

УДК 543.053

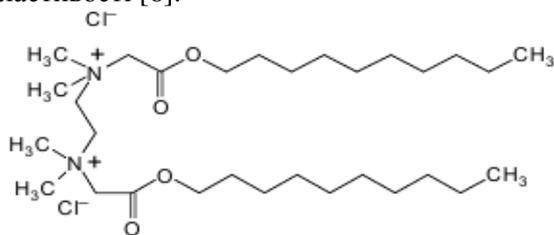
Волнянська О.В., к.х.н., доц.; Мироняк М.О., к.х.н., доц.; Манзюк М.В., к.х.н., асист.; Лабяк О.В., к.т.н., доц.; Ніколенко М.В., д.х.н., проф.

МЕМБРАННИЙ ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНИЙ СЕНСОР ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ЕТОНІЮ

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»,
49005, м. Дніпро, пр. Гагаріна, 8, Україна; e-mail: olena.volnianskia@ukr.net

Катіонні поверхнево-активні речовини (ПАР), до яких відносяться алкілдиметилбензіламонійхлориди, знаходять широке застосування у виробництві лікарських та косметичних засобів в якості емульгаторів, стабілізаторів та солюбілізаторів.

Етоній – це біс-четвертинна амонієва сполука, яка виявляє бактеріостатичний та бактерицидний ефекти, сприяє регенерації пошкоджених тканин та застосовується як м'який антисептик широкого спектру дії [1-3]. За рівнем гострої токсичності для людини етоній відноситься до малотоксичних сполук (IV клас небезпеки по ГОСТ 12.1.007-76). Низька токсичність для людини дозволяє вводити його до складу цих засобів [4, 5]. За своєю структурою він належить до димерних ПАР, молекули яких характеризуються двома гідрофобними «хвостами» і двома полярними головними групами, які зв'язані між собою спейсерною групою і виявляють амфіфільні властивості [6].



За своєю будовою і властивостями етоній нагадує Геміні-ПАР, які утворюють у воді бішари [7, 8]. З літературних джерел відомо, що етоній може бути використаний в якості антимікробних агентів, що прискорює загоєння шкіри. Дезінфікуючі властивості етонію обумовлені тим, що він порушує проникність цитоплазматичної мембрани мікробних клітин, інгібує пов'язані з мембраною ферменти, що необоротно порушує функцію мікробної клітини [9, 10].

В літературі описано ряд методів кількісного визначення етонію, а саме фотометричного та екстракційно-фотометричного визначення у формі асоціатів з неорганічними чи органічними барвниками [11-16, 19], біхроматометричного та меркуриметричного визначення [17, 18], з використанням хроматографії [20, 21] та титриметрії [17, 21, 22]. Ці методи хоча є відносно простими у виконанні, проте їх недоліком є неспецифічність визначення. Наприклад, при аналізі солей четвертинної амонієвої солі біхроматометричним або меркуриметричним методами визначення здійснюється за хлорид-аніоном, а не за органічним катіоном, що є недоліком вказаних способів. Таким чином, незважаючи на достатню кількість методів визначення етонію, актуальною проблемою є розробка простих та доступних методик його кількісного визначення.

Нами запропонована нова методика кількісного визначення етонію методом прямої потенціометрії з використанням потенціометричного сенсора, чутливого до органічного катіону етонію. Для отримання електроактивних речовин (ЕАР) сенсорного електроду в якості протиіону було використано гетерополіаніони структури Кегіна, а саме іони 12-молібдофосфатної кислоти, яка має унікальні властивості (сталій склад, іонообмінна та окисно-відновна здатність) та утворює стійкі асоціати з етонієм, для яких характерна мала розчинність у воді і добре розчинних в органічних розчинниках.

Цей метод є альтернативою існуючим методикам і дає можливість розробити нову, просту та експресну методику кількісного визначення етонію, що будуть відрізнятися достатніми аналітичними та метрологічними

параметрами (експресністю, чутливістю, селективністю), простотою та невисокою вартістю обладнання.

