

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ЛИГАНДНОЙ ФУНКЦИИ ИОНОСЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ, ОБРАТИМЫХ К АНИОННЫМ КОМПЛЕКСАМ МЕТАЛЛОВ

1. НИЖНИЙ ПРЕДЕЛ ОБНАРУЖЕНИЯ И ФАКТОРЫ, ЕГО ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ

В. В. ЕГОРОВ^{1),2)}, А. В. СЕМЁНОВ²⁾, А. Д. НОВАКОВСКИЙ^{1),2)}, Е. Б. ОКАЕВ¹⁾

¹⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

²⁾Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь

В рамках применения стационарной диффузионной модели дано теоретическое описание нижнего предела обнаружения (НПО) роданид-ионов с помощью тетрароданоцинкат-селективного электрода. Основными допущениями в настоящей модели являются постоянство концентрации ионообменника по профилю мембраны, традиционно используемое в различных диффузионных моделях межфазового потенциала, и линейные профили концентраций компонентов в диффузионных слоях. Получены простые количественные соотношения, связывающие концентрацию роданид-ионов в приэлектродном слое раствора, от которой зависит величина НПО, с константами экстракционных равновесий на межфазной границе, константами устойчивости роданидных комплексов цинка в растворе и параметрами диффузии в фазах мембраны и раствора. Рассчитанные величины НПО соответствуют приведенным в литературе экспериментально полученным значениям. Показана возможность существенного снижения НПО за счет легко регулируемых диффузионных параметров: толщины диффузионного слоя в фазе мембраны, которая является функцией времени, и толщины диффузионного слоя исследуемого раствора, обусловленной режимом перемешивания.

Ключевые слова: тетрароданоцинкат-селективный электрод; лигандная функция; нижний предел обнаружения; диффузионная модель.

Благодарность. Данная работа выполнена при поддержке Министерства образования Республики Беларусь (проект № 20190746).

Образец цитирования:

Егоров ВВ, Семёнов АВ, Новаковский АД, Окаев ЕБ. Теоретическое описание лигандной функции ионоselectивных электродов, обратимых к анионным комплексам металлов. 1. Нижний предел обнаружения и факторы, его определяющие. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2020;2:17–28.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2020-2-17-28>

For citation:

Egorov VV, Semenov AV, Novakovskii AD, Akayeu YB. Theoretical description of the ligand function for ionoselective electrodes reversible to metal anion complexes. 1. Lower detection limit and its determining factors. *Journal of the Belarussian State University. Chemistry.* 2020;2:17–28. Russian.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2020-2-17-28>

Авторы:

Владимир Владимирович Егоров – доктор химических наук, профессор; профессор кафедры аналитической химии химического факультета.

Андрей Владиславович Семёнов – младший научный сотрудник лаборатории физико-химических методов исследования.

Андрей Дмитриевич Новаковский – старший преподаватель кафедры аналитической химии химического факультета, младший научный сотрудник лаборатории физико-химических методов исследования.

Евгений Борисович Окаев – кандидат химических наук, доцент; доцент кафедры аналитической химии химического факультета.

Authors:

Vladimir V. Egorov, doctor of science (chemistry), full professor; professor at the department of analytical chemistry, faculty of chemistry.

egorvv@bsu.by

<https://orcid.org/0000-0001-9414-0423>

Andrei V. Semenov, junior researcher at the laboratory of physico-chemical methods of investigation.

ands831@gmail.com

Andrei D. Novakovskii, senior lecturer at the department of analytical chemistry, faculty of chemistry, and junior researcher at the laboratory of physico-chemical methods of investigation.

navakouski@bsu.by

Yauhen B. Akayeu, PhD (chemistry), docent; associate professor at the department of analytical chemistry, faculty of chemistry.

akayeu@bsu.by

<https://orcid.org/0000-0002-6377-1975>

THEORETICAL DESCRIPTION OF THE LIGAND FUNCTION FOR IONOSELECTIVE ELECTRODES REVERSIBLE TO METAL ANION COMPLEXES

1. LOWER DETECTION LIMIT AND ITS DETERMINING FACTORS

V. V. EGOROV^{a,b}, A. V. SEMENOV^b, A. D. NOVAKOVSKII^{a,b}, Y. B. AKAYEU^a

^aBelarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

^bResearch Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,
14 Lieninhradskaja Street, Minsk 220006, Belarus

Corresponding author: V. V. Egorov (egorvv@bsu.by)

Within the framework of the steady-state diffusion model, the theoretical description for the thiocyanate ion lower detection limit (LDL) by the tetrathiocyanatozincate selective electrode, has been presented. The main assumptions of this model are constancy of the ion exchanger concentration along the membrane, traditionally used in various phase-boundary potential diffusion models, and linear profiles of components' concentrations in diffusion layers. Simple quantitative expressions have been obtained, connecting thiocyanate ion concentration in the solution surface layer (responsible for LDL value) with phase boundary extraction equilibria constants, stability constants for zinc thiocyanate complexes, and diffusion parameters in the membrane and solution phases. Calculated LDL values are in good agreement with experimental data provided in the literature. It has been shown that LDL can be reduced substantially by controlling such easily regulated diffusion parameters as diffusion layer thickness in the membrane phase, which is a function of time, and diffusion layer thickness of the sample solution, which is governed by stirring regime.

Keywords: tetrathiocyanatozincate selective electrode; ligand function; lower detection limit; diffusion model.

Acknowledgements. This work was supported by the Ministry of Education of the Republic of Belarus (project No. 20190746).

Введение

Катионы большинства тяжелых металлов образуют отрицательно заряженные комплексы с рядом органических и неорганических анионных лигандов. Благодаря большому размеру и сравнительно низкой (по сравнению с обычными анионами) плотности заряда такие комплексы характеризуются высокой липофильностью, что обуславливает высокую селективность соответствующих ионоселективных электродов (ИСЭ). Как правило, только один вид комплексов (чаще всего – однозарядный, реже – двухзарядный) является электроактивным. Если ионообменник в мембране перевести в форму соответствующего анионного комплекса, а измерения проводить в присутствии постоянного фона лиганда, то доля электроактивного комплекса по отношению к брутто-концентрации металла в растворе постоянна. Поэтому имеет место нернстовская зависимость потенциала от общей концентрации металла с наклоном, соответствующим заряду электроактивного комплекса. В связи с высокой селективностью такие электроды представляют существенный практический интерес. Если же измерения проводить в отсутствие ионов металла либо на фоне его постоянной концентрации, то электроды могут проявлять так называемую лигандную функцию – зависимость потенциала от концентрации аниона лиганда. Впервые лигандная функция электродов, обратимых к анионным комплексам металлов, была описана в 1981 г. [1]. Оказалось, что отклик ИСЭ в растворах лиганда характеризуется сверхнернстовским наклоном и повышенной селективностью к иону лиганда относительно посторонних ионов, неспособных образовывать комплексы с ионами соответствующего металла. К настоящему времени имеется большое количество публикаций, посвященных вопросам теории функционирования и практического применения электродов с лигандной функцией. В частности, изучены роданидные функции электродов, обратимых к ионам $Zn(SCN)_4^{2-}$ [2–12] и $Co(SCN)_4^{2-}$ [9–12], хлоридные и бромидные функции электродов, обратимых к галогенидным комплексам $HgCl_3^-$ [13], $CdCl_4^{2-}$ [14], $BiCl_4^-$ [15], $CdBr_4^{2-}$ [16; 17]. Получено большое количество экспериментальных данных о влиянии состава мембраны и исследуемого раствора на наклон, верхний и нижний пределы выполнения лигандной функции, а также селективность по отношению к посторонним анионам. Результаты исследований частично обобщены в [18–21]. Показано, что основными условиями проявления практически значимой лигандной функции являются высокая селективность ИСЭ к соответствующему анионному комплексу и сравнительно низкие константы устойчивости. В этом случае потенциалопределяющим ионом выступает комплексный анион, и в соответствии с уравнением Нернста для мембранных электродов величина межфазового потенциала зависит

