УДК 543.554.6

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

3. МОДЕЛИРОВАНИЕ ОТКЛИКА ЭЛЕКТРОДА В РАСТВОРАХ ЛИГАНДА И ПОСТОРОННИХ ИОНОВ В РАМКАХ МОДЕЛИ МНОГОЧАСТИЧНОГО ПРИБЛИЖЕНИЯ

В. В. ЕГОРОВ[1), 2)]***, А. В. СЕМЁНОВ***[1), 2)]***, А. Д. НОВАКОВСКИЙ***[1), 2)]***, Е. Б. ОКАЕВ***[1)]

[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

Предложено описание лигандной функции тетрароданоцинкат-селективного электрода в рамках модели многочастичного приближения, учитывающей одновременное протекание на межфазной границе, в условиях диффузионного контроля; ионообменных процессов между тетрароданоцинкатом, роданидом и посторонними ионами, не образующими комплексов с цинком; распределения электронейтрального комплекса цинка между фазами; частичного разложения соли тетрароданоцинката с четвертичным аммониевым катионом; процессов ступенчатого комплексообразования в водной фазе. Модель базируется на решении системы уравнений, описывающих ряд меж- и внутрифазных равновесий при условии стационарности диффузионных потоков на межфазной границе по всем компонентам мембраны и раствора. Модель дает адекватное описание отклика тетрароданоцинкат-селективного электрода в растворах лиганда, посторонних ионов, а также в их смешанных растворах и позволяет

Образец цитирования:
Егоров ВВ, Семёнов АВ, Новаковский АД, Окаев ЕБ. Теоретическое описание лигандной функции ионоселективных электродов, обратимых к анионным комплексам металлов. 3. Моделирование отклика электрода в растворах лиганда и посторонних ионов в рамках модели многочастичного приближения. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2021;1:36–49.
https://doi.org/10.33581/2520-257X-2021-1-36-49

For citation:
Egorov VV, Siamionau AV, Novakovskii AD, Akayeu YB. Theoretical description of the ligand function for ionoselective electrodes reversible to metal anion complexes. 3. Modeling of the electrode response in ligand and foreign ions solutions using the multi-species approach model. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2021;1:36–49. Russian.
https://doi.org/10.33581/2520-257X-2021-1-36-49

Авторы:
Владимир Владимирович Егоров – доктор химических наук, профессор; профессор кафедры аналитической химии химического факультета[1)], главный научный сотрудник лаборатории физико-химических методов исследования[2)].
Андрей Владиславович Семёнов – аспирант кафедры аналитической химии химического факультета[1)], младший научный сотрудник лаборатории физико-химических методов исследования[2)].
Андрей Дмитриевич Новаковский – старший преподаватель кафедры аналитической химии химического факультета[1)], младший научный сотрудник лаборатории физико-химических методов исследования[2)].
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[a], and chief researcher at the laboratory of physico-chemical methods of investigation[b].
egorvv@bsu.by
https://orcid.org/0000-0001-9414-0423
Andrei V. Siamionau, postgraduate student at the department of analytical chemistry, faculty of chemistry[a], and junior researcher at the laboratory of physico-chemical methods of investigation[b].
ands831@gmail.com
https://orcid.org/0000-0002-6478-0435
Andrei D. Novakovskii, senior lecturer at the department of analytical chemistry, faculty of chemistry[a], and junior researcher at the laboratory of physico-chemical methods of investigation[b].
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

прогнозировать влияние фоновой концентрации хлорида цинка в исследуемом растворе на наклоны электродных функций, значения нижнего предела обнаружения и коэффициенты селективности.

Ключевые слова: тетрароданоцинкат-селективный электрод; модель многочастичного приближения; лигандная функция; нижний предел обнаружения; наклон; коэффициенты селективности.

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

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

3. MODELING OF THE ELECTRODE RESPONSE IN LIGAND AND FOREIGN IONS SOLUTIONS USING THE MULTI-SPECIES APPROACH MODEL

V. V. EGOROV [a, b], ***A. V. SIAMIONAU*** [a, b], ***A. D. NOVAKOVSKII*** [a, b], ***Y. B. AKAYEU*** [a]

[a] *Belarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus*

[b] *Research Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University, 14 Lieninhradskaja Street, Minsk 220006, Belarus*

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

A description for the ligand function of the tetrathiocyanatozincate selective electrode, has been proposed, using a multi-species approach model. This model takes into account simultaneous phase-boundary, diffusion-controlled, processes of ion exchange between tetrathiocyanatozincate, thyocyanate and foreign ions unable to form zinc complexes, as well as distribution of the neutral zinc complex between phases, partial decomposition of quaternary ammonium tetrathiocyanatozincate salt and stepwise complex formation processes in water phase. The model is based on solving the system of equations describing several interphase and intraphase equilibria, assuming that diffusion flows of all membrane and solution components at the phase boundary are stationary. It provides the adequate description of tetrathiocyanatozincate selective electrode in solutions of the ligand, foreign ions and mixed solutions of the above, and predicts the effect of zinc chloride concentration in the sample solution upon electrode function slopes, lower detection limits and selectivity coefficients.

Keywords: tetrathiocyanatozincate selective electrode; multi-species approach model; ligand function; lower detection limit; response slope; selectivity coefficients.

