

УДК 543.34:545.3

ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ В ИОНОМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ ПРИРОДНЫХ И ТЕХНОГЕННЫХ ОБЪЕКТОВ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНА АММОНИЯ В ВОДАХ

© Г. И. Бебешко¹, Е. М. Нестерина²*Статья поступила 23 декабря 2015 г.*

Описан принцип действия газочувствительных ячеек, включающих ионоселективные электроды, для определения газов или соответствующих ионов в растворе. Показана перспективность использования ячеек в ионометрическом анализе разнообразных объектов. Обсуждены аналитические характеристики ячеек, типы газопроницаемых мембран, состав приэлектродных электролитов. Предложена газочувствительная ячейка с аммонийселективным электродом для определения иона аммония в водах. Ячейка с воздушным промежутком в качестве газопроницаемой мембраны отличается простотой конструкции и длительным временем жизни. Выбраны условия экстрагирования (статическая газовая экстракция) аммиака и условия ионометрического определения. Установлены высокая селективность, правильность и воспроизводимость разработанной методики определения иона аммония в минерализованных водах сложного состава.

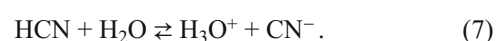
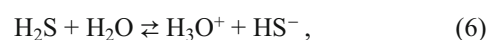
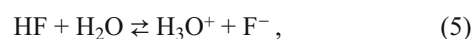
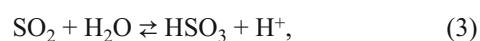
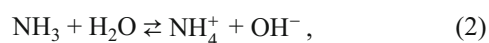
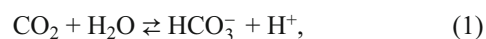
Ключевые слова: газочувствительные электроды; газопроницаемые мембраны; газообразование и экстракция; $p\text{NH}_4$ -метрическая ячейка; определение иона аммония; сложные по составу воды.

Принцип работы газочувствительных или газовых электродов, используемых в ионометрическом анализе, основан на том, что при определенных условиях осуществляют промежуточную реакцию образования газообразного вещества, диффундирующего через газопроницаемую мембрану или воздушный промежуток в малый объем раствора, прилегающего к поверхности мембраны индикаторного ионоселективного электрода (ИСЭ), где образуется потенциалопределяющий ион. Поскольку для измерения потенциала ИСЭ необходим электрод сравнения, газовый электрод представляет собой полную электролитическую ячейку, т.е. фактически является газочувствительной ячейкой.

Газочувствительные ячейки позволяют определять как *общую концентрацию нейтрального газа* или соответствующего иона (например, NH_3 или NH_4^+), так и *свободную концентрацию растворенного газа* (при градуировании ячейки непосредственно по парциальным давлениям определяемого газа). Никаким другим методом невозможно непосредственно определить растворенный газ. Определение ионов с помощью газочувствительных электродов в ряде случаев отличается большей селективностью и воспроизводимостью в сравнении с определением в растворе, газовые электроды лишены проблем потенциала жидкостного соединения, свойственных ионоселективным электродам в растворах.

Известно использование газочувствительных электродов для определения растворенного диоксида углерода в крови [1], морской воде [2], почвенно-корневых системах [3], для определения общего неорганического и общего органического углерода в воде [4]. С помощью электродов определяют растворенный аммиак в крови [5, 6] и водах [7], ион аммония в водных растворах [8], диоксид серы в пищевых продуктах и напитках [9]. Кроме того, определяют активные газы (NO_2 , SO_2 , H_2S) в воздухе [10] после поглощения их сорбирующими растворами, а также общий азот в угле после перевода азота в аммиак [11].

Ниже приведены основные реакции газов в приэлектродных растворах:



¹ Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности АО «ГИРЕД-МЕТ» ГНЦ РФ, Москва, Россия; e-mail: 109382@mail.ru

² Российский федеральный центр судебной экспертизы при Минюсте России, Москва, Россия.

В соответствии с реакциями (1) – (7) для определения каждого из указанных газов может быть использован соответствующий ионоселективный электрод и поскольку все указанные реакции газообразования зави-

сят от pH среды, для определения всех газов можно применять стеклянный pH-электрод.