Експериментальна частина

В даній роботі використовували етоній (Et) марки «ч.д.а.» та 12-молібдофосфатну кислоту ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$) фармакопейної чистоти.

При виготовленні мембран потенціометричного сенсора використовували мембрани наступного складу: полімерна матриця – полівінілхлорид (ПВХ) марки С-70 «х.ч.», розчинник матриці – циклогексанон (ЦГ) марки «ч.д.а.», електродоактивна речовина – $(\text{Et})_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})_2$, мембранний розчинник-пластифікатор ЕАР – діоктилфталат (ДОФ) та дибутилфталат (ДБФ) марки «х.ч.».

Пластифіковані полівінілхлоридні мембрани готували згідно з рекомендаціями [23, 24]. Наважку масою 0,45 г ПВХ розчиняли в 4,5 мл ЦГ при слабкому нагріванні на водяній бані при перемішуванні до повного розчинення. Окремо готували розчин наважки в межах 0,001-0,01 г ЕАР з 1,1 мл мембранного розчинника-пластифікатора (МР–ДОФ) на водяній бані та добре перемішували до повного розчинення. Розчини полімерної матриці (ПМ) та ЕАР змішували в стаканчику, додаючи розчин ЕАР до ПМ, щоб утворилася прозора гомогенна рідка суміш. Далі цей розчин переносили до чашки Петрі. Після повного випаровування ЦГ з суміші при кімнатній температурі (18-20°C) під витяжною шафою (2-4 доби) отримували прозору еластичну плівку пластифікованої полівінілхлоридної мембрани блідо-жовтого кольору, з якої коркорізом вирізали диск мембрани діаметром 1 мм та за допомогою клею на основі ПВХ та ЦГ приклеювали її на торець поліетиленової трубки.

За аналогічною методикою були синтезовані пластифіковані мембрани з використанням в якості розчинника-пластифікатора – ДБФ.

Перед використанням сенсорний електрод вимочували в розчині етонію з концентрацією 10^{-3} моль/л. Для реєстрації електродних характеристик використовували електрохімічну комірку: Ag/AgCl , внутрішній розчин (10^{-3} М етоній) | пластифікована мембрана | досліджуваний розчин етонію | KCl (нас.), AgCl/Ag .

Потенціометричні вимірювання проводили при кімнатній температурі на іонімірі І-130. Для побудови градуовального графіку $E = f(pC)$ готували серію стандартних водних розчинів етонію з концентраціями від 10^{-2} до 10^{-6} моль/л. Кислотність розчинів регулювали за допомогою розчинів H_2SO_4 та NaOH , яке контролювали потенціометрично скляним електродом.

Результати та їх обговорення

В табл. 1 наведені основні електродні характеристики розробленого потенціометричного сенсора в залежності від різних чинників.

Для визначення основних електродних характеристик розробленого сенсора (мінімальної визначуваної концентрації, крутизни електродної функції та діапазону лінійності) було побудовано градуовальний графік (рис. 1). Встановлено, що кращим розчинником для пластифікованої мембрани сенсорного електроду при вмісті ЕАР у мембрані на рівні 1,0 мг є ДОФ. Оборотної синтезованої мембрани до органічного катіону етонію спостерігається в інтервалі концентрацій етонію від 10^{-2} до 10^{-5} моль/л, нахил (S) для прямолінійної ділянки електродної функції складає $28,0 \pm 2,0$ мВ/рС, що є близьким до теоретичної величини для двозарядних іонів. Оскільки сенсорний електрод працює до концентрації 10^{-5} моль/л та при цьому спостерігається чітка лінійність калібрувального графіку, то відповідно така мембрана є більш чутливою по відношенню до етонію.