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

Введение

Существенный прогресс в понимании механизмов отклика ионоселективных электродов (ИСЭ), достигнутый в последнее время [1–4], в совокупности с развитием вычислительной техники обусловливает возрастание роли математического моделирования не только для объяснения и предсказания поведения ИСЭ в реальном эксперименте, но и для оптимизации дизайна ИСЭ и условий их применения при решении конкретных аналитических задач [5–16]. Построение математической модели всегда предполагает нахождение компромисса между относительной простотой, наглядностью, возможностью интуитивного восприятия воздействия ключевых факторов на аналитические характеристики электрода и строгостью представления. Наиболее простые и наглядные математические модели сводятся к получению уравнений, в явном виде описывающих отклик ИСЭ как функцию основных термодинамических и диффузионных параметров, анализ которых позволяет предсказать влияние каждого из этих параметров на соответствующие аналитические характеристики ИСЭ. При этом обеспечивается очень высокая скорость счета, что дает возможность с помощью обычных ПК исследовать воздействие различных факторов на отклик ИСЭ в ходе длительных экспериментов, в том числе в динамике, в тысячи раз быстрее, чем экспериментальным путем. Ввиду сложности рассматриваемой системы и многообразия протекающих в ней процессов получение таких уравнений возможно только при введении ряда в той или иной мере обоснованных допущений, позволяющих выделить ключевые факторы

влияния и пренебречь остальными, что, во-первых, снижает точность прогнозирования, а во-вторых, справедливо только при соблюдении определенных граничных условий. Однако учет большего числа факторов приводит к существенному усложнению модели, математический аппарат которой обычно представляет собой систему уравнений (часто нелинейных, а иногда и трансцендентных), решение которой находится итерационными методами. Такие модели дают более строгое описание поведения ИСЭ в реальном эксперименте, могут быть использованы за пределами граничных условий (например, концентрационных), оговариваемых в более простых моделях, и позволяют оценить справедливость допущений, принимаемых в рамках более простых моделей, однако при этом теряется наглядность и существенно снижается скорость счета, поэтому сопоставление результатов, получаемых при использовании моделей различной сложности, представляет самостоятельный интерес.

В предыдущих статьях [17; 18] в рамках стационарной диффузионной модели получены уравнения, в явном виде описывающие зависимость нижнего предела обнаружения (НПО) и селективности тетрароданоцинкат-селективного электрода к иону лиганда от значений констант ионного обмена, устойчивости комплексов, а также диффузионных параметров, контролируемых условиями эксперимента, и показано хорошее соответствие расчетных данных с экспериментальными. Основным допущением указанной модели является пренебрежение влиянием ионного обмена, протекающего на межфазной границе, на концентрацию потенциалопределяющих ионов в мембране, а также пренебрежение образованием роданидных комплексов цинка с лигандным числом больше единицы в уравнениях материального баланса, что справедливо только в области достаточно низких концентраций постороннего иона и роданида соответственно. Кроме того, данная модель дает только раздельную оценку вкладов ионного обмена и распределения молекулярного комплекса цинка в величину НПО и не позволяет сравнить рассчитываемые значения коэффициентов селективности, относящиеся к методу отдельных растворов [19], со значениями, получаемыми в варианте смешанных растворов.

В настоящей работе предложено более универсальное описание отклика тетрароданоцинкат-селективного электрода, основанное на совмещении представлений стационарной диффузионной модели и модели многочастичного приближения (ММП) [20–25], первоначально разработанного в предположении термодинамического контроля потенциала и учитывающего большое количество внутри- и межфазных равновесий, а следовательно, одновременное существование значительного числа разнообразных частиц в фазах мембраны и раствора. Предлагаемая модель позволяет проводить совместный учет вкладов ионного обмена, частичного разложения соли ионообменника с тетрароданоцинкатом на соль ионообменника с роданидом и нейтральный комплекс цинка, а также распределения электронейтрального комплекса между фазами в НПО тетрароданоцинкат-селективного электрода по отношению к роданиду. Кроме того, рассматриваемая модель дает возможность оценить значение верхнего предела обнаружения, а также значения коэффициентов селективности, получаемые методами отдельных и смешанных растворов. Результаты моделирования сопоставлены с данными, полученными в рамках более простой модели [17; 18], и экспериментальными данными [26].

Теоретические основы

Электродная функция тетрароданоцинкат-селективного электрода в растворах роданида и посторонних ионов в отсутствие фоновых ионов цинка в исследуемом растворе. Согласно уравнению Нернста потенциал тетрароданоцинкатного электрода в предположении постоянства коэффициентов активности тетрароданоцинката в обеих фазах описывается уравнением

$$E = E^0_{\mathrm{Zn(NCS)_4^{2-}}} - \frac{\theta}{2}\lg\frac{[\mathrm{Zn(NCS)_4^{2-}}]}{\overline{[\mathrm{Zn(NCS)_4^{2-}}]}}, \quad (1)$$

где $[\mathrm{Zn(NCS)_4^{2-}}]$ и $\overline{[\mathrm{Zn(NCS)_4^{2-}}]}$ – равновесные концентрации тетрароданоцинкатного комплекса в контактирующих слоях раствора и мембраны соответственно (здесь и далее горизонтальной чертой сверху обозначена фаза мембраны), $\theta = \frac{RT}{F}$.

Далее, принимая концентрацию аниона тетрароданоцинката в мембране пропорциональной концентрации его ионного ассоциата с ионообменником и обозначая концентрации соответствующих компонентов на межфазной границе символами $C'_{\mathrm{Zn(NCS)_4^{2-}}}$, $\overline{C'}_{\mathrm{(R_4N^+)_2\ldots Zn(NCS)_4^{2-}}}$, получаем уравнение (1) в следующей форме:

$$E = E^0_{\mathrm{Zn(NCS)_4^{2-}}} - \frac{\theta}{2}\lg\frac{C'_{\mathrm{Zn(NCS)_4^{2-}}}}{\overline{C'}_{\mathrm{(R_4N^+)_2\ldots Zn(NCS)_4^{2-}}}}. \quad (2)$$

Здесь и далее символом C' обозначены концентрации на межфазной границе.

