обмена). Она хорошо согласуется с полученными нами аналогичными зависимостями для других анионов (рис. 3).

Для МО, МП, ЦМ, ХИН наблюдается иная зависимость (табл. 3). Так, численные значения констант обмена $\lg K_{\text{Cl}^-}^{\text{An}^-}$ достаточно близки к констан-

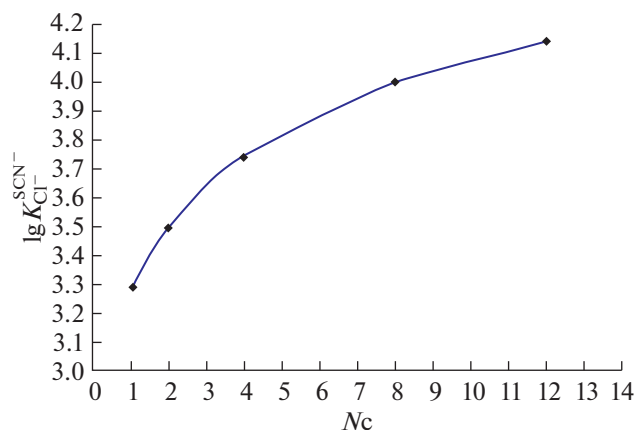


Рис. 2. Зависимость логарифмов констант обмена тиоцианат-иона на хлорид-ион в системе вода–толуол от длины алкильных радикалов четвертичных аммониевых солей.

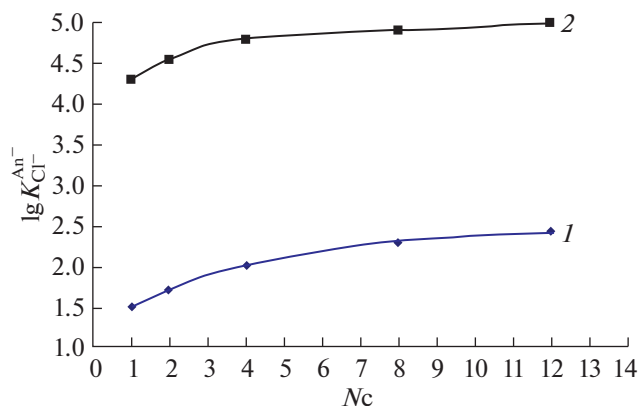


Рис. 3. Зависимость логарифмов констант обмена от длины алкильных радикалов четвертичных аммониевых солей для нитрат-ионов (1) и перхлорат-ионов (2).

те для ТЭ, несмотря на значительное различие в строении ЧАС. Это указывает на то, что решающее значение имеет близость размеров пиперидинового и морфолинового колец и хинуклидиновой структуры по сравнению со значительно отличающимися по длине линейными радикалами триалкильных ЧАС.

Из табл. 2 и 3 видно, что направление изменения констант обмена с увеличением числа метильных заместителей зависит от размеров обменивающихся анионов. При обмене хлорид-ионов на более крупные анионы (тиоцианат-, перхлорат-) константы обмена снижаются.

Тиоцианат-селективный электрод. На основании полученных значений констант обмена изготовлен пленочный тиоцианат-селективный электрод на основе ТЛ, в качестве пластификатора мембран использовали 1-БН. Электродная функция такого ИСЭ представлена на рис. 4.

Нижняя граница определяемых концентраций для данного ИСЭ составляет 5.6×10^{-7} М, линейный диапазон – 1.0×10^{-6} –1 М, наклон функции 53.9 мВ/рс(SCN⁻).

Ниже приведены значения логарифмов коэффициентов селективности $-\lg K^{\text{Pot}}(\text{SCN}^{-}, i)$ для тиоцианат-селективного электрода по отношению к тем мешающим анионам, которые наиболее широко распространены в реальных объектах, – нитратам, хлоридам, бромидам, гидрокарбонатам, сульфатам.

Cl ⁻	NO ₃ ⁻	Br ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻
4.7 ± 0.1	2.8 ± 0.1	3.8 ± 0.1	5.4 ± 0.1	Менее –6

В табл. 4 дан краткий сравнительный анализ разработанного сенсора и известных ранее тио-

цианат-селективных электродов. Видно, что разработанный сенсор превосходит по селективности, пределу обнаружения и широте диапазона рН указанные в табл. 4 электроды. Зависимость потенциала разработанного тиоцианат-селективного электрода от рН раствора представлена на рис. 5.