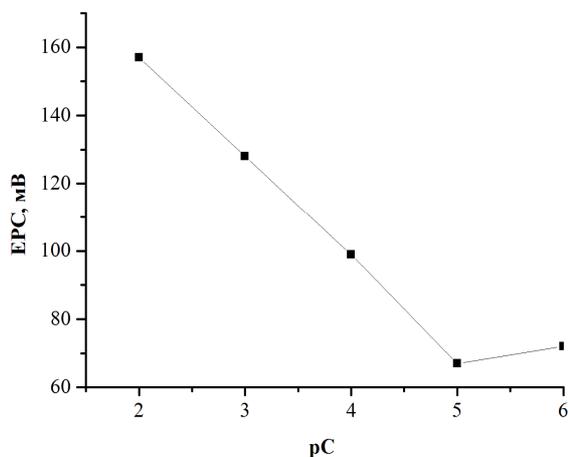


Рис. 1. Залежність електродного потенціалу від логарифма концентрації етонію (мембрана з вмістом 1,0 мг, рН=4,0, МР – ДОФ).

Таблиця 1. Електродні характеристики сенсорного електрода в залежності від різних чинників

Пластифікатор	Склад ЕАР	Вміст ЕАР у мембрані, мг	S, мВ/рС	Інтервал лінійності, моль/л	S _{min} , моль/л
ДОФ	(Et) ₃ (PMO ₁₂ O ₄₀) ₂	1,00	28,0±2,0	1,0·10 ⁻² - 1,0·10 ⁻⁵	1,0·10 ⁻⁵
		5,00	24,5±2,0	1,0·10 ⁻² - 1,3·10 ⁻⁵	3,0·10 ⁻⁵
		10,0	12,0±1,0	1,0·10 ⁻² - 2,0·10 ⁻⁵	1,0·10 ⁻⁵
ДБФ	(Et) ₃ (PMO ₁₂ O ₄₀) ₂	1,00	38,0±3,0	1,0·10 ⁻³ - 1,1·10 ⁻⁵	5,0·10 ⁻⁵
		5,00	18,5±1,0	1,0·10 ⁻² - 1,0·10 ⁻⁵	1,0·10 ⁻⁵
		10,0	30,0±1,0	1,0·10 ⁻³ - 1,5·10 ⁻⁵	2,0·10 ⁻⁵

Досліджено вплив величини рН на крутизну електродної функції потенціометричного сенсора, чутливого до органічного катіону етонію (табл. 2). Найкращі результати отримані при рН=4: інтервал лінійності відгуку електрода лежить в межах 10⁻² - 10⁻⁵ моль/л, крутизна електродної функції є близькою до теоретичної (28,0 мВ/рС при 20°C), а мінімальна визначувана концентрація – 1,0·10⁻⁵ моль/л.

Таблиця 2. Залежність електродних характеристик сенсорного електрода від рН

рН	Електродні характеристики	
	S, мВ/рС	Інтервал лінійності, моль/л
4	28,0±2,0	1,0·10 ⁻² - 1,0·10 ⁻⁵
5	39,0±1,0	1,0·10 ⁻³ - 1,2·10 ⁻⁵
6	23,0±2,0	1,0·10 ⁻³ - 2,0·10 ⁻⁵
7	23,5±1,0	1,0·10 ⁻³ - 1,0·10 ⁻⁴
8	45,0±2,0	1,0·10 ⁻² - 1,2·10 ⁻⁵

Встановлено, що час відгуку розробленого потенціометричного сенсора становить 180-240 с при концентраціях 10⁻⁶ - 10⁻⁴ моль/л і зменшується до 60-120 с при концентраціях 10⁻³ - 10⁻² моль/л. Експериментально визначено, що оптимальний час життя сенсора становить 50 діб при зберіганні в сухому стані.

Для визначення коефіцієнтів селективності відносно неорганічних іонів NH₄⁺, K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ використовували метод змішаних розчинів [25], котрий базується на вимірюванні потенціалів у змішаних розчинах з постійним вмістом заважаючого іона *j* при змінній концентрації іона *i*, що визначається. Коефіцієнти розраховували за формулою K_{ij}=a_i/a_j. Розраховані коефіцієнти селективності наведені в табл. 3.