от соотношения концентраций этого иона в растворе и мембране. В связи с высокой липофильностью металлокомплексного иона его концентрация в фазе мембраны в первом приближении не зависит от состава исследуемого раствора и определяется только концентрацией введенного в мембрану ионообменника, тогда как концентрация в исследуемом растворе, ввиду низких констант устойчивости, может сильно зависеть от концентрации лиганда. Получены уравнения, описывающие потенциал ИСЭ в растворах лиганда как функцию концентрации лиганда в растворе и ионообменника в мембране, а также констант ионного обмена и устойчивости комплексов. Однако эти уравнения только качественно описывают поведение ИСЭ в растворах лигандов, не позволяя прогнозировать такие важнейшие параметры, как нижний предел обнаружения (НПО) и селективность, а также их зависимость от условий кондиционирования электрода и алгоритма выполнения измерений. Это связано с тем, что все полученные уравнения основаны на допущении о термодинамической обусловленности межфазного потенциала, тогда как реально в случае высокоселективных электродов (к которым относятся и электроды, обратимые к анионным комплексам металлов) важную роль играет диффузионный контроль процессов, протекающих на межфазной границе мембрана/раствор и внутри мембраны [22–27]. Что же касается полученных экспериментальных данных, то они в ряде случаев носят противоречивый характер, поскольку стандартизации условий их получения (кондиционирование электрода, скорость перемешивания раствора, время выполнения измерений) не уделялось должного внимания.

В настоящее время выявлено, что математические модели межфазного потенциала, основанные на учете диффузионных процессов на межфазной границе и внутри мембраны, обладают высокой прогностической способностью и позволяют исследовать влияние состава мембраны, внутреннего раствора сравнения и условий выполнения измерений на важнейшие аналитические параметры ИСЭ гораздо быстрее и дешевле, чем экспериментальным путем [28–34]. Это обуславливает перспективность их применения как для объяснения аномального поведения электродов, не укладывающегося в рамки термодинамической теории, так и для оптимизации дизайна электродов и условий выполнения измерений.

Данная публикация, посвященная теоретическому изучению НПО лигандной функции в зависимости от состава мембраны, исследуемого раствора и условий выполнения измерений на примере наиболее экспериментально изученного тетрароданоцинкатного электрода, открывает цикл работ по математическому моделированию лигандных функций электродов, обратимых к анионным комплексам металлов, с использованием диффузионных моделей межфазного потенциала.

Результаты и их обсуждение

Механизмы возникновения НПО лигандной функции рассматривались в ряде работ преимущественно на примере роданидной функции тетрароданоцинкат-селективного электрода. Одним из вероятных механизмов возникновения НПО является частичное разложение ионного ассоциата тетрароданоцинката с четвертичным аммониевым катионом в соответствии с уравнением



где K – константа равновесия соответствующего процесса (здесь и далее все обозначения с горизонтальной чертой сверху относятся к фазе мембраны, а без нее – к фазе исследуемого раствора).

В результате вышеуказанного процесса в исследуемом растворе всегда присутствует некоторая минимальная концентрация роданид-иона $[\text{SCN}^-]_{\text{min}}$, которая и обуславливает величину НПО. Тогда, пренебрегая изменением концентрации тетрароданоцинката в мембране и предполагая равенство концентраций роданид-иона в растворе и его ионного ассоциата с четвертичным аммониевым катионом в мембране, а также учитывая то, что константа K связана с константой обмена тетрароданоцинката на роданид, получим соотношение

$$K = \frac{K_{\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}}^{2\text{SCN}^-}}{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4},$$

где K_1, K_2, K_3, K_4 – ступенчатые константы устойчивости роданидных комплексов цинка, значение НПО описывается уравнением [21]

$$[\text{SCN}^-]_{\text{min}} \equiv \text{НПО} = \sqrt[5]{\frac{2 \left[\left(\text{R}_4\text{N}^+\right)_2 \dots \text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-} \right] \cdot K_{\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}}^{2\text{SCN}^-}}{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4}}. \quad (2)$$

Отметим, что расчеты по уравнению (2) дают сильно завышенные значения НПО ($4,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л) [21] по сравнению с экспериментально определенными (от $1,2 \cdot 10^{-4}$ до $6,2 \cdot 10^{-6}$ моль/л) [4; 5; 12; 18; 21].

Кроме того, приведенное уравнение не предполагает зависимости экспериментально установленных значений НПО от условий опыта. Следует отметить, что в цитируемых публикациях особенности выполнения эксперимента не оговариваются и причины различий в значениях НПО, определенных опытным путем, не обсуждаются.

Указанные несоответствия между теорией и экспериментом обусловлены неправомерностью допущения о равенстве концентраций роданид-иона в растворе и его ионного ассоциата с четвертичным аммониевым катионом в мембране, на что обращали внимание и сами авторы данного уравнения [21], однако до настоящего времени не было предложено рационального подхода к решению этой проблемы.

В основе предлагаемой ниже теории лежит постулат, согласно которому отклик ИСЭ зависит от концентраций потенциалопределяющих ионов в мембране и растворе в непосредственной близости к межфазной границе, которые могут очень сильно отличаться от объемных концентраций. При этом отношение концентрации роданид-иона в поверхностном слое раствора к концентрации его ионного ассоциата с четвертичным аммониевым катионом в поверхностном слое мембраны может быть оценено исходя из рассмотрения диффузионных процессов около межфазной границы.

В результате процесса (1) вблизи межфазной границы возникают градиенты концентраций ионных ассоциатов $(R_4N^+)_2 \dots Zn(NCS)_4^{2-}$ и $R_4N^+ \dots SCN^-$ в фазе мембраны и ионов SCN^- в растворе (рис. 1), что приводит к возникновению диффузионных потоков соответствующих частиц.

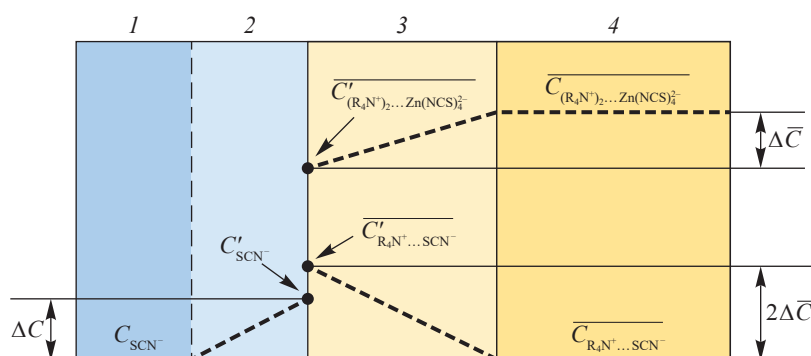


Рис. 1. Схема диффузионных потоков роданидсодержащих частиц вблизи межфазной границы:

1 – объем раствора; 2 – водный диффузионный слой; 3 – диффузионный слой мембраны; 4 – объем мембраны. Символами с горизонтальной чертой сверху обозначены концентрации соответствующих компонентов в мембране, без горизонтальной черты – в растворе; штрихом показаны концентрации на межфазной границе со стороны мембраны и раствора; концентрации роданид-ионов в объеме раствора (C_{CSN^-}) и ионных ассоциатов роданида с четвертичным аммониевым катионом в объеме мембраны ($\bar{C}_{R_4N^+ \dots SCN^-}$) приняты равными нулю

Fig. 1. Diffusion flows of thiocyanate-containing particles near the interphase boundary:

1 – bulk of the solution; 2 – diffusion layer (water); 3 – diffusion layer (membrane); 4 – bulk of the membrane. Overbarred symbols mean concentrations of the corresponding components in the membrane, non-barred ones mean concentrations in the solution; symbols with a prime designate concentrations on the phase boundary at the membrane and solution sides; thiocyanate ion concentration in the solution (C_{CSN^-}) and concentration of thiocyanate-quaternary ammonium associates in the bulk of the membrane ($\bar{C}_{R_4N^+ \dots SCN^-}$) are postulated to be zero

Скорость доставки роданид-ионов из объема мембраны к межфазной границе лимитируется процессом диффузии ионного ассоциата $(R_4N^+)_2 \dots Zn(NCS)_4^{2-}$ из объема мембраны к поверхности, а скорость отвода роданид-ионов от межфазной границы – процессами диффузии ионного ассоциата $R_4N^+ \dots SCN^-$ от поверхности в глубь мембраны и ионов SCN^- в глубь раствора.

При этом плотности потоков соответствующих частиц описываются уравнениями

$$\bar{J}_{(R_4N^+)_2 \dots Zn(NCS)_4^{2-}} = \Delta \bar{C} \cdot \frac{\bar{D}_{(R_4N^+)_2 \dots Zn(NCS)_4^{2-}}}{\delta_{(R_4N^+)_2 \dots Zn(NCS)_4^{2-}}}, \quad (3)$$

$$\bar{J}_{R_4N^+ \dots SCN^-} = 2\Delta \bar{C} \cdot \frac{\bar{D}_{R_4N^+ \dots SCN^-}}{\delta_{R_4N^+ \dots SCN^-}}, \quad (4)$$

$$J_{\text{SCN}^-} = \Delta C \cdot \frac{D_{\text{SCN}^-}}{\delta_{\text{SCN}^-}}, \quad (5)$$

где δ – толщина диффузионного слоя для соответствующего компонента; D – коэффициент диффузии.

В стационарном состоянии скорость доставки роданид-ионов к межфазной границе в соответствии с уравнением (3) равна суммарной скорости их отвода в глубь мембраны и раствора согласно уравнениям (4) и (5). С учетом стехиометрических коэффициентов по роданиду получаем

$$\sum J_{\text{SCN}^-} = 4\bar{J}_{(\text{R}_4\text{N}^+)_2 \dots \text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}} - \bar{J}_{\text{R}_4\text{N}^+ \dots \text{SCN}^-} - J_{\text{SCN}^-} = 0. \quad (6)$$

Использование диффузионных моделей межфазного потенциала для практических расчетов основано на допущении постоянства общей концентрации ионообменника \bar{C}_R^{tot} по всему профилю мембраны [23; 24; 28–30]. В рассматриваемом случае это условие выполняется, если коэффициенты диффузии ионных ассоциатов $(\text{R}_4\text{N}^+)_2 \dots \text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ и $\text{R}_4\text{N}^+ \dots \text{SCN}^-$ находятся в фазе мембраны, а также толщины соответствующих диффузионных слоев равны. Правомерность настоящего допущения обусловлена тем, что зависимость коэффициентов диффузии от вида ионов незначительна по сравнению с их зависимостью от вязкости среды, а также вариабельностью толщин диффузионных слоев. Тогда, учитывая стехиометрические коэффициенты по четвертичному аммониевому катиону, получаем

$$2\bar{J}_{(\text{R}_4\text{N}^+)_2 \dots \text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}} = \bar{J}_{\text{R}_4\text{N}^+ \dots \text{SCN}^-}. \quad (7)$$

С учетом (7) уравнение (6) будет иметь вид

$$\bar{J}_{\text{R}_4\text{N}^+ \dots \text{SCN}^-} - J_{\text{SCN}^-} = 0. \quad (8)$$

Принимая во внимание, что $2\Delta\bar{C} = \bar{C}'_{\text{R}_4\text{N}^+ \dots \text{SCN}^-}$, $\Delta C = C'_{\text{SCN}^-}$, из уравнений (4), (5), (8) получаем

$$\bar{C}'_{\text{R}_4\text{N}^+ \dots \text{SCN}^-} = C'_{\text{SCN}^-} \cdot \frac{\bar{\delta} \cdot D}{\delta \cdot \bar{D}}, \quad (9)$$

где $\bar{C}'_{\text{R}_4\text{N}^+ \dots \text{SCN}^-}$, C'_{SCN^-} – концентрации частиц на межфазной границе со стороны мембраны и раствора соответственно.

Подставляя (9) в выражение для константы равновесия процесса (1) и учитывая, что концентрация ионного ассоциата тетрароданоцинката с четвертичным аммониевым катионом равна $\frac{\bar{C}_R^{\text{tot}}}{2}$, а концентрация ионов цинка в приэлектродном слое раствора – $\frac{C'_{\text{SCN}^-}}{2}$, получаем уравнение для расчета НПО лигандной функции:

$$\text{НПО} = \sqrt[5]{\frac{\bar{C}_R^{\text{tot}} \cdot K_{\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}}^{2\text{SCN}^-}}{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4} \cdot \left(\frac{\bar{D} \cdot \delta}{D \cdot \bar{\delta}}\right)^2}. \quad (10)$$

При этом толщина диффузионного слоя в водном растворе (δ) определяется интенсивностью перемешивания раствора и обычно находится в пределах от 25 мкм (интенсивное перемешивание) до 100 мкм (очень медленное перемешивание), а толщина диффузионного слоя в фазе мембраны ($\bar{\delta}$) является функцией времени, т. е. $(\bar{\delta}) \approx \sqrt{\pi \bar{D} t}$, и в пределе равна толщине мембраны [35].

Из уравнения (10) следует, что для фиксированного состава мембраны значение НПО существенно зависит от скорости перемешивания раствора и времени выполнения измерений.

Принимая концентрацию анионообменника в мембране равной 10^{-2} моль/л в соответствии с условиями эксперимента [36], значение константы обмена тетрароданоцинката на роданид $3 \cdot 10^{-14}$ [36], произведение констант устойчивости роданидных комплексов цинка $1,05 \cdot 10^3$ [37], значения коэффициентов диффузии в фазах раствора и мембраны $1 \cdot 10^{-9}$ и $5 \cdot 10^{-12}$ м² · с⁻¹ соответственно [38; 39], можно рассчитать значения НПО лигандной функции в зависимости от скорости перемешивания раствора и времени выполнения измерений. Соответствующие зависимости приведены на рис. 2.

В частности, при скорости перемешивания 500 об/мин и времени измерения 10 мин расчетное значение НПО составляет $1,8 \cdot 10^{-5}$ моль/л, что соответствует экспериментальным данным.