При погружении тетрароданоцинкат-селективного электрода в раствор, содержащий роданид-ионы и (или) посторонние ионы J^-, протекают процессы ионного обмена:

$$\overline{(R_4N^+)_2 \dots Zn(NCS)_4^{2-}} + 2SCN^- \overset{K^{2SCN^-}_{Zn(NCS)_4^{2-}}}{\rightleftarrows} 2\overline{(R_4N^+) \dots SCN^-} + Zn(NCS)_4^{2-}, \quad (3)$$

$$\overline{(R_4N^+)_2 \dots Zn(NCS)_4^{2-}} + 2J^- \overset{K^{2J^-}_{Zn(NCS)_4^{2-}}}{\rightleftarrows} 2\overline{(R_4N^+) \dots J^-} + Zn(NCS)_4^{2-}. \quad (4)$$

В результате в приэлектродном слое водного раствора появляется тетрароданоцинкат, который ступенчато диссоциирует с образованием роданид-ионов, роданидных комплексов с лигандным числом от 1 до 3 и катионов цинка, а концентрация тетрароданоцинкат-иона в фазе мембраны снижается вследствие уменьшения концентрации ионного ассоциата $\overline{(R_4N^+)_2 \dots Zn(NCS)_4^{2-}}$.

Одновременно происходит распределение молекулярного комплекса $Zn(NCS)_2$ между мембраной и исследуемым раствором. Поскольку мембрана находится в постоянном контакте с внутренним раствором, содержащим ионы цинка и роданида, молекулярный комплекс $Zn(NCS)_2$ в связи с экстракцией из внутреннего раствора сравнения всегда присутствует в мембране:

$$Zn(NCS)_2 \overset{P}{\rightleftarrows} \overline{Zn(NCS)_2}, \quad (5)$$

где P – константа распределения.

Согласно условиям моделируемого эксперимента (вымачивание в 10^{-3} моль/л растворе $ZnCl_2$ 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.

В результате протекания ионообменных процессов, описываемых уравнениями (3) и (4), возникают градиенты концентраций соответствующих компонентов в фазах раствора и мембраны. В стационарном состоянии скорость доставки ионов четвертичного аммониевого катиона к межфазной границе за счет диффузии ионного ассоциата $\overline{(R_4N^+)_2 \dots Zn(NCS)_4^{2-}}$ из объема мембраны совпадает с суммарной скоростью отвода ионов четвертичного аммониевого катиона в виде ионных ассоциатов $\overline{(R_4N^+) \dots SCN^-}$ и в глубь мембраны:

$$2\bar{J}_{\overline{(R_4N^+)_2 \dots Zn(NCS)_4^{2-}}} = \bar{J}_{\overline{R_4N^+ \dots SCN^-}} + \bar{J}_{\overline{R_4N^+ \dots J^-}}. \quad (6)$$

Согласно закону диффузии Фика уравнение (6) принимает вид

$$2\left(\frac{\bar{C}_R^{tot}}{2} - \overline{C'}_{\overline{(R_4N^+)_2 \dots Zn(NCS)_4^{2-}}} \right) \frac{\bar{D}_{\overline{(R_4N^+)_2 \dots Zn(NCS)_4^{2-}}}}{\bar{\delta}_{\overline{(R_4N^+)_2 \dots Zn(NCS)_4^{2-}}}} =$$

$$= \overline{C'}_{\overline{R_4N^+ \dots SCN^-}} \cdot \frac{\bar{D}_{\overline{R_4N^+ \dots SCN^-}}}{\bar{\delta}_{\overline{R_4N^+ \dots SCN^-}}} + \overline{C'}_{\overline{R_4N^+ \dots J^-}} \cdot \frac{\bar{D}_{\overline{R_4N^+ \dots J^-}}}{\bar{\delta}_{\overline{R_4N^+ \dots J^-}}}, \quad (7)$$

где δ – толщина диффузионного слоя для соответствующего компонента; D – коэффициент диффузии; $\bar{C}_R^{tot}$ – общая концентрация четвертичного аммониевого катиона в мембране.

Принимая в первом приближении равенство коэффициентов диффузии и толщин диффузионных слоев всех частиц в фазах мембраны и водного раствора, получаем уравнение (8), которое отвечает условию постоянства концентрации ионообменника по профилю мембраны:

$$\bar{C}_R^{tot} = 2\overline{C'}_{\overline{(R_4N^+)_2 \dots Zn(NCS)_4^{2-}}} + \overline{C'}_{\overline{R_4N^+ \dots SCN^-}} + \overline{C'}_{\overline{R_4N^+ \dots J^-}}. \quad (8)$$

Аналогичным образом скорость доставки ионов цинка к межфазной границе за счет диффузии ионного ассоциата $\overline{(R_4N^+)_2 \dots Zn(NCS)_4^{2-}}$ и молекулярного комплекса $\overline{Zn(NCS)_2}$ из объема мембраны в стационарном состоянии должна соответствовать суммарной скорости отвода ионов цинка и образуемых им комплексов в глубь исследуемого раствора:

$$\bar{J}_{\overline{(R_4N^+)_2 \dots Zn(NCS)_4^{2-}}} + \bar{J}_{\overline{Zn(NCS)_2}} = \sum J_{Zn^{tot}}.$$

Следовательно,

$$\left(\frac{\overline{C}_R^{\text{tot}}}{2} - \overline{C'}_{(R_4N^+)_2 \ldots Zn(NCS)_4^{2-}} \right) \frac{\overline{D}}{\overline{\delta}} + \left(\overline{C^0}_{Zn(NCS)_2} - \overline{C'}_{Zn(NCS)_2} \right) \frac{\overline{D}}{\overline{\delta}} =$$

$$= \left(C'_{Zn^{2+}} + C'_{Zn(NCS)^+} + C'_{Zn(NCS)_2} + C'_{Zn(NCS)_3^-} + C'_{Zn(NCS)_4^{2-}} \right) \frac{D}{\delta}, \quad (9)$$

где $\overline{C^0}_{Zn(NCS)_2}$ – концентрация молекулярного комплекса в объеме мембраны.