Таблиця 3. Коефіцієнти селективності отри- мані методом змішаних розчинів

Заважаючий іон	K_{ij}
Ca^{2+}	0,0135
Mg^{2+}	0,0126
NH_4^+	0,0135
K^+	0,0131
Na^+	0,0130

Виходячи з отриманих експеримен- тальних даних, можна зробити висновок, що перелічені неорганічні катіони не мають суттєвого заважаючого впливу на електрод- ну функцію сенсорного електрода.

Отримані результати дозволили застосувати розроблений сенсорний електрод для потенціометричного визначення етонію у субстанції та в зразку косметичного засобу.

Потенціометричне визначення етонію у субстанції полягає у наступному: готували серію модельних розчинів етонію у межах концентрацій $1,0 \cdot 10^{-2}$ - $1,0 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Ко- жен розчин серії переносили до електро- хімічної комірки з розробленим сенсорним електродом та хлоридсрібним електродом. За допомогою іоніміру вимірювали електро- рушійну силу у кожному розчині. За отриманими даними будували графік залежності $E=f(pC)$. Після пробопідготовки за допомогою іоніміру вимірювали електро- рушійну силу досліджуваного розчину, який містить етоній, за градуовальним графіком (рис. 1) визначали вміст етонію у розчині.

Результати прямого потенціо- метричного визначення етонію в субстанції з використанням розробленого сенсорного електрода наведені в табл. 4

Таблиця 4. Результати визначення етонію в субстанції методом прямої потенціометрії (n=5, P=0,95)

№ п/п	Введено етонію, мг	Знайдено етонію, мг	Метрологічні характеристики
1	5,85	5,83	$S_r=0,01$ $x \pm \Delta = 5,86 \pm 0,06$
2		5,89	
3		5,88	
4		5,84	
5		5,85	

Розроблена методика була апробована на зразку косметичного крему «Етоній». Методика аналізу передбачає наступне:

наважку крему масою $\sim 1,0$ г зважували на аналітичних вагах, розчиняли в невеликій кількості 0,1 М розчину хлоридної кислоти та нагрівали на водяній бані при 40-50°C приблизно 20 хв. Отриманий розчин без охолодження фільтрували до повного відокремлення жирової фази та отримання прозорого розчину. рН отриманого розчину доводили до 4,0 розведеною хлоридною кислотою. Розчин кількісно переносили в колбу на 50,0 мл та доводили до мітки водою. Після ретельного перемішування робочий розчин переносили до електрохімічної комірки з розробленим сенсорним та хлорид- срібним електродами. За допомогою іоніміру вимірювали електрорушійну силу і за градуовальним графіком визначали вміст етонію.

Результати прямого потенціометри- ного визначення етонію в косметичному засобі наведені в табл. 5. Правильність результатів визначення етонію була пере- вірена методом добавок. До аліквоти 25,00 мл аналізованого розчину додавали 1,00 мл стандартного розчину етонію з концентра- цією 1,00 мг/мл і вимірювали електро- рушійну силу після кожної добавки.

Таблиця 5. Перевірка правильності прямого потенціометричного визначення етонію в косметичному засобі методом добавок (n=7, P=0,95)

Вміст етонію, мг	Добавка, мг	Знайдено етонію, $(x \pm \delta)$, мг	S_r
10,00	–	9,76 \pm 0,09	0,010
10,00	1,00	10,98 \pm 0,11	0,010
	2,00	12,05 \pm 0,14	0,012

Таким чином, дослідження характе- ристик розробленого потенціометричного сенсора, оборотного до органічного катіону етонію, дозволило визначити оптимальні параметри і умови функціонування сенсорного електрода, врахувати особливості хімічної поведінки досліджуваних речовин і розробити нову, чутливу та селективну, просту у виконанні та експресну (5-7 хв) методику потенціометричного визначення етонію, яка апробована на зразку косметичної продукції. Методика характеризується задо- вільними метрологічними характеристиками.