Процесс попадания определяемого газа из анализируемого раствора в приэлектродный электролит по физической сущности является статическим вариантом газовой экстракции (в отсутствие потока газа-экстрагента). Если распределение вещества между фазами подчиняется линейному закону, то парциальное давление газа над раствором будет пропорционально концентрации растворенного газа (закон Генри). При достижении равновесия парциальные давления газа по обе стороны газопроницаемой мембраны равны и, следовательно, равны или пропорциональны концентрации растворенного газа в анализируемом и приэлектродном растворах.

ЭДС ячейки связана с концентрацией определяемого газа (например, NH_3) в анализируемом растворе уравнением, по форме совпадающим с уравнением Нернста [1]: $E = E_0 - S \lg C_{\text{NH}_3}$. На практике многие газочувствительные ячейки работают в соответствии с этим уравнением в диапазоне концентраций от 10^{-5} до 10^{-1} моль/дм³.

Аналитические характеристики газочувствительных ячеек (время отклика, чувствительность, пределы определения и др.) обсуждены в работах [4, 6, 12–14], в которых показано, что указанные величины зависят от параметров самой ячейки (конструкции и геометрии), свойств газопроницаемой мембраны, условий реакций газообразования и состава приэлектродного электролита.

Основными требованиями, предъявляемыми к конструкции и геометрии ячейки, являются обеспечение соотношения объемов анализируемого ($V_{\text{ан}}$) и приэлектродного ($V_{\text{эл}}$) растворов $V_{\text{ан}} \gg V_{\text{эл}}$, а также оптимальные толщина и площадь активной поверхности газопроницаемой мембраны.

Используют несколько типов газопроницаемых мембран. Гетерогенные мембраны с микропористой структурой изготавливают из различных материалов:

ацетилцеллюлозы, тефлона, поливинилхлорида, поливинилфторида, полипропилена и полиэтилена. Другой тип мембран включает гомогенные пластичные пленки — тефлоновые, из силиконового каучука и миляра. Механизм диффузии газов через мембрану зависит от ее типа. В гетерогенных мембранах молекулы газа диффундируют по порам, а в гомогенных газ проходит через мембрану, растворяясь в ней. Коэффициент диффузии в порах гетерогенной мембраны на несколько порядков величины выше, чем в органической фазе, что делает электроды с гетерогенными мембранами менее инерционными. С другой стороны, гомогенные мембраны непроницаемы для воды и поверхностно-активных веществ. Все газопроницаемые мембраны склонны к набуханию в органических растворителях.

Ряд зарубежных компаний (Ingold, Orion, EIL) выпускает различные газочувствительные электроды с газопроницаемыми мембранами, в том числе со съемными колпачками — чувствительными элементами на разные газы.

Наилучшими являются мембраны, состоящие, по существу, из слоя воздуха. Такая конструкция реализована в ячейках с воздушным промежутком, которые характеризуются меньшим временем отклика, поскольку диффузия газа в воздухе происходит быстрее, чем в жидкой или пористой среде. Впервые о создании газового электрода с воздушным промежутком сообщалось в работе [6].

На поведение ячеек с воздушным промежутком не влияют ПАВ, органические растворители или механические примеси мелких частиц ввиду отсутствия непосредственного контакта между ними и приэлектродным раствором. В случае когда газопроницаемая мембрана заменяется воздушным промежутком, ячейку не погружают в анализируемый раствор, так как последний становится неотъемлемой составной частью ее конструкции.

Таблица 1. Состав приэлектродного электролита в pH-метрических газочувствительных ячейках

Диффундирующий газ	Состав приэлектродного электролита	Предел определения, моль/л	S, мВ/pX	Ссылка
CO_2^*	0,1 M NaCl + 0,01 M NaHCO_3	$7 \cdot 10^{-5}$	59	[2, 3]
CO_2^{**}	0,02 M NaHCO_3	10^{-3}	59	[6]
CO_2^{**}	0,01 M KCl	$5 \cdot 10^{-5}$	59	[10]
NH_3^*	0,01 M NH_4Cl	10^{-6}	–59	[14]
NH_3^{**}	0,1 M KNO_3 + 0,01 M NH_4Cl	10^{-4}	–59	[6]
NH_3^{**}	0,01 M KCl	$5 \cdot 10^{-9}$	–59	[10]
NO_2^*	0,1 M KNO_3 + 0,1 M NaNO_2 + 0,1 M KBr, насыщенный AgBr	10^{-6}	59	[9]
NO_2^*	0,02 M NaNO_2	$5 \cdot 10^{-7}$	59	[14]
NO_2^{**}	0,01 M KCl	$5 \cdot 10^{-8}$	59	[10]
SO_2^*	0,01 M NaHSO_3	10^{-6}	59	[6, 9]
SO_2^{**}	0,01 M KCl	10^{-7}	59	[10]
H_2S^{**}	0,01 M KCl	$5 \cdot 10^{-8}$	59	[10]

* Газопроницаемая мембрана.