Условия стационарности по роданид-иону и постороннему иону J^- описываются уравнениями

$$2\overline{J}_{Zn(NCS)_2} + 4\overline{J}_{(R_4N^+)_2 \ldots Zn(NCS)_4^{2-}} - \overline{J}_{R_4N^+ \ldots NCS^-} = \sum J_{SCN^{\text{tot}}},$$

$$2\left(\overline{C^0}_{Zn(NCS)_2} - \overline{C'}_{Zn(NCS)_2} \right) \frac{\overline{D}}{\overline{\delta}} + 4\left(\frac{\overline{C}_R^{\text{tot}}}{2} - \overline{C'}_{(R_4N^+)_2 \ldots Zn(NCS)_4^{2-}} \right) \frac{\overline{D}}{\overline{\delta}} - \overline{C'}_{R_4N^+ \ldots NCS^-} \cdot \frac{\overline{D}}{\overline{\delta}} =$$

$$= \left(\left(C'_{SCN^-} - x \right) + C'_{Zn(NCS)^+} + 2C'_{Zn(NCS)_2} + 3C'_{Zn(NCS)_3^-} + 4C'_{Zn(NCS)_4^{2-}} \right) \frac{D}{\delta}, \quad (10)$$

здесь x – общая концентрация роданид-аниона в объеме водного раствора;

$$\overline{J}_{R_4N^+ \ldots J^-} = J_{J^-},$$

$$\overline{C'}_{R_4N^+ \ldots J^-} \cdot \frac{\overline{D}}{\overline{\delta}} = \left[y - C'_{J^-} \right] \frac{D}{\delta}, \quad (11)$$

где y – общая концентрация постороннего аниона J^- в объеме водного раствора.

Выражения для констант ионного обмена и константы распределения молекулярного комплекса, получаемые из (3)–(5), вместе с условиями стационарности (7), (8), (10), (11) дают 7 уравнений, в которых фигурируют концентрации следующих частиц в поверхностных слоях мембраны и раствора (всего 11 неизвестных): $Zn(NCS)_4^{2-}$, $Zn(NCS)_3^-$, $Zn(NCS)_2$, $Zn(NCS)^+$, Zn^{2+}, J^-, SCN^-, $\overline{Zn(NCS)_2}$, $\overline{R_4N^+ \ldots SCN^-}$, $\overline{R_4N^+ \ldots J^-}$, $\overline{(R_4N^+)_2 \ldots Zn(NCS)_4^{2-}}$.

Выражения для ступенчатых констант устойчивости комплексов цинка, значения которых приведены в [27] ($K_1 = 37$; $K_2 = 0{,}98$; $K_3 = 0{,}89$; $K_4 = 32$), дают 4 недостающих уравнения. В итоге получаем систему из 11 уравнений с 11 неизвестными, решая которую можно определить значения концентрации свободного тетрароданоцинката и его ассоциата с четвертичным аммониевым катионом в поверхностных слоях раствора и мембраны соответственно и рассчитать по уравнению (2) значение потенциала в любом растворе с заданными концентрациями роданид-иона и постороннего аниона J^-.

Электродная функция тетрароданоцинкат-селективного электрода в растворах роданида и посторонних ионов в присутствии постоянной фоновой концентрации хлорида цинка в исследуемом растворе. Ввиду малых констант устойчивости и значительно более низкой липофильности хлоридных комплексов по сравнению с роданидными, а также в связи с чрезвычайно низким значением константы обмена хлорид-ионов на тетрароданоцинкат $\left(K^{2Cl^-}_{Zn(NCS)_4^{2-}} < 10^{-22} \right)$ участием соответствующих ионов в ионообменных процессах можно пренебречь. Таким образом, рассмотренная выше система уравнений после минимальной модификации, связанной с изменением условия стационарности потоков по цинку, описываемого выражением (9), применима также для расчета концентраций тетрароданоцинката в поверхностных слоях раствора и мембраны. В присутствии фона хлорида цинка в исследуемом растворе уравнение (9) принимает вид (12)

$$\left(\frac{\overline{C}_R^{\text{tot}}}{2} - \overline{C'}_{(R_4N^+)_2 \ldots Zn(NCS)_4^{2-}} \right) \frac{\overline{D}}{\overline{\delta}} + \left(\overline{C^0}_{Zn(NCS)_2} - \overline{C'}_{Zn(NCS)_2} \right) \frac{\overline{D}}{\overline{\delta}} =$$

$$= \left(C'_{Zn^{2+}} + C'_{Zn(NCS)^+} + C'_{Zn(NCS)_2} + C'_{Zn(NCS)_3^-} + C'_{Zn(NCS)_4^{2-}} - C^0_{ZnCl_2} \right) \frac{D}{\delta}, \quad (12)$$

где $C^0_{ZnCl_2}$ – концентрация хлорида цинка в объеме раствора.