Отметим, что в тех случаях, когда измерения проводятся в присутствии фоновой концентрации ионов цинка, уравнение (10) принимает вид

$$\text{НПО} = \sqrt[4]{\frac{\bar{C}_R^{\text{tot}} \cdot K_{\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}}^{2\text{SCN}^-}}{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 \cdot 2C_{\text{Zn}}^{\text{tot}}} \cdot \left(\frac{\bar{D} \cdot \delta}{D \cdot \bar{\delta}}\right)^2}. \quad (11)$$

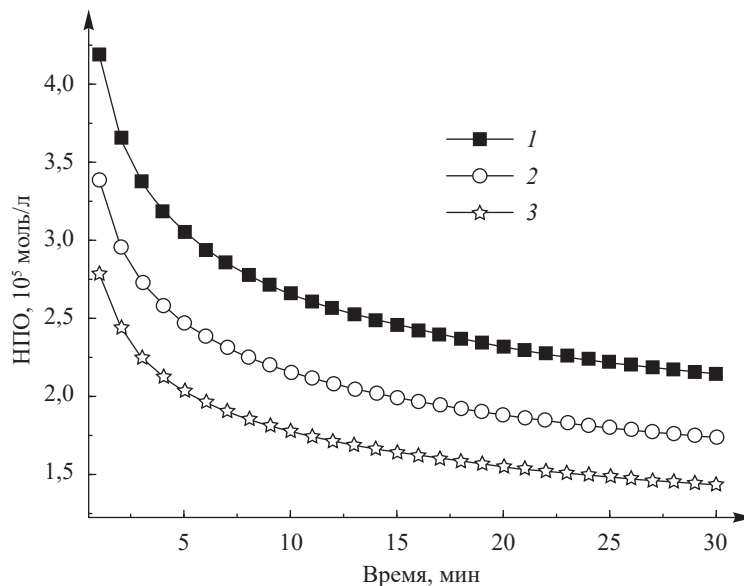


Рис. 2. Зависимость вклада процесса разложения ионного ассоциата тетратроданоцинката с четвертичным аммониевым катионом в НПО роданид-ионов от параметров диффузии для тетратроданоцинкат-селективного электрода с мембраной, содержащей 10^{-2} моль/л ионообменника (ТНОДА) при соотношении ПВХ и пластификатора 1 : 2: 1 – 50 об/мин ($\delta = 70$ мкм); 2 – 150 об/мин ($\delta = 41$ мкм); 3 – 500 об/мин ($\delta = 25$ мкм). Толщины диффузионных слоев взяты из [39; 40]

Fig. 2. Dependence of tetrathiocyanatozincate – quaternary ammonium ion associate decomposition process contribution to thiocyanate LDL, upon diffusion parameters for a tetrathiocyanatozincate selective electrode with a membrane containing 10^{-2} mol/L of the ion exchanger (TNODA), with ratio PVC and plasticizer 1 : 2: 1 – 50 rpm ($\delta = 70$ μm); 2 – 150 rpm ($\delta = 41$ μm); 3 – 500 rpm ($\delta = 25$ μm). Diffusion layer thicknesses are from [39; 40]

Из сопоставления уравнений (10) и (11) следует, что в последнем случае зависимость НПО от параметров диффузии должна быть выражена несколько сильнее, чем в отсутствие фона. При этом значения НПО непосредственно зависят от фоновой концентрации цинка и должны снижаться пропорционально корню четвертой степени по мере увеличения фоновой концентрации ионов цинка в растворе. Полученные зависимости, представленные на рис. 3, соответствуют приведенным в литературе экспериментальным данным [4; 5; 8; 12; 21].

В то же время из уравнений (10), (11) следует, что значение НПО должно слабо уменьшаться при снижении константы обмена тетратроданоцинката на роданид, которое на практике достигается увеличением стерической затрудненности обменного центра используемого ионообменника [21; 36]. Этот вывод не согласуется с приведенными в [21] экспериментальными данными, согласно которым значение НПО лигандной функции уменьшается в 1,5–3,0 раза при улучшении стерической доступности обменного центра четвертичного аммониевого катиона в результате замены 3,4,5-трис-додецилоксибензилтриоктадециламмония в качестве ионообменника 3,4,5-трис-додецилоксибензилтриметиламмонием. Видимо, это связано с отсутствием строгого контроля условий выполнявшегося в разное время эксперимента, которые, как было показано выше, могут оказывать существенное влияние на экспериментально определяемые значения НПО.

Вторым вероятным механизмом возникновения НПО является распределение молекулярного комплекса $\text{Zn}(\text{NCS})_2$ между мембраной и исследуемым раствором. Поскольку мембрана находится в постоянном контакте с внутренним раствором, содержащим ионы цинка и роданида, молекулярный комплекс $\text{Zn}(\text{NCS})_2$ в связи с экстракцией из внутреннего раствора сравнения всегда присутствует в мембране:



где D – коэффициент распределения, равный константе распределения P , деленной на коэффициент побочной реакции:

$$D = \frac{P}{\alpha}.$$

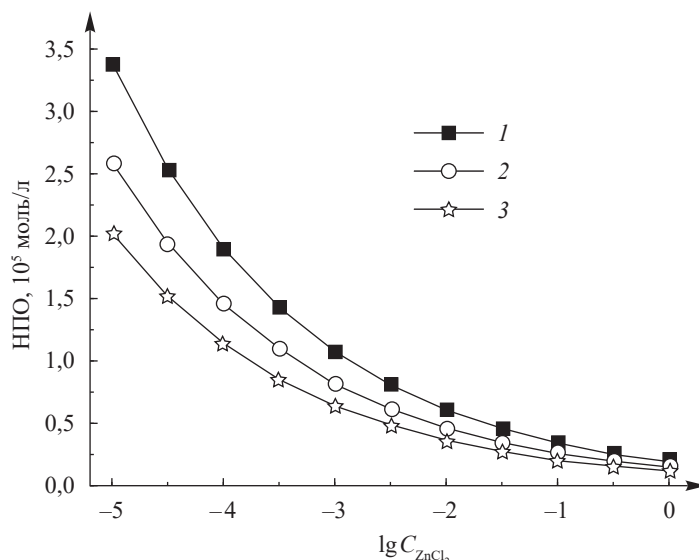


Рис. 3. Зависимость вклада процесса разложения ионного ассоциата тетратроданоцинката с четвертичным аммониевым катионом в НПО роданид-ионов от фоновой концентрации хлорида цинка в исследуемом растворе и скорости перемешивания для тетратроданоцинкат-селективного электрода: 1 – 50 об/мин; 2 – 150 об/мин; 3 – 500 об/мин. Состав мембраны и толщины диффузионных слоев в растворе соответствуют указанным в подписи к рис. 2. Время выполнения измерений – 5 мин

Fig. 3. Dependence of tetrathiocyanatozincate – quaternary ammonium ion associate decomposition process contribution to thiocyanate LDL, upon zinc chloride background concentration in the sample solution and stirring rates for a tetrathiocyanatozincate selective electrode: 1 – 50 rpm; 2 – 150 rpm; 3 – 500 rpm. Membrane composition and diffusion layer thicknesses are the same as in fig. 2. Measurement time is 5 min

Коэффициент α равен отношению концентрации молекулярного комплекса цинка в растворе к общей концентрации цинка в катионной и всех комплексных формах и описывается уравнением

$$\alpha = \frac{1 + [\text{SCN}^-] \cdot K_1 + [\text{SCN}^-]^2 \cdot K_1 \cdot K_2 + [\text{SCN}^-]^3 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 + [\text{SCN}^-]^4 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4}{[\text{SCN}^-]^2 \cdot K_1 \cdot K_2}, \quad (13)$$

где K_1, K_2, K_3, K_4 – ступенчатые константы устойчивости комплексов.