** Воздушный промежуток.

Выбор состава приэлектродного электролита в первую очередь обусловлен необходимостью создания проводящей среды, не содержащей мешающих определению ионов. Литературные данные о составе электролита для рН-метрических ячеек приведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, во всех ячейках с газопроницаемыми мембранами приэлектродный электролит включает раствор определяемого иона, в некоторых ячейках с воздушным промежутком электролит содержит только индифферентный раствор (KCl). Для более низких концентраций определяемых газов используют более разбавленный приэлектродный электролит.

Сведения о применении в ячейках других ИСЭ, помимо стеклянного электрода, ограничены. О принципиальной возможности использования рS- и рF-метрических ячеек сообщается в работе [14]. Описана методика косвенного определения нитрит-иона [15], включающая его окисление до диоксида азота, который экстрагировали через воздушный промежуток, и измерение потенциала нитратселективного электрода в приэлектродном растворе. Ячейку градуировали по стандартным растворам NaNO_2 .

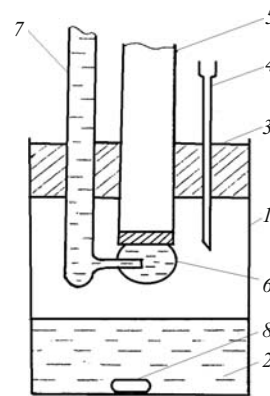
Поскольку присутствие в водах иона аммония служит индикатором санитарного состояния и его содержание как токсического компонента в водах водоемов нормируется, существует необходимость разработки эффективных методов его определения. Нами впервые предложена pNH_4 -метрическая ячейка с аммонийселективным жидкостным электродом для прямого определения аммиака и иона аммония в растворе [16].

Ячейка с воздушным промежутком в качестве мембраны имеет простую конструкцию (рис. 1). Она включает стеклянный сосуд 1 с анализируемым раствором 2 и электродную систему, укрепленную вертикально в резиновой пробке 3, которая герметично закрывает сосуд. Для введения щелочи служит игла медицинского шприца 4. Электродная система состоит из аммонийселективного электрода 5, солевого мостика 7 электрода сравнения в виде трубки, оканчивающейся боковым капилляром с каплей электролита 6. Хлоридсеребряный электрод сравнения вынесен за пределы сосуда. Протяженность воздушного промежутка составляет 15 мм.

Газочувствительная ячейка работает следующим образом. В сосуд вносят 25 мл анализируемого раствора. Каплю приэлектродного электролита (около 0,03 мл) помещают на боковой капилляр таким образом, чтобы она снизу касалась поверхности индикаторного аммонийселективного электрода. При перемешивании вводят щелочь и через определенное время регистрируют показания иономера.

Ячейку градуировали по стандартным растворам NH_4Cl . Использовали жидкостной аммонийселективный электрод с мембраной на основе смеси монактина и монактина, приэлектродным электролитом служил

Рис. 1. Схема газочувствительной ячейки с аммонийселективным электродом: 1 — стеклянный сосуд; 2 — анализируемый раствор; 3 — резиновая пробка; 4 — медицинская игла; 5 — аммонийселективный электрод; 6 — капля электролита; 7 — электролитический мостик электрода сравнения; 8 — магнитная мешалка



0,5 М раствор *трис*(оксиметил)аминометана (трисбуфера) при рН 7. Таким же раствором заполняли солевой мостик электрода сравнения и дополнительный сосуд, в который погружали сам электрод. В анализируемом растворе создавали среду с $\text{pH} \geq 13$ путем добавления гидроксида натрия. При этом ион аммония диссоциирует и практически полностью переходит в аммиак согласно реакции $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}^+$ ($K = 10^{-9,25}$).