Список використаних джерел

1. Ліпковська Н.О., Барвінченко В.М. Супрамолекулярні взаємодії природних флаваноїдів з катіонною ПАР етонієм в розчинах і на поверхні нанокремнезему. *Хімія, фізика та технологія поверхні*. 2018, 9(1), 92–103.
2. Машковский М.Д. Лекарственные средства. М.: *Новая волна*, 2005. С. 1200.
3. Абрамзон А.А., Зайченко Л.П., Файнгольд С.И. Поверхностно-активные вещества. Синтез, анализ, свойства, применение: учеб. пособие для вузов. 1998. С. 200.
4. Клюев М.А. Лекарственные средства: справочник. М.: *Локус*, 2004. С. 765.
5. Лекарственные средства. Под ред. М.А. Клюева. М.: *Локус*, 2001. С. 768.
6. Holmberg K. Handbook of Applied Colloid and Surface Chemistry. Chishester: *Wiley*, 2002. P. 1110.
7. Пушкаревская Е.В., Шеховцов С.В., Водолазкая Н.А. Кислотно-основные равновесия сульфогфталениновых индикаторов в мицеллярных растворах катионного димерного ПАВ. *Вісник Харків. нац. ун-ту. Серія "Хімія"*. 2013, 1085, 22(45), 99–105.
8. Pérez L., Pinazo A., Pons R., Infante M. R. Gemini surfactants from natural amino acids. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2014, 205, 134–155.
9. Саввин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С.Н. Поверхностно-активные вещества. М.: *Наука*, 1991. С. 239.
10. Фомин П.А., Лейкин Ю.А., Черкасова Т.А. Исследование бактерицидных ионообменных сорбентов. *Успехи в химии и хим. технологии*. 2008, XXII, 13(93), 10–14.
11. АС 958931 СССР. Способ определения этония. Жебентяев А.И. Опубликовано бюллетень № 34 от 15.09.1982 г.
12. Рункова В.А., Киселева А.А., Кудимов Г.И. Изучение экстракционно-фотометрической реакции этония с магнизоном. П.: *Ирса*, 1980. С. 10.
13. Жебентчев А.И., Мчедлов-Петросян Н.О. Взаимодействие биологически активных четвертичных амониевых солей с эозиновыми красителями. *Журнал аналит. химии*. 1987, 42(3), 518–524.
14. Калашников В.П., Долотова Т.М. Кількісне визначення етонію в розчинах екстемпорального виготовлення. *Фармац. журнал*. 1988, 6, 68–70.
15. Денисенко В.П., Броварец В. Фотокалориметрическое определение катионных ПАВ. *Фармація*. 1979, 28(6), 109–110.
16. Погребенник В.Д., Романюк А.В. Експериментальні дослідження потенціалів іоноселективних електродів. *Вісник нац. ун-ту "Львівська політехніка"*. 2008, 608, 69–73.
17. Максютин Н.П., Каган Ф.Б., Кириченко Л.А., Митченко Ф.А. Методы анализа лекарств. К. *Здоровье*, 1984. С. 224
18. Погодина Л.И. Бихроматометрическое определение этония в лекарственных формах. *Фармація*. 1979, 28(5), 50–51.
19. Камнева Н.Н., Быкова О.С. Влияние мицеллярной среды на спектральные и протолитические свойства ряда индикаторных красителей. *Вісник Харків. нац. ун-ту. Серія "Хімія"*. 2014, 1123, 23(46), 39–46.
20. Голушко С.В., Могилевич Г.Е., Клебанов Б.И. Метод определения этония в биологических объектах с помощью газожидкостной хроматографии. *Хим. фармац. журнал*. 1986, 20(9), 1141–1143.
21. Методы определения четвертичных аммониевых соединений: *ГОСТ Р 57474-2017*. Введен 26.05.17.
22. Луганська О.В., Скорик А.В., Куліченко О.М. Вплив полярності мембранних розчинників на екстракційні характеристики катіону алкілдиметил-бензиламоній хлориду. *Актуальні питання біології, екології та хімії*. 2016, 12(2), 73–81.
23. Ткач В.І. Гетерополіаніони як аналітичні реагенти на азотвміщуючі органічні речовини. Д.: *ДДУ*, 1995. С. 196.
24. Камман К. Работа с ионоселективными электродами. М.: *Мир*, 1980. С. 283.
25. Никольский Б.П., Матерова Е.А. Ионселективные электроды. Л.: *Химия*, 1980. С. 240.