При контакте мембраны с исследуемым раствором, не содержащим роданида, происходит переход молекулярной формы $\text{Zn}(\text{NCS})_2$ из поверхностного слоя мембраны в исследуемый раствор. Поскольку данный раствор не содержит роданид-ионов, то комплекс практически полностью диссоциирует на ионы, вследствие чего равновесие процесса (12) сильно смещено влево, так что фактически весь роданид цинка переходит из поверхностного слоя мембраны в контактирующий с ней слой водного раствора. При этом, как и в рассмотренном выше первом случае, возникают градиенты концентраций комплекса цинка в мембране и роданид-ионов в растворе, в результате чего концентрация нейтрального комплекса в мембране вблизи межфазной границы и концентрация роданид-ионов в поверхностном слое раствора контролируются процессами диффузии:

$$\bar{J}_{\text{Zn}(\text{NCS})_2} = \Delta \bar{C}_{\text{Zn}(\text{NCS})_2} \cdot \frac{\bar{D}}{\delta}, \quad (14)$$

$$J_{\text{SCN}^-} = \Delta C_{\text{SCN}^-} \cdot \frac{D}{\delta}. \quad (15)$$

Поскольку концентрация нейтрального комплекса цинка на межфазной границе со стороны мембраны, а также концентрация роданид-иона в объеме раствора близки к нулю, то справедливы соотношения

$$\Delta \bar{C}_{\text{Zn}(\text{NCS})_2} \approx \bar{C}_{\text{Zn}(\text{NCS})_2}, \quad (16)$$

$$\Delta C_{\text{SCN}^-} \approx C'_{\text{SCN}^-} \quad (17)$$

В стационарном состоянии скорость доставки роданид-ионов к межфазной границе из объема мембраны соответствует скорости их отвода в глубь раствора:

$$\bar{J}_{\text{SCN}^-} = 2\bar{J}_{\text{Zn}(\text{NCS})_2} \quad (18)$$

Из уравнений (14) – (18) следует

$$C'_{\text{SCN}^-} \cdot \frac{D}{\delta} = 2\bar{C}_{\text{Zn}(\text{NCS})_2} \cdot \frac{\bar{D}}{\delta},$$

$$\text{НПО} \equiv C'_{\text{SCN}^-} = 2\bar{C}_{\text{Zn}(\text{NCS})_2} \cdot \frac{\bar{D} \cdot \delta}{\delta \cdot D} \quad (19)$$

Согласно условиям моделируемого эксперимента (вымачивание в растворе 10^{-3} моль/л ZnCl_2 на фоне 0,18 моль/л KSCN) концентрация молекулярной формы комплекса в мембране, приведенной в равновесие с кондиционирующим раствором, составляет примерно $6 \cdot 10^{-4}$ моль/л. При этом из сопоставления уравнений (10) и (19) можно заключить, что вклад данного механизма в НПО значительно сильнее зависит от условий выполнения эксперимента (интенсивности перемешивания раствора и времени выполнения эксперимента), чем в первом случае. Соответствующие зависимости приведены на рис. 4.

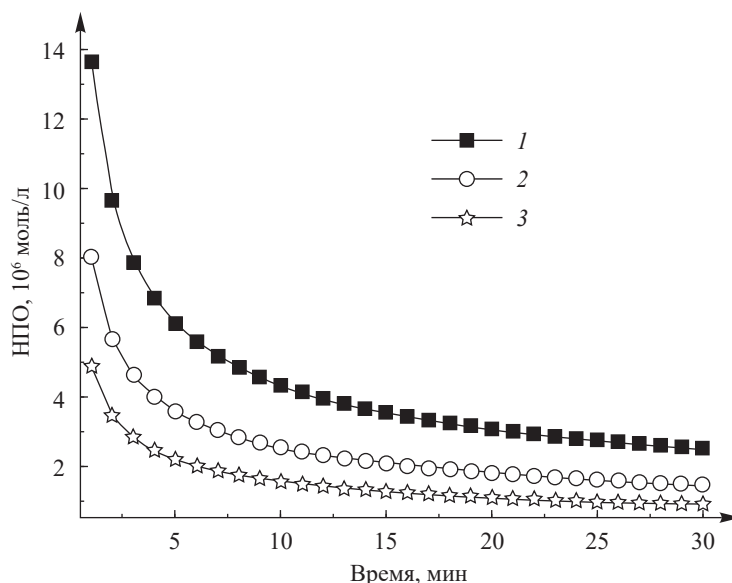


Рис. 4. Зависимость вклада распределения молекулярного комплекса в НПО роданид-ионов для тетрароданоцинкат-селективного электрода от скорости перемешивания и времени выполнения измерений: 1 – 50 об/мин; 2 – 150 об/мин; 3 – 500 об/мин. Состав мембраны и толщины диффузионных слоев в растворе соответствуют указанным в подписи к рис. 2

Fig. 4. Dependence of molecular complex distribution contribution to thiocyanate LDL for a tetrathiocyanatozincate selective electrode, upon stirring rate and measurement time: 1 – 50 rpm; 2 – 150 rpm; 3 – 500 rpm. Membrane composition and diffusion layer thicknesses are the same as in fig. 2

Видно, что в целом вклад рассматриваемого механизма в НПО ниже, чем механизма, связанного с разложением тетрароданоцинкатного комплекса, и может быть существенно снижен путем увеличения скорости перемешивания исследуемого раствора и времени измерения. Например, при скорости перемешивания 150 об/мин и времени измерения 1 мин значение НПО, рассчитанное в соответствии с рассмотренным механизмом, составляет $8 \cdot 10^{-6}$ моль/л, тогда как при скорости перемешивания 500 об/мин и времени выполнения измерений 10 мин – $1,8 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Еще одним эффективным путем снижения вклада рассматриваемого механизма в НПО тетрароданоцинкат-селективного электрода по отношению к роданид-иону является уменьшение концентрации ионов цинка во внутреннем растворе сравнения. Полученные результаты позволяют пересмотреть существовавшие до последнего времени теоретиче-

ские представления, согласно которым весьма существенная, если не основная роль в возникновении НПО цинкроданидного электрода отводилась распределению между фазами мембраны и исследуемого раствора молекулярного комплекса цинка, поступающего в мембрану из внутреннего раствора сравнения или в процессе кондиционирования электрода [21; 41].

Заключение

Таким образом, из двух возможных механизмов возникновения НПО доминирует механизм, связанный с разложением ионного ассоциата $(R_4N^+)_2 \dots Zn(NCS)_4^{2-}$ на ионный ассоциат $R_4N^+ \dots SCN^-$, локализованный в фазе мембраны, и нейтральный комплекс $Zn(NCS)_2$, который распределяется между мембраной и исследуемым раствором, количественно диссоциируя в водной фазе на ионы цинка и роданида. Рассчитанные величины НПО соответствуют экспериментально полученным значениям. Показана возможность существенного снижения НПО за счет легко регулируемых диффузионных параметров: толщины диффузионного слоя в фазе мембраны, которая является функцией времени, и толщины диффузионного слоя исследуемого раствора, обусловленной режимом перемешивания.