Благодаря градиенту парциальных давлений в воздушном зазоре происходит перенос аммиака в каплю приэлектродного электролита, где аммиак растворяется, в результате протонирования образуется ион аммония и возникает потенциал аммонийселективного электрода, препятствующий переносу ионов. Таким образом ячейка реагирует на парциальное давление аммиака в воздушном зазоре. В предлагаемой газочувствительной ячейке объем приэлектродного раствора много меньше объема анализируемого раствора. При этом создание малого объема раствора в виде капли, а не слоя, позволяет легко обновлять раствор, что способствует улучшению воспроизводимости анализа и увеличению срока службы ячейки.

Процесс переноса газа через воздушный зазор как вариант статической газовой экстракции лимитируется скоростью диффузии, протекающей во времени. Время отклика ИСЭ, связанное с установлением равновесия на границе газочувствительной мембраны, зависит также от процесса экстракции определяемого газа. Поэтому для получения воспроизводимых результатов важно знать начало экстракции. Введение реагента (гидроксида натрия) в закрытый сосуд для осуществления реакции газообразования позволяет фиксировать начало газовой экстракции, совпадающее с началом отклика электрода.

Временная зависимость потенциала предложенной ячейки имеет тот же характер, что и в рН-метрических ячейках: вначале потенциал возрастает пропорционально времени экстракции, затем постепенно достигает насыщения (рис. 2).

Как видно на рис. 2, зависимости ЭДС от времени экстракции в изученном интервале концентраций иона аммония (0,2 – 100 мг/дм³) становятся практи-

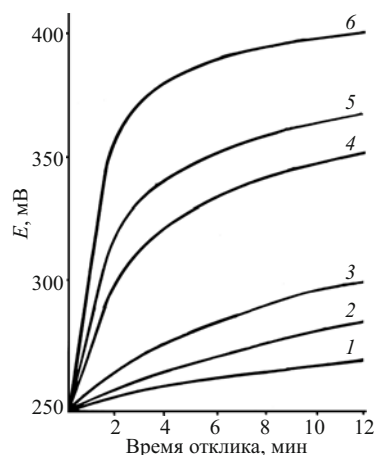


Рис. 2. Зависимость ЭДС pNH_4 -метрической ячейки от времени газовой экстракции в стандартных растворах иона аммония с концентрацией (мг/дм^3): 1 — 0,2; 2 — 0,5; 3 — 1,0; 4 — 10; 5 — 20; 6 — 100

чески параллельными, начиная с 8 мин. Это свидетельствует о том, что скорость прироста ЭДС становится постоянной. Поэтому возможно регистрировать не установившийся, а переходный отклик ячейки, что используется и в других работах [17]. В предложенной ячейке регистрировали значение ЭДС через 10 мин после начала экстракции.

Практическим подтверждением правильности выбора конструкции ячейки, газопроницаемой мембраны, состава приэлектродного электролита, условий реакций газообразования является совпадение крутизны функций газочувствительной ячейки и индикаторного ИСЭ или по крайней мере сохранение постоянной крутизны в интервале определяемых концентраций (рис. 3).

На рис. 3 видно, что функциональная зависимость ЭДС ячейки от концентрации иона аммония в анализируемом растворе подчиняется уравнению Нернста. Установлено, что воспроизводимость значений ЭДС ячейки в интервале концентраций иона аммония от 0,2 до 100 мг/дм^3 не превышает 0,015, значение крутизны функции совпадает с крутизной функции используемого образца аммонийселективного электрода и составляет 57 мВ/рNH_4 .

Селективность определения аммиака и иона аммония в pH -метрических газочувствительных ячейках в основном ограничена высокой минерализацией пробы (осмотические эффекты), присутствием легколетучих аминов, которые являются более сильными основаниями, чем аммиак, и наличием ПАВ, изменяющих состояние газопроницаемой мембраны.

Катионы K^+ и Na^+ , оказывающие существенное влияние на потенциал аммонийселективного электрода, вследствие низкого давления насыщенных паров солей этих металлов практически не попадают в приэлектродный электролит и не влияют на селективность определения NH_4^+ .