Стаття надійшла до редакції: 29.03.2019.

MEMBRANE POTENTIOMETRIC SENSOR FOR ETONIUM DETERMINATION

Volnyanska O.V., Mironyak M.O, Manzyuk M.V, Labyak O.V., Nikolenko M.V.

State Higher Educational Institution "Ukrainian State Chemical Technology University"
49005, Dnipro, Gagarin Ave., 8, Ukraine; e-mail: olena.volnianskia@ukr.net

This work is devoted to the development methods for quantitative determination etonium in the substance and in the sample of cosmetic products by direct potentiometry using a membrane potentiometric sensors sensitive to the concentration of etonium. It was established that as a result of the interaction between organic cation of etonium and 12-molybdophosphate acid a low-soluble compound of composition $(Et)_3(PMo_{12}O_{40})_2$ is formed. This compound was used as an electroactive substance for synthesis of a film polyvinylchloride membrane of a potentiometric sensor. The developed sensor was examined on the influence of various factors on its electrode characteristics: the nature of the solvent-plasticizer of the membrane, the nature of the electroactive substance, the quantitative content of the electroactive substance in the membrane, the pH of the investigated solution. The response time of the sensor is 60–240 s depending on the concentration of the test solution. The lifetime of the membrane (50 days) allows to measure the etonium concentrations without replacement of electrode. The developed techniques provide sufficient sensitivity, accuracy and selectivity for determination.

Keywords: etonium; electroactive substance; direct potentiometry; ionic associate; 12-molybdophosphate acid; sensor membranes; potentiometric sensor.

References

1. Lipkovska N.O., Barvinchenko V.M. Supramolekuliarni vzaemodii pryrodnykh flavanoidiv z kationnoi PAR etoniem v rozchynakh i na poverkhni nanokremnezemu. *Khimiia, fizyka ta tekhnolohiia poverkhni*. 2018, 9(1), 92–103 (in Ukr.)
2. Mashkovskiy M.D. Lekarstvennyie sredstva. Moskva: *Novaya volna*, 2005. P. 1200 (in Russ.)
3. Abramzon A.A., Zaychenko L.P., Fayngold S.I. Poverhnostno-aktivnyie veschestva. Sintez, analiz, svoystva, primeneniie: uchebnoe posobyie dlya vuzov. 1998. P. 200 (in Russ.)
4. Klyuev M.A. Lekarstvennyie sredstva: spravochnik. Moskva: *Lokus*, 2004. P. 765. (in Russ.)
5. Lekarstvennyie sredstva. Pod red. M.A. Klyueva. Moskva: *Lokus*, 2001. P. 768. (in Russ.)
6. Holmberg K. Handbook of Applied Colloid and Surface Chemistry. Chishester: *Wiley*, 2002. P. 1110.
7. Pushkarevskaya E.V., Shehovtsov S.V., Vodolazkaya N.A. Kislotno-osnovnyie ravnesiia sulfoftaleinovyykh indikatorov v mitsellyarnykh rastvorakh kationnogo dimernogo PAV. *Visnyk Kharkivskoho natsionalnoho universytetu. Seriia "Khimiia"*. 2013, 22(45), № 1085, 99–105 (in Russ.)
8. Pérez L., Pinazo A., Pons R., Infante M. R. Gemini surfactants from natural amino acids. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2014, 205, 134–155.
9. Savvin S.B., Chernova R.K., Shtyikov S.N. Poverhnostno-aktivnyie veschestva. Moskva: *Nauka*, 1991. P. 239 (in Russ.)
10. Fomin P.A., Leykin Yu.A., Cherkasova T.A. Issledovanie bakteritsidnykh ionoobmennykh sorbentov. *Uspehi v himii i himicheskoy tehnologii*. 2008, XXII, 13(93), 10–14 (in Russ.)
11. AS 958931 SSSR. Sposob opredeleniya etoniya. Zhebentyaev A.I. Opublikovano byulleten № 34 ot 15.09.1982 g (in Russ.)
12. Runkova V.A., Kiseleva A.A., Kudimov G.I. Izuchenie ekstraktsionno-fotometricheskoy reaktsii etoniya s magnezonom. Perm: *Irsa*, 1980. P. 10. (in Russ.)
13. Zhebentchev A.I., Mchedlov-Petrosyan N.O. Vzaimodeystvie biologicheskii aktivnykh chetvertichnykh amonievyykh soley s eozinovyyimi krasitelyami. *Zhurnal analiticheskoy himii*. 1987, 42(3), 518–524 (in Russ.)
14. Kalashnikov V.P., Dolotova T.M. Kilkisne viznachennya etoniyu v rozchinah ekstemporalnogo vigotovlennya. *Farmatsevticheskyy zhurnal*. 1988, 6, 68–70 (in Ukr.)
15. Denisenko V.P., Brovarets V. Fotokalorimetricheskoe opredelenie kationnykh PAV. *Farmatsiya*. 1979, 28(6), 109–110 (in Russ.)
16. Pohrebennyk V.D., Romaniuk A.V. Eksperymentalni doslidzhennia potentsialiv ionoselektyvnykh elektrodiv. *Visnyk Natsionalnoho universytetu "Lvivska politekhnika"*. 2008, 608, 69–73 (in Ukr.)