Библиографические ссылки

1. Старобинец ГЛ, Рахманько ЕМ, Ломако ВЛ. Ионоселективный электрод для определения цинка и роданид-ионов. *Журнал аналитической химии*. 1981;36(7):1305–1310.
2. Рахманько ЕМ, Ломако ВЛ, Поклонская ТЕ, Качанович ИВ, Сердюкова ИЕ. Роданидная функция цинкроданидного электрода. *Журнал аналитической химии*. 1995;50(2):200–203.
3. Рахманько ЕМ, Матвейчук ЮВ, Ясинецкий ВВ. Роданидная функция тетрароданоцинкат-селективного электрода на основе тринилоктадециламмония. *Вестник БГУ. Серия 2. Химия. Биология. География*. 2011;2:10–14.
4. Матвейчук ЮВ, Гулевич АЛ, Рахманько ЕМ, Ясинецкий ВВ, Цыганов АР, Станишевский ЛС. Математическое моделирование роданидной и цинкроданидной функции тетрароданоцинкат-селективного электрода. *Доклады НАН Беларуси*. 2012;56(6):51–55.
5. Rakhman'ko EM, Matveichuk YuV, Yasinetski VV, Stanishevskii LS. Using a $Zn(NCS)_4^{2-}$ selective electrode for determining rhodanide. *Journal of Analytical Chemistry*. 2013;68(3):261–264. DOI: 10.1134/S106193481303009X.
6. Рахманько ЕМ, Матвейчук ЮВ, Ясинецкий ВВ. Разработка суперселективных аналитических систем для определения роданид-ионов. *Аналитика РБ – 2013. Тезисы докладов 3-й Республиканской конференции по аналитической химии с международным участием; 17–18 мая 2013 г.; Минск, Беларусь*. Минск: БГУ; 2013. с. 32.
7. Рахманько ЕМ, Матвейчук ЮВ, Ясинецкий ВВ. Применение тетрароданоцинкат-селективного электрода для определения цинка и роданид-ионов. *Вестник БГУ. Серия 2. Химия. Биология. География*. 2012;1:33–37.
8. Matveichuk YuV, Rakhman'ko EM. Influence of $ZnCl_2$ concentration on the selectivity of a $Zn(NCS)_4^{2-}$ selective electrodes and its application for determination SCN^- ions in industrial solutions. *Journal of the Chilean Chemical Society*. 2017;62(2):3478–3482. DOI: 10.4067/S0717-97072017000200011.
9. Рахманько ЕМ, Матвейчук ЮВ, Ясинецкий ВВ. Прямое потенциометрическое определение роданид-ионов цинк- и кобальтроданидными электродами. *Вестник НАН Беларуси. Серия химических наук*. 2012;4:36–40.
10. Rakhman'ko EM, Matveichuk YV, Yasinetski VV. Studing of selectivity of zinc and cobalt thiocyanate electrodes to thiocyanate ions in presence ClO_4^- and NO_3^- . *Metody i ob'ekty himicheskogo analiza*. 2014;9(2):95–100. DOI: 10.17721/moca.2014.95-100.
11. Рахманько ЕМ, Таразевич МЯ, Матвейчук ЮВ. Ионоселективные электроды на основе высших четвертичных аммониевых солей, обратимые к роданидным комплексам цинка и кобальта, и их применение в химическом анализе. В: Свиридова ДВ, редактор. *Химия новых материалов и биологически активных веществ*. Минск: Издательский центр БГУ; 2016. с. 98–115.
12. Matveichuk YV, Rakhman'ko EM. Ligand function of ion-selective electrodes reversible to zinc and cobalt thiocyanate complexes: causes of formation, mathematical description, and analytical applications. *Journal of Analytical Chemistry*. 2019;74(7):715–721. DOI: 10.1134/S106193481905006X.
13. Rakhman'ko EM, Lomako SV, Lomako VL. Chloride-selective film electrode based on trinonyloctadecylammonium trichloromercurate. *Journal of Analytical Chemistry*. 2000;55(4):363–366. DOI: 10.1007/BF02757773.
14. Rakhman'ko EM, Lomako SV, Lomako VL. Chloride response of a cadmium chloride electrode. *Journal of Analytical Chemistry*. 2001;56(10):957–962. DOI: 10.1023/A:1012369730544.
15. Рахманько ЕМ, Ломако СВ, Ломако ВЛ, Маринчик ОВ. Хлоридная функция висмутхлоридного электрода. В: *Тезисы докладов Всеукраинской конференции по аналитической химии, посвященной 100-летию со дня рождения Н. П. Комаля; 15–19 мая 2000 г.; Харьков, Украина*. Харьков: [б. и.]; 2000. с. 154.
16. Рахманько ЕМ, Старобинец ГЛ, Цвирко ГА, Гулевич АЛ. Пленочный кадмийбромидный ионоселективный электрод. *Журнал аналитической химии*. 1987;42(2):277–280.
17. Рахманько ЕМ, Слепцова НН, Гулевич АЛ, Цыганов АР. Бромидная функция пленочного электрода на основе тринилоктадециламмония тетрабромокадмиата. *Доклады НАН Беларуси*. 2014;58(1):62–67.
18. Рахманько ЕМ. *Физико-химические основы применения экстракции солями высших четвертичных аммониевых оснований в анализе* [диссертация]. Минск: БГУ; 1994. 141 с.
19. Egorov VV, Rakhman'ko EM, Gulevich AL, Lomako SV, Rat'ko AA. Metal complexes as promising ionophores for the production of anion-selective electrodes with improved selectivity. *Russian Journal of Coordination Chemistry*. 2002;28(10):709–725. DOI: 10.1023/A:1020403528932.