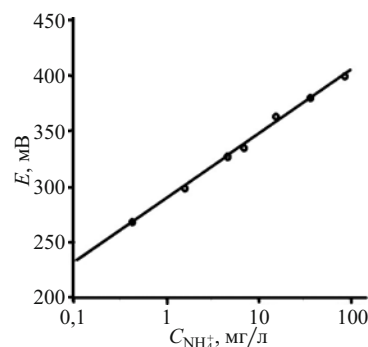


Рис. 3. Градуировочная зависимость ЭДС ячейки от логарифма концентрации иона аммония

Однако если сравнивать парциальные давления аммиака над маломинерализованной пробой и рассолом, они будут различаться из-за осмотических эффектов (изменение парциального давления пара растворителя). Установлено, что добавки солей NaCl или KCl до 10 г/л к стандартным растворам не вызывают смещения градуировочного графика. При более высокой концентрации солей график смещается параллельно в более положительную область значений потенциала. Величина смещения зависит как от состава рассола, так и от концентрации его основного компонента.

Для преодоления осмотических эффектов при анализе высокоминерализованных природных вод и рассолов ($>10 \text{ г/дм}^3$) анализируемые и градуировочные растворы делали изотоническими путем добавления основного макрокомпонента пробы в градуировочные растворы в количестве, соответствующем его содержанию в пробе.

Используемый в предложенной ячейке в качестве приэлектродного электролита органический буферный раствор не оказывает влияния на потенциал аммонийселективного электрода, так как не содержит неорганических катионов. Как показано в работах [18, 19], в среде трис-буфера такие амины, как метиламин, этиламин, триэтиламин, гидразин, фенилгидразин, циклогексиламин, моноэтаноламин, морфолин, N,N -диметилциклогексалин, не влияют на мембрану жидкостного аммонийселективного электрода. Кроме того, в сравнении с неорганическими буферными растворами трис-буфер кристаллизуется крайне медленно, что способствует увеличению времени жизни ячейки.

Селективность, правильность и воспроизводимость определения иона аммония с помощью предложенной pNH_4 -метрической ячейки оценили путем анализа проб техногенных вод и модельных растворов (табл. 2) с использованием метода «введено — найдено».

Как видно из табл. 2, во всех модельных растворах отсутствовал ион аммония, он присутствовал только в пробах 2 и 3 техногенных вод. Эксперимент проводили следующим образом. Готовили от трех до

Таблица 2. Состав и минерализация анализируемых проб

Номер пробы	Название и состав пробы	Минерализация, г/дм ³
1	Безаммиачная вода*	0
2	Вода Люблинских полей аэрации (Москва), содержащая 21 мг/дм ³ NH ₄ ⁺	0,5
3	Вода Люблинских полей аэрации (Москва), содержащая 80 мг/дм ³ NH ₄ ⁺	2,0
4	Морская вода, содержащая (г/дм ³): NaCl — 23,477 MgCl ₂ — 4,989 Na ₂ SO ₄ — 3,917 CaCl ₂ — 1,102 KCl — 0,664	34,5
	NaHCO ₃ — 0,192 KBr — 0,096 H ₃ BO ₃ — 0,026 SrCl ₂ — 0,024 NaF — 0,003	
5	Безаммиачная вода с добавлением 22 мг/дм ³ диэтиламина	0,02
6	Безаммиачная вода с добавлением 200 мг/дм ³ CuSO ₄	0,2
7	Безаммиачная вода с добавлением 90 мг/дм ³ катионного ПАВ в виде бромида N-цетилпиридиния	0,09
8	Безаммиачная вода с добавлением 83 мг/дм ³ анионного ПАВ в виде стирального порошка «Кристалл»	0,08
9	Безаммиачная вода с добавлением 6 г/дм ³ KCl	6,0

* Дистиллированная вода, повторно перегнанная с добавлением серной кислоты.

Таблица 3. Результаты определения иона аммония в растворах проб с помощью газочувствительной рNH₄-метрической ячейки

Интервал концентрации NH ₄ ⁺ , мг/ дм ³	Средняя величина добавки, мг/дм ³		Число измерений <i>n</i>	СКО воспроизводимости <i>S_R</i> , %	Критерий Стьюдента (<i>P</i> = 0,95)	
	введено	найденно			<i>t_{эксп}</i>	<i>t_{табл}</i>
0,1 – 0,6	0,36	0,37	20	9,9	1,08	2,09
0,8 – 1,0	0,90	0,94	17	10,3	1,08	2,11
1,5 – 8,0	3,7	3,7	18	4,9	0,52	2,10
10 – 100	54,4	54,1	17	4,8	0,17	2,11

шести стандартных растворов иона аммония в выбранных интервалах концентраций: 0,1 – 0,6; 0,8 – 1,0; 1,5 – 8,0 и 10 – 100 мг/дм³. Вводили все добавки к указанным в табл. 2 пробам, кроме проб 2 и 3, к которым вводили добавки только в интервале 10 – 100 мг/дм³. Выполняли по несколько параллельных определений для проб без добавки и с добавкой. Результаты оценки правильности определения представлены в табл. 3.