Результаты моделирования и их обсуждение

Наклоны электродных функций тетрароданоцинкат-селективного электрода в растворах роданида и посторонних ионов и НПО. Для проведения моделирования использовали значения следующих параметров: концентрации ионообменника в соответствии с условиями эксперимента[1] (10^{-2} моль/л); константы обмена тетрароданоцинката на роданид ($3 \cdot 10^{-14}$), перхлорат ($8 \cdot 10^{-13}$), нитрат[2] ($2 \cdot 10^{-18}$), коэффициентов диффузии в фазах раствора и мембраны ($1 \cdot 10^{-9}$ и $5 \cdot 10^{-12}$ $м^2 \cdot с^{-1}$ соответственно) [28; 29]; скорости перемешивания (150 об/мин) и времени измерения (5 мин). Во всех случаях значение стандартного потенциала для тетрароданоцинката условно принималось равным нулю.

Важнейшим отличием ММП от простой динамической диффузионной модели (ПДМ), рассмотренной в [17; 18], является то, что она учитывает возможные изменения концентрации тетрароданоцинката в мембранной фазе. Полученные результаты представлены на рис. 1.

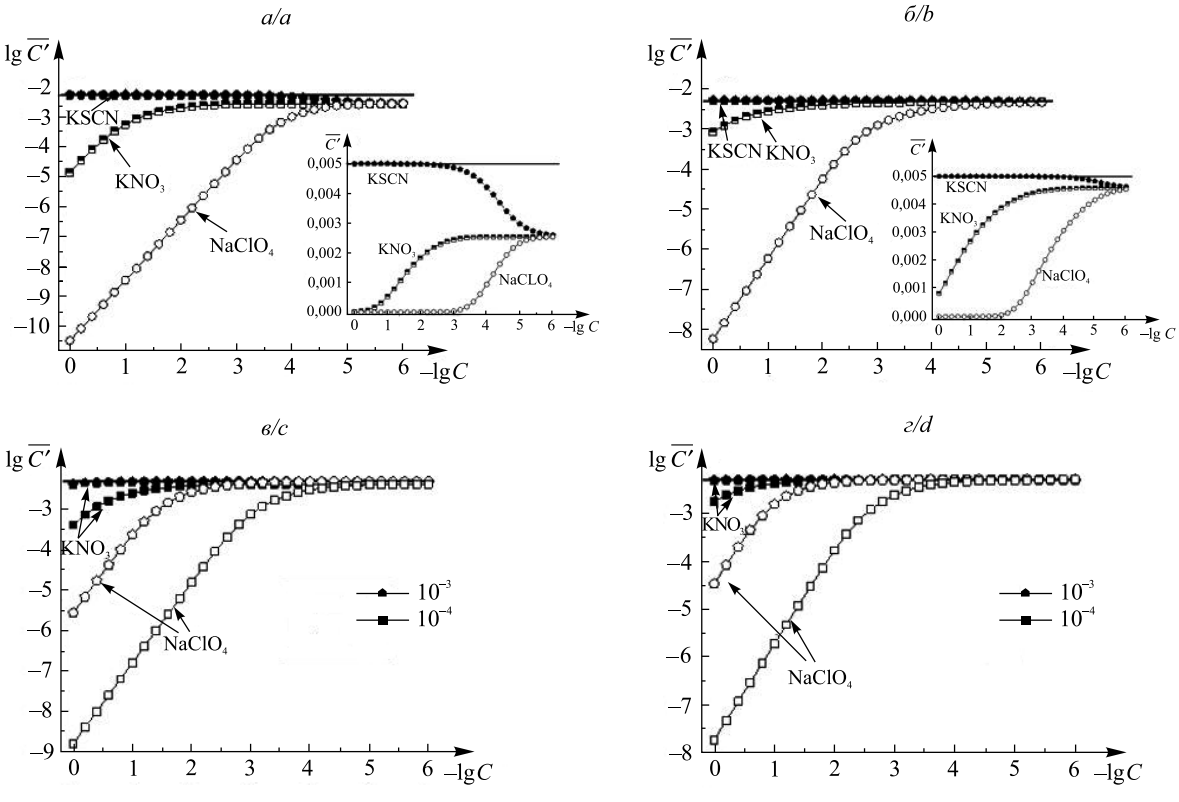

Рис. 1. Зависимость концентрации тетрароданоцинката в поверхностном слое мембраны от концентрации роданида и посторонних ионов в растворах индивидуальных ионов (*а*, *б*); в смешанных растворах на фоне постоянной концентрации роданида (*в*, *г*); в отсутствие в исследуемом растворе $ZnCl_2$ (*а*, *в*); в присутствии $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л фона $ZnCl_2$ (*б*, *г*). Концентрации роданида в смешанных растворах указаны на фрагментах (*в*, *г*) рисунка

Fig. 1. Dependence of tetrathiocyanatozincate concentration in the surface membrane layer upon thiocyanate and foreign ions' concentrations: in solutions containing an individual ion (*a*, *b*); in mixed solutions on the background of constant thiocyanate concentration (*c*, *d*); in absence of $ZnCl_2$ in the sample solution (*a*, *c*); in presence of $1 \cdot 10^{-2}$ mol/L $ZnCl_2$ background (*b*, *d*). Thiocyanate concentrations in mixed solutions are shown in the corresponding plots (*c*, *d*)

Из рис. 1 следует, что основной постулат ПДМ, согласно которому изменением концентрации тетрароданоцинката в поверхностном слое мембраны можно пренебречь [17; 18] даже в отсутствие посторонних ионов, справедлив только при достаточно высокой концентрации роданида в исследуемом растворе. При низких концентрациях роданида в растворе либо в его отсутствие следует учитывать протекание следующего процесса:

$$\overline{(R_4N^+)_2 \ldots Zn(NCS)_4^{2-}} \overset{K}{\rightleftarrows} \overline{2R_4N^+ \ldots SCN^-} + 2SCN^- + Zn^{2+}. \qquad (13)$$

[1] *Таразевич М. Я.* Тетрароданоцинкат-селективный электрод и его аналитическое применение : автореф. дис. … канд. хим. наук : 02.00.02. Минск, 2006. 21 с.