Таблица 3. Значения логарифмов констант обмена перхлорат-, тиоцианат-, нитрат-ионов на хлорид-ион для различных четвертичных аммониевых солей

ЧАС	lg K _{Cl⁻} ^{NO₃⁻}	lg K _{Cl⁻} ^{SCN⁻}	lg K _{Cl⁻} ^{ClO₄⁻}
ТЦ	2.42	4.14	5.19
ТНОДА*	2.34	4.48	5.18
3,4,5-ТО	2.29	4.00	5.08
2,3,4-ТО	2.20	4.33	5.24
ТБ	2.03	3.74	4.82
ТЭ	1.76	3.50	4.63
ДОМ*	1.71	3.63	4.34
ДМО*	1.22	3.20	3.97
3,4,5-ТМ	1.46	3.29	4.27
2,3,4-ТМ*	0.81	2.57	3.20
МО	2.08	3.54	4.48
МП	1.79	3.55	4.55
ЦМ	1.80	3.68	4.32
ХИН	1.67	3.60	4.74

*Данные взяты из работ [21, 22].

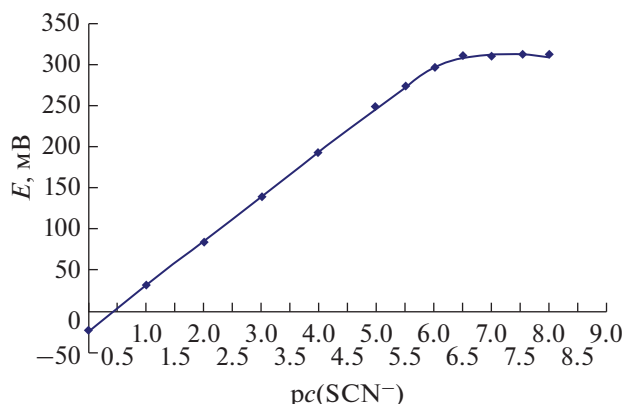


Рис. 4. Электродная функция тиоцианат-селективного электрода.

Определение концентрации тиоцианат-ионов в слюне (c_x) проводили методом стандартной добавки. Стандартный раствор тиоцианата калия готовили из фиксанала. Для определения брали по 8 мл слюны курящего и некурящего человека, разбавляли до 25 мл дистиллированной водой (V_x) и измеряли потенциал электрода, а затем вносили добавку стандартного раствора (c = 1 × 10⁻⁴ М) по каплям (V) с помощью пипетки так, чтобы изменение потенциала (ΔE) составило не менее 30 мВ.

Концентрацию тиоцианат-ионов в образцах слюны рассчитывали по формуле:

$$c_x = c \frac{V}{V_x} \left(10^{\frac{\Delta E}{S}} - 1 \right)^{-1},$$

где S – наклон электродной функции, мВ. Найдено, что содержание SCN⁻ в слюне курящего человека составляет 131 ± 8 мг/л, а в слюне некурящего человека – 42 ± 5 мг/л.

Таблица 4. Сравнительный анализ разработанного сенсора и описанных ранее тиоцианат-селективных электродов

Характеристика	[28]*	[29]**	[12]***	[9]****	Данная работа
Предел обнаружения, М	5.0 × 10 ⁻⁶	2.5 × 10 ⁻⁶	8.9 × 10 ⁻⁶	6 × 10 ⁻⁶	5.6 × 10 ⁻⁷
Наклон электродной функции, мВ/рс	57.2	51.8	59.2	59.4	53.9
Рабочий диапазон рН	3.0–10.0	—	3–7	6.7 (фосфатный буферный раствор)	0.5–12.5
-lg K ^{Pot} (SCN ⁻ , i)	I ⁻ 1.3; ClO ₄ ⁻ 0.44; Cl ⁻ 2.53; SO ₄ ²⁻ 4.83; NO ₃ ⁻ 2.68; Br ⁻ 2.34	Cl ⁻ 2.2; Br ⁻ 1.2; I ⁻ 0.7; NO ₃ ⁻ 1.95; ClO ₄ ⁻ 0.36	ClO ₄ ⁻ 0.33; I ⁻ 1.02; NO ₃ ⁻ 2.11; Cl ⁻ 2.65; Br ⁻ 2.70; SO ₄ ²⁻ 4.24	SO ₄ ²⁻ 3.77; Cl ⁻ 2.66; Br ⁻ 1.89; NO ₃ ⁻ 1.62; I ⁻ 0.72; ClO ₄ ⁻ 0.12	Cl ⁻ 4.65; SO ₄ ²⁻ 5.35; NO ₃ ⁻ 2.80; Br ⁻ 3.75; HCO ₃ ⁻ менее -6

* Состав мембраны ИСЭ: Fe(III)-фталоцианин, ПВХ, диоктилфталат.