Как видно из табл. 3, смещение между введенной и найденной концентрациями добавки NH₄⁺ в водах с минерализацией от 0,02 до 34,5 г/дм³ по *t*-критерию незначимо. Из данных табл. 3 следует, что определению не мешают: 400-кратный мольный избыток K⁺ и 40000-кратный мольный избыток Na⁺, а также диэтиламин, катионные и анионные ПАВ и CuSO₄ в концентрациях до 22; 80 – 90 и 200 мг/дм³ соответственно.

На основании выполненных исследований разработана методика определения иона аммония в разнообразных природных и техногенных водах [20], отличающаяся экспрессностью, селективностью и простотой выполнения. Ее метрологические характеристики представлены в табл. 4.

Наряду с хорошей воспроизводимостью и высокой селективностью определения преимуществом предложенной ячейки является увеличение ее времени жизни.

Время жизни газочувствительных ячеек с газопроницаемыми мембранами целиком определяется сроком службы мембран и, как правило, составляет не более 2 – 3 недель. Время жизни описанных в литературе ячеек с воздушным промежутком более продолжительно, но не превышает 1 – 2 месяцев из-за потери воспроизводимости потенциала электродов в результате постепенного высыхания и концентрирования приэлектродного электролита и электролита соединительного мостика.

Время жизни предложенной ячейки в основном определяется временем жизни индикаторного электрода, который при старении легко может быть заменен на новый.

Газочувствительная рNH₄-метрическая ячейка была использована нами не только для анализа

Таблица 4. Метрологические характеристики методики ионометрического определения иона аммония в водах [20]

Интервал определяемых концентраций NH ₄ ⁺ , мг/дм ³	<i>S_R</i>	Систематическая составляющая относительной погрешности <i>d_r</i>	Допустимое СКО воспроизводимости по принятым нормативам <i>D_r</i>
0,1 – 0,6	9,9	Незначима	15
0,8 – 1,0	10,0	Незначима	10
1,5 – 8,0	4,9	Незначима	5
10 – 100	4,8	Незначима	5

различных вод, но и для определения иона аммония в составе впервые открытого минерала урамарсита — водного аммониевого ураниларсената $(\text{NH}_4\text{H}_3\text{O})_2(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [21].