17. Maksyutina N.P., Kagan F.B., Kirichenko L.A., Mitchenko F.A. *Metodyi analiza lekarstv*. Kiev. *Zdorove*, 1984. P. 224 (in Russ.).
18. Pogodina L.I. Bihromatometricheskoe opredelenie etoniya v lekarstvennyih formah. *Farmatsiya*. 1979, 28(5), 50–51 (in Russ.).
19. Kamneva N.N., Byikova O.S. Vliyanie mitsellyarnoy sredy na spektralne i protoliticheskie svoystva ryada indikatornyih krasiteley. *Visnyk Kharkivskoho natsionalnoho universyteta. Seriya "Khimiia"*. 2014, 1123, 23(46), 39–46 (in Russ.).
20. Golushko S.V., Mogilevich G.E., Klebanov B.I. Metod opredeleniya etoniya v biologicheskikh ob'ektah s pomoschyu gazo-zhidkostnoy hromatografii. *Himiko-farmatsevticheskii zhurnal*. 1986, 20(9), 1141–1143 (in Russ.).
21. *Metodyi opredeleniya chetvertichnyih ammonievyih soedineniy: GOST R 57474-2017*. Vveden 26.05.17 (in Russ.).
22. Luhanska O.V., Skoryk A.V., Kulichenko O.M. Vplyv poliarnosti membrannykh rozchynnykiv na ekstraktsiini kharakterystyky kationu alkildymetyl-benzylamonii khlorydu. *Aktualni pytannia biolohii, ekolohii ta khimii*. 2016, 12(2), 73–81 (in Ukr.).
23. Tkach V.I. Heteropolianiony yak analitychni reahenty na azotvmishchuiuchi orhanichni rehovyny. Dnipropetrovsk: *Dnipropetrovskiy derzhavnyi universytet*, 1995. P. 196 (in Ukr.).
24. Kamman K. *Robota s ionoselektivnyimi elektrodami*. Moscva: *Mir*, 1980. P. 283 (in Russ.).
25. Nikolskiy B.P., Materova E.A. *Ionselektivnyie elektrodyi*. Lvov: *Himiya*, 1980. P. 240 (in Russ.).