** Состав мембраны ИСЭ: 2,2',2"-салицилидениминотриэтиламиножелезо(III) в нитробензоле (жидкостный электрод).

*** Состав мембраны ИСЭ: ПВХ, тридодецилметиламмония хлорид, о-нитрофенилоктиловый эфир, 1-бензил-3-(4-нитрофенил)тиоуретан.

**** Состав мембраны ИСЭ: тридодецилметиламмония хлорид, натрия тетраакс[3,5-бис(трифторометил)фенил]борат, о-нитрофенилоктиловый эфир, бис(2-краун-4).

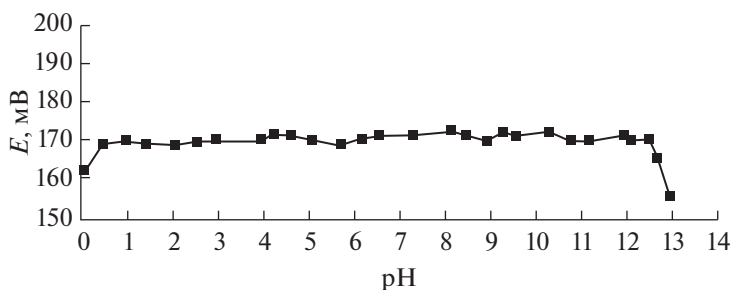


Рис. 5. Зависимость потенциала тиоцианат-селективного электрода от pH раствора.

В работе [7] сообщается, что повышенное содержание тиоцианатов в слюне курильщиков — это следствие превращения синильной кислоты, содержащейся в табачном дыме, который выводится из организма со слюной.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sulistiyarti H., Kolev S.D., Lim S.* Development of flow injection method for online determination of thiocyanate based on oxidation by permanganate // *Indones. J. Chem.* 2010. V. 10. № 2. P. 167.
2. *Аглокова Э.Р., Биктимирова Н.Р., Аликина Е.Н.* Исследование влияния катионов и анионов при определении тиоцианат-ионов в пробах сточных вод методом капиллярного электрофореза // *Вестн. Пермского ун-та.* 2015. Т. 17. № 117. С. 15.
3. *Данилина Е.И., Абдулзалилова Р.Р.* Модификации кинетического метода определения тиоцианат-иона по реакции Ландольта метилоранжа с броматом калия // *Вестник ЮУрГУ. Серия "Химия".* 2013. Т. 5. № 3. С. 18.
4. *Басова Е.М., Иванов В.М., Апендеева О.К.* Спектрофотометрическое определение тиоцианат-ионов в пластовых водах // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия.* 2014. Т. 55. № 1. С. 15.
5. *Brown D.V., Chaniotakis N.A., Lee I.H., Ma S.C., Park S.B., Meyerhoff M.E., Nick R.J., Groves J.T.* Mn(III)-porphyrin-based thiocyanate-selective membrane electrodes: characterization and application in flow injection determination of thiocyanate in saliva // *Electroanalysis.* 1989. № 1. P. 477.
6. *Amini M.K., Shahrokhian S., Tangestaninejad S.* Thiocyanate-selective electrodes based on nickel and iron phthalocyanines // *Anal. Chim. Acta.* 1999. V. 402. № 1–2. P. 137.
7. *Абрамова Н.А., Фадеев В.В., Герасимов Г.А., Мельниченко Г.А.* Зобогенные вещества и факторы (обзор литературы) // *Клиническая и экспериментальная тиреоидология.* 2013. Т. 2. № 1. С. 21.
8. *Arvand M., Zanjanchi M.A., Heydari L.* Novel thiocyanate-selective membrane sensor based on crown ether cetyltrimethyl ammonium thiocyanate ion-pair as a suitable ionophore // *Sens. Actuators B.* 2007. V. 122. № 1. P. 301.
9. *Tossanaitada B., Masadome T., Imato T.* Sequential injection analysis of thiocyanate ions using a microfluidic polymer chip with an embedded ion-selective electrode // *Anal. Sci.* 2014. V. 30. P. 507.
10. *Hassan S.S.M., Ghalia M.H.A., Amr Abdel-Galil E., Mohamed A.H.K.* Novel thiocyanate-selective membrane sensors based on di-, tetra-, and hexaimidopyridine ionophores // *Anal. Chim. Acta.* 2003. V. 482. № 1. P. 9.
11. *Seguí M.J., Lizondo-Sabater J., Martínez-Mañez R., Sancenón F. Soto J.* Linear polyamines as carriers in thiocyanate-selective membrane electrodes // *Talanta.* 2006. V. 68. № 4. P. 1182.
12. *Lee K., Kang D.H., Choe J.E., Yun M., Jung-Min You, Go M.J., Lee J., Jeon S.* The novel SCN⁻ ion-selective electrode based on the 1-benzyl-3-(4-nitrophenyl)thio-urea ionophore // *Bull. Korean Chem. Soc.* 2014. V. 35. № 11. P. 3175.
13. *Bühlmann Ph., Yahya L., Enderes R.* Ion-selective electrodes for thiocyanate based on the dinuclear zinc(II) complex of a bis-N,O-bidentate Schiff base // *Electroanalysis.* 2004. V. 16. № 12. P. 973.
14. *Vlascici D., Fagadar-Cosma E., Bizerea-Spiridon O.* A new composition for Co(II)-porphyrin-based membranes used in thiocyanate-selective electrodes // *Sensors.* 2006. V. 6. № 8. P. 892.
15. *Wen-Ju Xu, Chai Y.Q., Yuan R., Liu S.L.* A novel thiocyanate-selective electrode based on a zinc-phthalocyanine complex // *Anal. Bioanal. Chem.* 2006. V. 385. № 5. P. 926.
16. *Shehab O.R., Mansour A.M.* New thiocyanate potentiometric sensors based on sulfadimidine metal complexes: experimental and theoretical studies // *Biosens. Bioelectron.* 2014. V. 57. P. 77.
17. *Xu G., Dong W., Ren L.* Research and application of thiocyanate-selective electrodes based on copper(II) complex with ethylene-diamine-bis-(salicylaldehyde) base as carrier // *Adv. Mat. Res.* 2012. V. 396–398. P. 2230.
18. *Han W.-S., Hong T.-K., Lee Y.-H.* Thiocyanate ion selective solid contact electrode based on Mn complex of N,N'-bis-(4-phenylazosalicylidene)-o-phenylene diamine ionophore // *Am. J. Anal. Chem.* 2011. V. 2. P. 731.
19. *Benvidi A., Ghanbarzadeh M.T., Dehghan M., Mazloom-Ardakani M., Vafazadeh R.* Thiocyanate ion selective electrode based on bis(N-3-methylphenyl salicylideneamino)copper(II) ionophore // *Chin. Chem. Lett.* 2014. V. 25. № 12. P. 1639.