Таким образом, высокая селективность определения, а также простота конструкции предложенной р NH_4 -метрической ячейки указывают на перспективность использования рХ-метрических газочувствительных ячеек на различные газы и соответствующие ионы в анализе природных и техногенных объектов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мидгли Д., Торренс К. Потенциометрический анализ воды. — М.: Мир, 1980. — 516 с.
2. Nagashima Kunio, Washio Yukio, Suzuki Shigetaka. Непрерывное определение карбоната в морской воде с газочувствительным электродом / РЖХим. 1985. № 10. Г176. С. 29.
3. Severinghaus J. W., Bradley A. F. Sensitive element for carbon dioxide / J. Appl. Physiol. 1958. Vol. 13. P. 515 – 523.
4. Fiedler U., Hansen E. H., Růžicka J. Measurements of carbon dioxide with the air-gap electrode. Determination of the total inorganic and the total organic carbon contents in water / Anal. Chim. Acta. 1975. Vol. 74. P. 423 – 435.
5. Proelss H. F., Wright B. W. Express determination of ammonia in blood using ammonia-selective electrode / Clin. Chem. 1973. Vol. 19. N 10. P. 1162 – 1169.
6. Růžicka J., Hansen E. H. A new potentiometric gas sensor — the air-gap electrode / Anal. Chim. Acta. 1974. Vol. 69. P. 129 – 141.
7. Yim Hyoung Sik, Cha Geun Sig, Meyerhoff M. E. Differential ion-selective membrane electrode-based potentiometric gas-sensing cells with enhanced gas sensitivity / Anal. Chim. Acta. 1990. Vol. 237. N 1. P. 115 – 125.
8. Asano Yasukazu, Ito Satoshi. Разработка потенциометрического газового сенсора аммиака в газовой фазе и его применение в непрерывной системе определения иона аммония в водном растворе / Бунсеки кагаку. 1990. Т. 39. № 11. С. 643 – 648. РЖ Хим. 1991. № 14. Г138. С. 18.
9. Bailey P. L., Riley M. Performance characteristics of gas-sensing membrane probes / Analyst. 1975. Vol. 100. P. 145 – 156.
10. Ягодина О. В., Никольская Е. Б. Газочувствительный сенсор для определения химически активных газов в воде и воздухе / Тезисы докладов V Всероссийской конференции. «Электрохимические методы анализа (ЭМА-99)». Москва, 1999. С. 256 – 257.
11. Rice T. D., Sweeney V., Semitekolos R., Rhyder G. J. Standard-addition determination of nitrogen in coal with an ammonia-sensitive electrode / Talanta. 1984. Vol. 31. N 8. P. 607 – 610.
12. Lopez M. E., Rechnitz G. A. Selectivity of the potentiometric ammonia gas-sensing electrode / Anal. Chem. 1982. Vol. 54. N 12. P. 2085 – 2089.
13. Schmidt H.-J. NH_3 -Sensor hat mit Störionen-Aktivitäten keine Problem / Chem. Lab. und Betr. 1981. Bd. 32. N 7. S. 305 – 307.
14. Ross J. W., Riseman J. H., Krueger J. A. Potentiometric gas sensing electrodes / Pure Appl. Chem. 1973. Vol. 36. P. 473.
15. Никольская Е. Б., Ягодина О. В., Святковский А. В., Шор Н. Б. Определение нитритов в объектах окружающей среды с применением электрода с газовым зазором / Журн. аналит. химии. 1993. Т. 48. № 3. С. 536 – 539.
16. Патент 2168720 РФ, МКІЗ G 01 N 27/26. Газочувствительная ячейка для определения аммоний-иона / Бебешко Г. И., Нестерина Е. М.; заявитель и патентообладатель — ВИМС им. Н. М. Федоровского. № 2000102612/28; заявл. 07.02.2000; опубл. 10.06.2001, бюл. № 16.
17. Love M. D., Pardue H. L., Pagan G. Evaluation of transient responses of ammonia-selective potentiometric electrodes for quantitative applications / Anal. Chem. 1992. Vol. 64. N 11. P. 1269 – 1276.
18. Fraticelli Y. M., Meyerhoff M. E. Automated determination of ammonia with a potentiometric gas sensor and flowing internal electrolyte / Anal. Chem. 1981. Vol. 53. N 7. P. 992 – 997.
19. Fraticelli Y. M., Meyerhoff M. E. Selectivity characteristics of ammonia gas sensor based on a polymer membrane electrode / Anal. Chem. 1981. Vol. 53. N 12. P. 1857 – 1861.
20. Бебешко Г. И., Нестерина Е. М. Ионметрическое определение аммоний-иона в водах. Инструкция НСАМ № 444-Х. — М.: ВИМС, 1995. — 13 с.
21. Сидоренко Г. А., Чуканов Н. В., Чистякова Н. И и др. Урамарсит $(\text{NH}_4\text{H}_3\text{O})_2(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — новый минерал группы метаотенита / Доклады АН. 2007. Т. 415. № 6. С. 804 – 808.