20. Egorov VV, Rakhman'ko EM, Rat'ko AA. Anion-selective electrodes with liquid membranes. In: Grimes CA, Dickey EC, Pishko MV, editors. *Encyclopedia of sensors. Volume 1*. California: ASP; 2006. p. 211–240.
21. Рахманько ЕМ, Матвейчук ЮВ, Качанович ИВ. *Роданидные комплексы металлов в экстракции и ионометрии*. Минск: БГУ; 2017. 171 с.
22. Sokalski T, Zwickl T, Bakker E, Pretsch E. Lowering the detection limit of solvent polymeric ion-selective membrane electrodes. I. Modeling the influence of steady-state ion fluxes. *Analytical Chemistry*. 1999;71(6):1204–1209. DOI: 10.1021/ac980944v.
23. Morf WE, Pretsch E, de Rooij NF. Computer simulation of ion-selective membrane electrodes and related systems by finite-difference procedures. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2007;602(1):43–54. DOI: 10.1016/j.jelechem.2006.11.025.
24. Morf WE, Pretsch E, de Rooij NF. Theory and computer simulation of the time-dependent selectivity behavior of polymeric membrane ion-selective electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2008;614(1–2):15–23. DOI: 10.1016/j.jelechem.2007.10.027.
25. Egorov VV, Zdrachek EA, Nazarov VA. Improved separate solution method for determination of low selectivity coefficients. *Analytical Chemistry*. 2014;86(8):3693–3696. DOI: 10.1021/ac500439m.
26. Bakker E. Evaluation of Egorov's improved separate solution method for determination of low selectivity coefficients by numerical simulation. *Analytical Chemistry*. 2014;86(16):8021–8024. DOI: 10.1021/ac502638s.
27. Kisiel A, Michalska A, Maksymiuk K. Bilayer membranes for ion-selective electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2016;766:128–134. DOI: 10.1016/j.jelechem.2016.01.040.
28. Yuan D, Bakker E. Overcoming pitfalls in boundary elements calculations with computer simulations of ion selective membrane electrodes. *Analytical Chemistry*. 2017;89(15):7828–7831. DOI: 10.1021/acs.analchem.7b01777.
29. Egorov VV, Novakovskii AD, Zdrachek EA. Modeling of the effect of diffusion processes on the response of ion-selective electrodes by the finite difference technique: comparison of theory with experiment and critical evaluation. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2017;72(7):793–802. DOI: 10.1134/S1061934817070048.
30. Egorov VV, Novakovskii AD, Zdrachek EA. An interface equilibria-triggered time-dependent diffusion model of the boundary potential and its application for the numerical simulation of the ion-selective electrode response in real systems. *Analytical Chemistry*. 2018;90(2):1309–1316. DOI: 10.1021/acs.analchem.7b04134.
31. Egorov VV, Novakovskii AD. Application of the interface equilibria-triggered dynamic diffusion model of the boundary potential for the numerical simulation of neutral carrier-based ion-selective electrodes response. *Analytica Chimica Acta*. 2018;1043:20–27. DOI: 10.1016/j.aca.2018.08.043.
32. Egorov VV, Novakovskii AD. Overcoming of one more pitfall in boundary element calculations with computer simulations of ion-selective electrode response. *ACS Omega*. 2019;4(1):1617–1622. DOI: 10.1021/acsomega.8b02926.
33. Egorov VV, Novakovskii AD. On the possibilities of potentiometric analysis in presence of small concentrations of highly interfering foreign ions: ways for reducing the interference. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2019;847:113234. DOI: 10.1016/j.jelechem.2019.113234.
34. Egorov VV, Novakovskii AD, Salih FA, Semenov AV, Akayev YB. Description of the effects of non-ion-exchange extraction and intra-membrane interactions on the ion-selective electrodes response within the interface equilibria-triggered model. *Electroanalysis*. 2020;32(4):674–682. DOI: 10.1002/elan.201900647.
35. Morf WE, editor. *The principles of ion-selective electrodes and of membrane transport*. Amsterdam: Elsevier; 1981. 433 p.
36. Таразевич МЯ. *Тетрароданоцинкат-селективный электрод и его аналитическое применение* [автореферат диссертации]. Минск: БГУ; 2006. 21 с.
37. Neumann JF, Paxon JP, Cumiskey CJ. Anion exchange of metal complexes—III[1] the zinc-thiocyanate system. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 1968;30(8):2243–2248. DOI: 10.1016/0022-1902(68)80223-4.
38. Dean J, editor. *Lange's handbook of chemistry*. New York: McGraw-Hill; 1998. 1561 p.
39. Здрачек ЕА, Назаров ВА, Егоров ВВ. Метод оценки коэффициентов диффузии ионов в мембранах ионселективных электродов из потенциометрических данных. *Вестник БГУ. Серия 2. Химия. Биология. География*. 2014;1:10–15.
40. Bard AJ, Faulkner LR. *Electrochemical methods*. New York: John Wiley & Sons; 2000. 833 p.
41. Matveichuk YV, Rakhman'ko EM, Yasinetskii VV, Stanishevskii LS. Zn(NCS)₄²⁻ selective electrode based on higher quaternary ammonium salts (QAS). *Analytical Chemistry*. 2013;68(4):328–334. DOI: 10.1134/S1061934813040096.

References

1. Starobinets GL, Rakhman'ko EM, Lomako VL. Ion-selective electrode for determination of zinc and thiocyanate ions. *Zhurnal analiticheskoi khimii*. 1981;36(7):1305–1310. Russian.
2. Rakhman'ko EM, Lomako VL, Poklonskaya TE, Kachanovich IV, Serdyukova IE. Thiocyanate function of a zinc thiocyanate-based electrode. *Zhurnal analiticheskoi khimii*. 1995;50(2):200–203. Russian.
3. Rakhman'ko EM, Matveichuk YuV, Yasinetskii VV. Ligand (thiocyanate) response of the tetrathiocyanatozincate-selective electrode based on threanonilactadecylammonium. *Vestnik BGU. Seriya 2. Khimiya. Biologiya. Geografiya*. 2011;2:10–14. Russian.
4. Matveichuk YuV, Gulevich AL, Rakhman'ko EM, Yasinetskii VV, Tsyganov AR, Stanishevskii LS. Numerical simulation of thiocyanate and zinthiocyanate functions of a tetrathiocyanatozincate selective electrode. *Doklady NAN Belarusi*. 2012;56(6):51–55. Russian.
5. Rakhman'ko EM, Matveichuk YuV, Yasinetskii VV, Stanishevskii LS. Using a Zn(NCS)₄²⁻ selective electrode for determining rhodanide. *Journal of Analytical Chemistry*. 2013;68(3):261–264. DOI: 10.1134/S106193481303009X.
6. Rakhman'ko EM, Matveichuk YuV, Yasinetskii VV. [Development of superselective analytical systems for the determination of thiocyanate ions]. *Analitika RB – 2013. Tezisy dokladov 3-i Respublikanskoi konferentsii po analiticheskoi khimii s mezhdunarodnym uchastiem; 17–18 maya 2013 g.; Minsk, Belarus*. Minsk: Bekarusian State University; 2013. p. 32. Russian.
7. Rakhman'ko EM, Matveichuk YuV, Yasinetskii VV. The use of tetrathiocyanatozincate selective electrode for the determination of zinc and thiocyanate ions. *Vestnik BGU. Seriya 2. Khimiya. Biologiya. Geografiya*. 2012;1:33–37. Russian.
8. Matveichuk YuV, Rakhman'ko EM. Influence of ZnCl₂ concentration on the selectivity of a Zn(NCS)₄²⁻-selective electrodes and its application for determination SCN⁻ ions in industrial solutions. *Journal of the Chilean Chemical Society*. 2017;62(2):3478–3482. DOI: 10.4067/S0717-9707201700020001.