[2] Там же.

Несмотря на то что константа равновесия этого процесса очень мала (порядка $2 \cdot 10^{-17}$), концентрация тетрароданоцинката в поверхностном слое мембраны несколько уменьшается (см. рис. 1, *а*, врезка), хотя это изменение и не катастрофичное, чтобы существенно повлиять на значения потенциала, рассчитываемые по уравнению (2). В присутствии постоянной фоновой концентрации хлорида цинка в исследуемом растворе равновесие процесса (13) сдвигается влево и изменение концентрации тетрароданоцинката в мембране в области низких концентраций роданида проявляется в гораздо меньшей степени (см. рис. 1, *б*, врезка).

Из рис. 1 также следует, что предположение об отсутствии влияния ионообменного процесса на концентрацию тетрароданоцинката в поверхностном слое мембраны справедливо только до определенного предела концентраций посторонних ионов. Так, в отсутствие ионов цинка в исследуемом растворе влиянием ионного обмена на концентрацию тетрароданоцинката в поверхностном слое мембраны можно пренебречь только при концентрациях меньше $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л в случае нитрата и меньше $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л в случае перхлората (см. рис. 1, *а*). В присутствии фонового хлорида цинка верхние пределы концентраций нитрата и перхлората, при которых указанное допущение справедливо, несколько увеличиваются (см. рис. 1, *б*). Если в исследуемом растворе присутствует роданид, влияние ионообменного процесса существенно уменьшается. Например, в растворе с концентрацией роданида $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л влияние нитрата и перхлората начинает проявляться при концентрациях выше $1 \cdot 10^{-1}$ и $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л соответственно (см. рис. 1, *в*). В присутствии фонового раствора хлорида цинка происходит дальнейшее уменьшение влияния ионообменного процесса на концентрацию тетрароданоцинката в поверхностном слое мембраны (см. рис. 1, *г*). Из полученных данных следует, что введение в исследуемый раствор фона хлорида цинка должно приводить к улучшению селективности к иону лиганда (роданиду) относительно посторонних анионов, не образующих комплексы с цинком.

На рис. 2 приведены электродные функции тетрароданоцинкат-селективного электрода в растворах роданида и посторонних ионов, рассчитанные в рамках ММП и ПДМ, описанной в [17; 18].

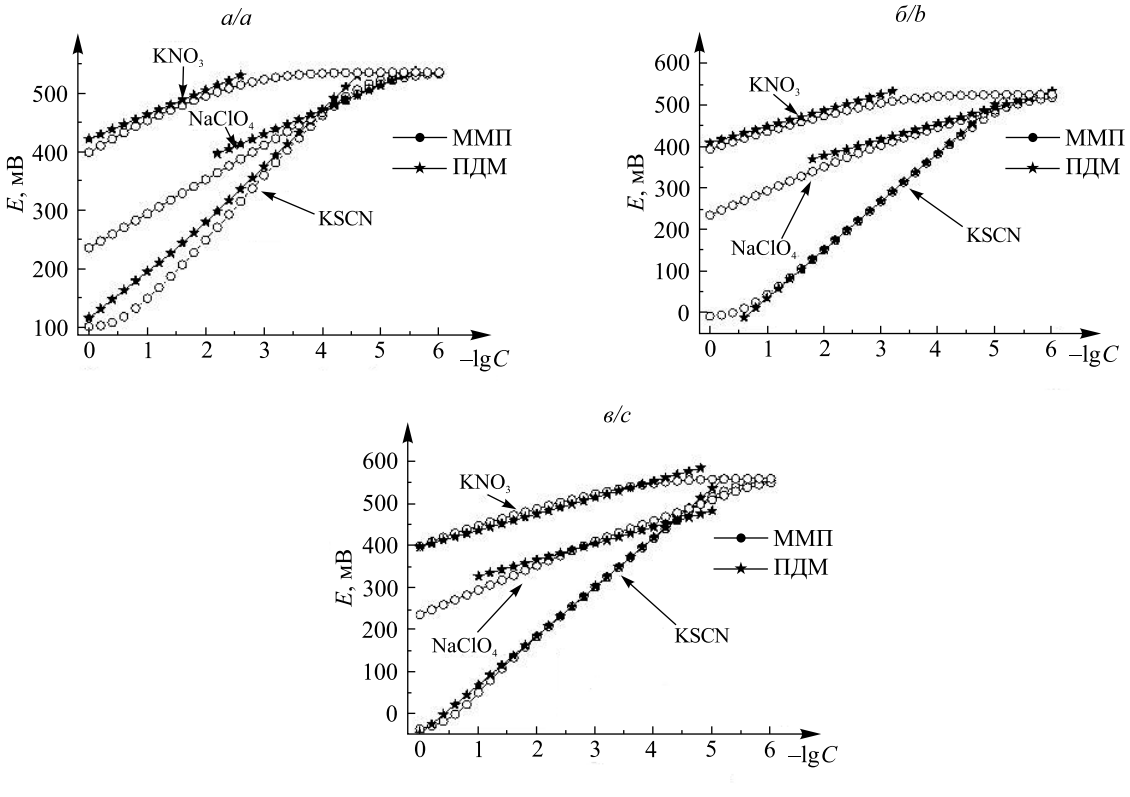

Рис. 2. Электродные функции в растворах роданида калия, нитрата калия и перхлората натрия в отсутствие ионов цинка (*а*) и в присутствии 10^{-2} моль/л (*б*) и 0,1 моль/л (*в*) фоновой концентрации цинка