REFERENCES

1. Midgli D., Torrens K. Potentiometric water analysis. — Moscow: Mir, 1980. — 516 p. [Russian translation].
2. Nagashima Kunio, Washio Yukio, Suzuki Shigetaka. Continuous determination of carbonate in sea water with gas-sensitive electrode / Bunseki kagaku. 1984. Vol. 33. N 10. P. T108 – T112.
3. Severinghaus J. W., Bradley A. F. Sensitive element for carbon dioxide / J. Appl. Physiol. 1958. Vol. 13. P. 515 – 523.
4. Fiedler U., Hansen E. H., Růžicka J. Measurements of carbon dioxide with the air-gap electrode. Determination of the total inorganic and the total organic carbon contents in water / Anal. Chim. Acta. 1975. Vol. 74. P. 423 – 435.
5. Proelss H. F., Wright B. W. Express determination of ammonia in blood using ammonia-selective electrode / Clin. Chem. 1973. Vol. 19. N 10. P. 1162 – 1169.
6. Růžicka J., Hansen E. H. A new potentiometric gas sensor — the air-gap electrode / Anal. Chim. Acta. 1974. Vol. 69. P. 129 – 141.
7. Yim Hyoung Sik, Cha Geun Sig, Meyerhoff M. E. Differential ion-selective membrane electrode-based potentiometric gas-sensing cells with enhanced gas sensitivity / Anal. Chim. Acta. 1990. Vol. 237. N 1. P. 115 – 125.
8. Asano Yasukazu, Ito Satoshi. Development of potentiometric gas sensor of ammonia in a gas phase and its application in continuous system of determination of an ammonium-ion in water solution / Bunseki kagaku. 1990. 39. N 11. P. 643 – 648.
9. Bailey P. L., Riley M. Performance characteristics of gas-sensing membrane probes / Analyst. 1975. Vol. 100. P. 145 – 156.
10. Yagodina O. V., Nikol'skaya E. B. Gazochuvstvitel'nyi sensor dlya opredeleniya khimicheskii aktivnykh gazov v vode i vozdukh [Gas-sensing sensor for determination of chemically active gases in water and air] / Abstrs. V All-Russia Conf. "Electrochemical methods of analysis (EMA-99)". Moscow, 1999. P. 256 – 257 [in Russian].
11. Rice T. D., Sweeney V., Semitekolos R., Rhyder G. J. Standard-addition determination of nitrogen in coal with an ammonia-sensitive electrode / Talanta. 1984. Vol. 31. N 8. P. 607 – 610.
12. Lopez M. E., Rechnitz G. A. Selectivity of the potentiometric ammonia gas-sensing electrode / Anal. Chem. 1982. Vol. 54. N 12. P. 2085 – 2089.
13. Schmidt H.-J. NH_3 -Sensor hat mit Störionen-Aktivitäten keine Problem / Chem. Lab. und Betr. 1981. Bd. 32. N 7. S. 305 – 307.
14. Ross J. W., Riseman J. H., Krueger J. A. Potentiometric gas sensing electrodes / Pure Appl. Chem. 1973. Vol. 36. P. 473.
15. Nikol'skaya E. B., Yagodina O. V., Svyatkovskii A. V., Shor N. B. Opredelenie nitritov v ob'ektakh okruzhayushchei sredy s primeneniem élektroda s gazovym zazorom [Determination of Nitrites in the Objects of Environment with Application of an Electrode with a Gas Gap] / Zh. Anal. Khim. 1993. Vol. 48. N 3. P. 536 – 559 [in Russian].
16. RF Pat. N 2168720 ÎÉІЗ G 01 N 27/26, Bebesheko G. I., Nesterina E. M. Gazochuvstvitel'naya yacheika dlya opredeleniya ammonii-iona [Gas-sensitive cell for Determination Ammonium-ion] / Byull. Otkryt. Izobret. 2001. N 16 [in Russian].
17. Love M. D., Pardue H. L., Pagan G. Evaluation of transient responses of ammonia-selective potentiometric electrodes for quantitative applications / Anal. Chem. 1992. Vol. 64. N 11. P. 1269 – 1276.
18. Fraticelli Y. M., Meyerhoff M. E. Automated determination of ammonia with a potentiometric gas sensor and flowing internal electrolyte / Anal. Chem. 1981. Vol. 53. N 7. P. 992 – 997.
19. Fraticelli Y. M., Meyerhoff M. E. Selectivity characteristics of ammonia gas sensor based on a polymer membrane electrode / Anal. Chem. 1981. Vol. 53. N 12. P. 1857 – 1861.
20. Bebesheko G. I., Nesterina E. M. Ionometricheskoe opredelenie ammonii-iona v vodakh [Ionometric Determination of Ammonium-ion in Waters]. Instruction NSAM N 444-Kh. Moscow: VIMS, 1995. — 13 p. [in Russian].
21. Sidorenko G. A., Chukanov N. V., Chistyakova N. I i dr. Uramarsit $(\text{NH}_4\text{H}_3\text{O})_2(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — novyi mineral gruppy metaotenita / Dokl. RAN. Geokhimiya. 2007. Vol. 415. N 6. P. 804 – 808 [in Russian].