9. Rakhman'ko EM, Matveichuk YuV, Yasinetskii VV. Direct potentiometric determination of thiocyanate ions by zinc and tetrathioyanocobaltate selective electrodes. *Vesci NAN Belarusi. Seryja himichnyh navuk.* 2012;4:36–40. Russian.
10. Rakhman'ko EM, Matveichuk YV, Yasinetski VV. Studing of selectivity of zinc and cobalt thiocyanate electrodes to thiocyanate ions in presence ClO_4^- and NO_3^- . *Metody i ob'ekty himičeskogo analiza.* 2014;9(2):95–100. DOI: 10.17721/moca.2014.95-100.
11. Rakhman'ko EM, Tarazevich MYa, Matveichuk YuV. [Ion-selective electrodes based on higher quaternary ammonium salts, reversible to thiocyanate complexes of zinc and cobalt, and their application in chemical analysis]. In: Sviridova DV, editor. *Khimiya novykh materialov i biologicheski aktivnykh veshchestv.* Minsk: Izdatel'skii tsentr BGU; 2016. p. 98–115. Russian.
12. Matveichuk YV, Rakhman'ko EM. Ligand function of ion-selective electrodes reversible to zinc and cobalt thiocyanate complexes: causes of formation, mathematical description, and analytical applications. *Journal of Analytical Chemistry.* 2019;74(7):715–721. DOI: 10.1134/S106193481905006X.
13. Rakhman'ko EM, Lomako SV, Lomako VL. Chloride-selective film electrode based on trinonyloctadecylammonium trichloromercurate. *Journal of Analytical Chemistry.* 2000;55(4):363–366. DOI: 10.1007/BF02757773.
14. Rakhman'ko EM, Lomako SV, Lomako VL. Chloride response of a cadmium chloride electrode. *Journal of Analytical Chemistry.* 2001;56(10):957–962. DOI: 10.1023/A:1012369730544.
15. Rakhman'ko EM, Lomako SV, Lomako VL, Marinchik OV. [Chloride function of bismuth chloride electrode]. In: *Tezisy dokladov Vseukrainskoi konferentsii po analiticheskoi khimii, posvyashchennoi 100-letiyu so dnya rozhdeniya N. P. Komaryu; 15–19 maya 2000 g.; Khar'kov, Ukraina.* Khar'kov: [publisher unknown]; 2000. p. 154. Russian.
16. Rakhman'ko EM, Starobinets GL, Tsvirko GA, Gulevich AL. [A film bromocadmium ion-selective electrode]. *Journal of Analytical Chemistry.* 1987;42(2):277–280. Russian.
17. Rakhman'ko EM, Sleptsova NN, Gulevich AL, Tsyganov AR. Bromide function of the film ion-selective electrode based on trianoniloadecylammonium tetrabromocadmium. *Doklady NAN Belarusi.* 2014;58(1):62–67. Russian.
18. Rakhman'ko EM. *Fiziko-khimicheskie osnovy primeneniya ekstraktitsii solyami vysshikh chetvertichnykh ammonievnykh osnovanii v analize* [dissertation] [Physico-chemical principles of the use of extraction with higher quaternary ammonium bases' salt in the analysis]. Minsk: Belarusian State University; 1994. 141 p. Russian.
19. Egorov VV, Rakhman'ko EM, Gulevich AL, Lomako SV, Rat'ko AA. Metal complexes as promising ionophores for the production of anion-selective electrodes with improved selectivity. *Russian Journal of Coordination Chemistry.* 2002;28(10):709–725. DOI: 10.1023/A:1020403528932.
20. Egorov VV, Rakhman'ko EM, Rat'ko AA. Anion-selective electrodes with liquid membranes. In: Grimes CA, Dickey EC, Pishko MV, editors. *Encyclopedia of sensors. Volume 1.* California: ASP; 2006. p. 211–240.
21. Rakhman'ko EM, Matveichuk YuV, Kachanovich IV. *Rodanidnye komplekсы металлов в экстракции и ионетрии* [Thiocyanate metal complexes in extraction and ionometry]. Minsk: Belarusian State University; 2017. 171 p. Russian.
22. Sokalski T, Zwickl T, Bakker E, Pretsch E. Lowering the detection limit of solvent polymeric ion-selective membrane electrodes. 1. Modeling the influence of steady-state ion fluxes. *Analytical Chemistry.* 1999;71(6):1204–1209. DOI: 10.1021/ac980944v.
23. Morf WE, Pretsch E, de Rooij NF. Computer simulation of ion-selective membrane electrodes and related systems by finite-difference procedures. *Journal of Electroanalytical Chemistry.* 2007;602(1):43–54. DOI: 10.1016/j.jelechem.2006.11.025.
24. Morf WE, Pretsch E, de Rooij NF. Theory and computer simulation of the time-dependent selectivity behavior of polymeric membrane ion-selective electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry.* 2008;614(1–2):15–23. DOI: 10.1016/j.jelechem.2007.10.027.
25. Egorov VV, Zdrachek EA, Nazarov VA. Improved separate solution method for determination of low selectivity coefficients. *Analytical Chemistry.* 2014;86(8):3693–3696. DOI: 10.1021/ac500439m.
26. Bakker E. Evaluation of Egorov's improved separate solution method for determination of low selectivity coefficients by numerical simulation. *Analytical Chemistry.* 2014;86(16):8021–8024. DOI: 10.1021/ac502638s.
27. Kisiel A, Michalska A, Maksymiuk K. Bilayer membranes for ion-selective electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry.* 2016;766:128–134. DOI: 10.1016/j.jelechem.2016.01.040.
28. Yuan D, Bakker E. Overcoming pitfalls in boundary elements calculations with computer simulations of ion selective membrane electrodes. *Analytical Chemistry.* 2017;89(15):7828–7831. DOI: 10.1021/acs.analchem.7b01777.
29. Egorov VV, Novakovskii AD, Zdrachek EA. Modeling of the effect of diffusion processes on the response of ion-selective electrodes by the finite difference technique: comparison of theory with experiment and critical evaluation. *Journal of Electroanalytical Chemistry.* 2017;72(7):793–802. DOI: 10.1134/S1061934817070048.
30. Egorov VV, Novakovskii AD, Zdrachek EA. An interface equilibria-triggered time-dependent diffusion model of the boundary potential and its application for the numerical simulation of the ion-selective electrode response in real systems. *Analytical Chemistry.* 2018;90(2):1309–1316. DOI: 10.1021/acs.analchem.7b04134.
31. Egorov VV, Novakovskii AD. Application of the interface equilibria-triggered dynamic diffusion model of the boundary potential for the numerical simulation of neutral carrier-based ion-selective electrodes response. *Analytica Chimica Acta.* 2018;1043:20–27. DOI: 10.1016/j.aca.2018.08.043.
32. Egorov VV, Novakovskii AD. Overcoming of one more pitfall in boundary element calculations with computer simulations of ion-selective electrode response. *ACS Omega.* 2019;4(1):1617–1622. DOI: 10.1021/acsomega.8b02926.
33. Egorov VV, Novakovskii AD. On the possibilities of potentiometric analysis in presence of small concentrations of highly interfering foreign ions: ways for reducing the interference. *Journal of Electroanalytical Chemistry.* 2019;847:113234. DOI: 10.1016/j.jelechem.2019.113234.
34. Egorov VV, Novakovskii AD, Salih FA, Semenov AV, Akayeu YB. Description of the effects of non-ion-exchange extraction and intra-membrane interactions on the ion-selective electrodes response within the interface equilibria-triggered model. *Electroanalysis.* 2020;32(4):674–682. DOI: 10.1002/elan.201900647.
35. Morf WE, editor. *The principles of ion-selective electrodes and of membrane transport.* Amsterdam: Elsevier; 1981. 433 p.
36. Tarazevich MYa. *Tetrarodanotsinkat-selektivnyi elektrod i ego analiticheskoe primenenie* [dissertation abstract] [Tetrarodanzincate-selective electrode and its analytical application]. Minsk: Belarusian State University; 2006. 21 p. Russian.
37. Neumann JF, Paxon JP, Cummiskey CJ. Anion exchange of metal complexes—III[1] the zinc-thiocyanate system. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry.* 1968;30(8):2243–2248. DOI: 10.1016/0022-1902(68)80223-4.
38. Dean J, editor. *Langé's handbook of chemistry.* New York: McGraw-Hill; 1998. 1561 p.

39. Zdrachek EA, Nazarov VA, Egorov VV. Method for estimation of ion diffusion coefficients in ion-selective electrode membranes from potentiometric data. *Vestnik BGU. Seriya 2. Khimiya. Biologiya. Geografiya*. 2014;1:10–15. Russian.
40. Bard AJ, Faulkner LR. *Electrochemical methods*. New York: John Wiley & Sons; 2000. 833 p.
41. Matveichuk YV, Rakhman'ko EM, Yasinetskii VV, Stanishevskii LS. Zn(NCS)₄²⁻ selective electrode based on higher quaternary ammonium salts (QAS). *Analytical Chemistry*. 2013;68(4):328–334. DOI: 10.1134/S1061934813040096.

Статья поступила в редакцию 15.07.2020.
Received by editorial board 15.07.2020.