Fig. 2. Electrode functions in potassium thiocyanate, potassium nitrate and sodium perchlorate in absence of zinc ions (*a*), in presence of 10^{-2} mol/L (*b*) and 0.1 mol/L (*c*) of background zinc concentration

Из рис. 2 видно, что во всех рассмотренных случаях имеется диапазон концентраций, в котором графики электродных функций, полученные в рамках обеих моделей, хорошо согласуются между собой, а именно в области высоких концентраций для нитрата, низких концентраций для перхлората и в промежуточной концентрационной области для роданида. При этом хорошо согласуются как абсолютные значения потенциала, так и наклоны электродных функций, причем согласие между обеими моделями улучшается в присутствии хлорида цинка в исследуемом растворе.

В области высоких концентраций перхлората интенсивность протекания ионообменного процесса, описываемого уравнением (4), становится слишком большой, чтобы уменьшением концентрации тетрароданоцинката в мембране можно было пренебречь. В результате в соответствии с уравнением (2) происходит отклонение электродной функции в область более низких значений потенциала по сравнению с рассчитанными в рамках ПДМ значениями. Принципиальным различием электродных функций, полученных в рамках рассматриваемых моделей, является то, что в ПДМ отсутствуют ограничения на соблюдение линейной зависимости в области низких концентраций, тогда как ММП позволяет предсказать наличие НПО для соответствующих ионов.

Так, при концентрациях нитрата порядка $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л наблюдается отклонение электродной функции от линейной зависимости. Это объясняется тем, что в области низких концентраций нитрата количество тетрароданоцинката в приэлектродном слое, от которого зависит величина потенциала, определяется процессами не столько ионного обмена, сколько распределения нейтрального комплекса цинка между мембраной и раствором (см. уравнение (5)) и частичного разложения соли тетрароданоцинката с ионообменником согласно уравнению (13). Поэтому нитратная функция тетрароданоцинкат-селективного электрода характеризуется НПО. Аналогичная ситуация имеет место и в случае перхлората и роданида, но в области более низких концентраций. Сравнительные характеристики электродных функций, полученные в рамках обеих моделей, представлены в табл. 1.

Таблица 1

Количественные характеристики электродных функций, рассчитанные в рамках ПДМ и ММП

Table 1

Quantitative characteristics of electrode functions calculated under simple dynamic diffusion model and multi-species approach model

Ион	Концентрация $ZnCl_2$ в исследуемом растворе, моль/л	Наклон, мВ на декаду		Концентрационный диапазон, моль/л	НПО, моль/л	
		ПДМ	ММП		ПДМ*	ММП**
SCN^-	0 $1 \cdot 10^{-2}$ $1 \cdot 10^{-1}$	93 116 116	106 120 114	$1 \cdot 10^{-1}$–$1 \cdot 10^{-4}$	$2{,}5 \cdot 10^{-5}$ $3{,}4 \cdot 10^{-6}$ $1{,}9 \cdot 10^{-6}$	$2{,}5 \cdot 10^{-5}$ $3{,}9 \cdot 10^{-6}$ $2{,}5 \cdot 10^{-6}$
ClO_4^-	0 $1 \cdot 10^{-2}$ $1 \cdot 10^{-1}$	42 39 39	58 58 55	$1 \cdot 10^{-1}$–$1 \cdot 10^{-3}$	–	$6{,}9 \cdot 10^{-5}$ $6{,}3 \cdot 10^{-6}$ $1{,}6 \cdot 10^{-5}$
NO_3^-	0 $1 \cdot 10^{-2}$ $1 \cdot 10^{-1}$	42 39 39	48 44 40	1–$1 \cdot 10^{-2}$	–	$1{,}1 \cdot 10^{-3}$ $6{,}3 \cdot 10^{-4}$ $6{,}2 \cdot 10^{-4}$

Примечание. * – значения НПО рассчитывались согласно [17] по уравнению (10) в отсутствие цинка в растворе и по уравнению (11) в присутствии цинка в растворе; ** – значения НПО определялись по отклонению функции от линейной зависимости на $S\lg 2$ (мВ), где S – наклон электродной функции.

Из табл. 1 видно, что обе модели предсказывают сверхнернстовский наклон роданидной функции, возрастающий при введении в раствор хлорида цинка. При этом только ММП прогнозирует зависимость наклона от концентрации ионов цинка в растворе. Обе модели также предсказывают наклон несколько ниже нернстовского в растворах посторонних анионов. При этом лучшее соответствие между моделями достигается в случае нитрат-иона, что согласуется с меньшим его влиянием на концентрацию тетрароданоцинката в поверхностном слое мембраны, изменение которой не учитывается в ПДМ. Значения НПО по роданиду, рассчитанные в рамках обеих моделей, удовлетворительно согласуются

друг с другом (см. табл. 1), однако только ММП дает возможность оценить значения НПО в растворах посторонних ионов. Следует также отметить хорошее соответствие полученных значений НПО для роданида с экспериментальными данными ($6{,}5 \cdot 10^{-6}$–$2{,}8 \cdot 10^{-6}$ моль/л) [26].