20. *Popa I., Sorescu S.-L., Fagadar-Cosma E., Vlascici D.* Determination of thiocyanate using an ironporphyrin-based sensor // *Annals of West University of Timisoara. Series of Chemistry.* 2011. V. 20. № 2. P. 105.
21. *Рахманько Е.М., Егоров В.В., Окаев Е.Б., Помеленок Е.В.* Высшие четвертичные аммониевые соли с повышенной стерической доступностью обменного центра – селективные обменники двухзарядных анионов // *Доклады НАН Беларуси.* 2003. Т. 47. № 6. С. 50.
22. *Егоров В.В., Рахманько Е.М., Помеленок Е.В.* Влияние стерической доступности обменного центра высших четвертичных аммониевых солей на анионообменную экстракцию однозарядных анионов // *Вестн. БГУ. Серия 2.* 2004. № 3. С. 3.
23. *Корыта И., Штулик К.* Ионоселективные электроды. М.: Мир, 1989. 268 с.ю
24. *Старобинец Г.Л., Рахманько Е.М., Сорока Ж.С.* Применение кислотных красителей для определения констант анионообменных экстракционных равновесий // *Журн. неорг. химии.* 1978. Т. 23. № 6. С. 1628.
25. *Цыганов А.Р., Рахманько Е.М., Старобинец Г.Л.* Анионообменная экстракция кислотных красителей солями тринилоктадециламмония // *Весці акадэміі навук Беларусі.* 1997. № 4. С. 9.
26. *Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. Мищенко К.П., Равделя А.А. Л.: Химия. Ленингр. отд-ние, 1967. 182 с.*
27. *Egorov V.V., Rakhman'ko E.M.* Ion association effects of lipophilic quaternary ammonium salts in ion-exchange and potentiometric selectivity / *Chemical Problems of the Development of New Materials and Technologies: Сб. статей. Вып. 1 / Под ред. Ивашкевича О.А. Минск: БГУ, 2003. С. 340.*
28. *Amini M.K., Shahrokhian S., Tangestaninejad S.* Thiocyanate-selective electrodes based on nickel and iron phthalocyanines // *Anal. Chim. Acta.* 1999. V. 402. P. 137.
29. *Aslan N., Kenar A., Atakol O., Kiliç E.* Iodide, thiocyanate and perchlorate-selective liquid membrane electrodes based on tris(2,2',2''-salicylidene-imino)triethylamine-iron(III) // *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi.* 2009. V. 25. № 1–2. P. 237.