Достоинством ММП является также то, что она позволяет смоделировать отклик электрода в смешанном растворе, содержащем роданид-ионы и посторонние ионы одновременно. На рис. 3 приведены электродные функции тетрароданоцинкат-селективного электрода в растворах нитрата и перхлората на фоне роданид-ионов, рассчитанные в рамках настоящей модели.

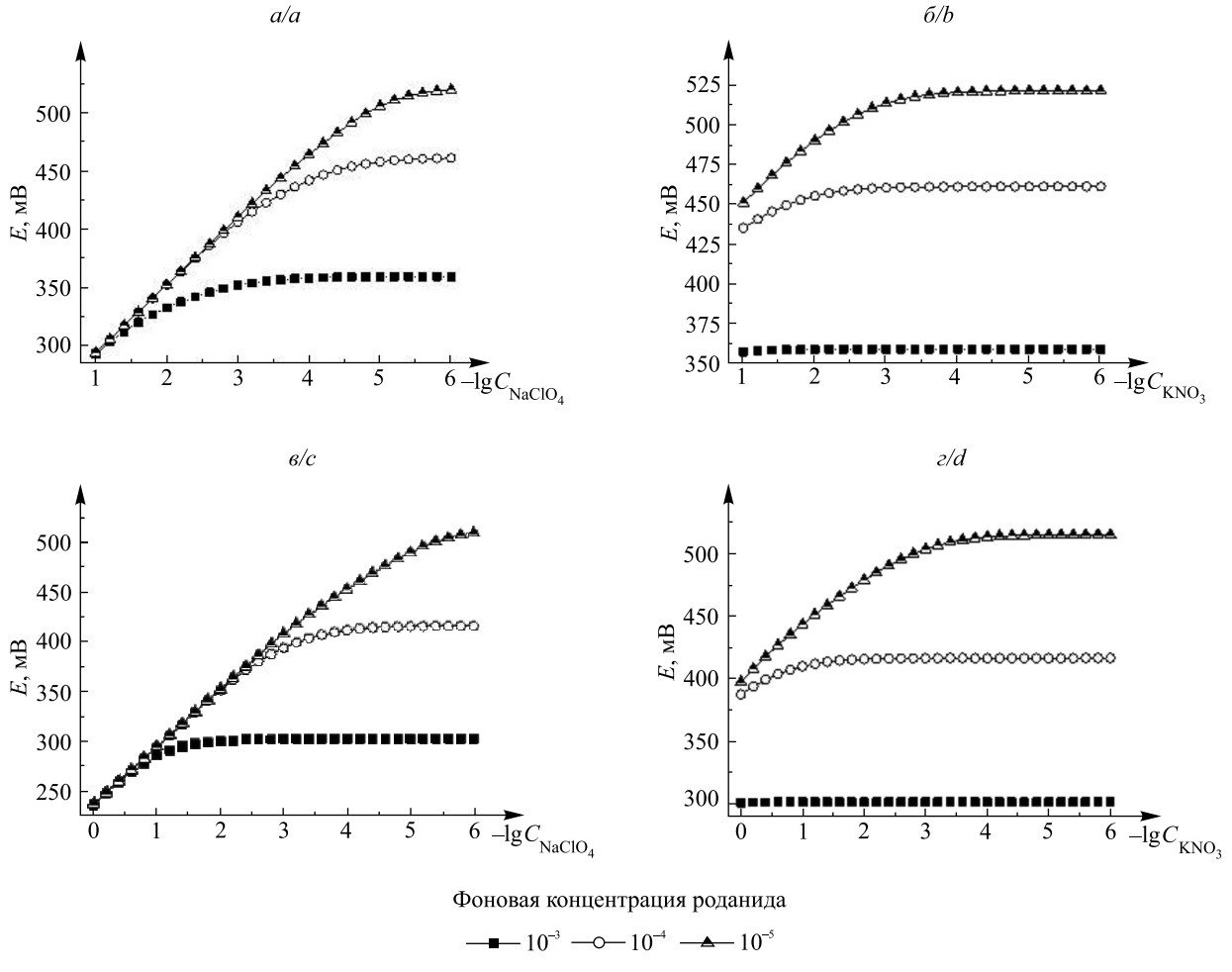

Рис. 3. Электродные функции в смешанных растворах роданид-перхлората (*а*, *в*), роданид-нитрата (*б*, *г*) в отсутствие цинка (*а*, *б*) и в присутствии 10^{-1} моль/л концентрации цинка (*в*, *г*)

Fig. 3. Electrode functions in mixed thiocyanate-perchlorate (*a*, *c*) and thiocyanate-nitrate (*b*, *d*) solutions, in absence of zinc (*a*, *b*) and in presence of 10^{-1} mol/L zinc (*c*, *d*)

Из рис. 3 видно, что в случае как с нитратом, так и с перхлоратом влияние посторонних ионов на потенциал резко снижается при увеличении концентрации роданида в растворе, при этом в обоих случаях введение в раствор хлорида цинка приводит к уменьшению мешающего влияния посторонних ионов. Наблюдаемый эффект объясняется тем, что одновременное присутствие ионов цинка и роданида в исследуемом растворе вызывает образование тетрароданоцинката, в результате чего равновесие ионообменного процесса, описываемого уравнением (4), смещается влево. Рассчитанные зависимости хорошо согласуются с известными экспериментальными данными [26].

Естественно, что мешающее влияние постороннего иона при фиксированной концентрации роданида должно непосредственно зависеть от концентрации образовавшегося тетрароданоцинкатного комплекса, которая, в свою очередь, обусловлена фоновой концентрацией цинка в растворе. Соответствующая зависимость приведена на рис. 4.

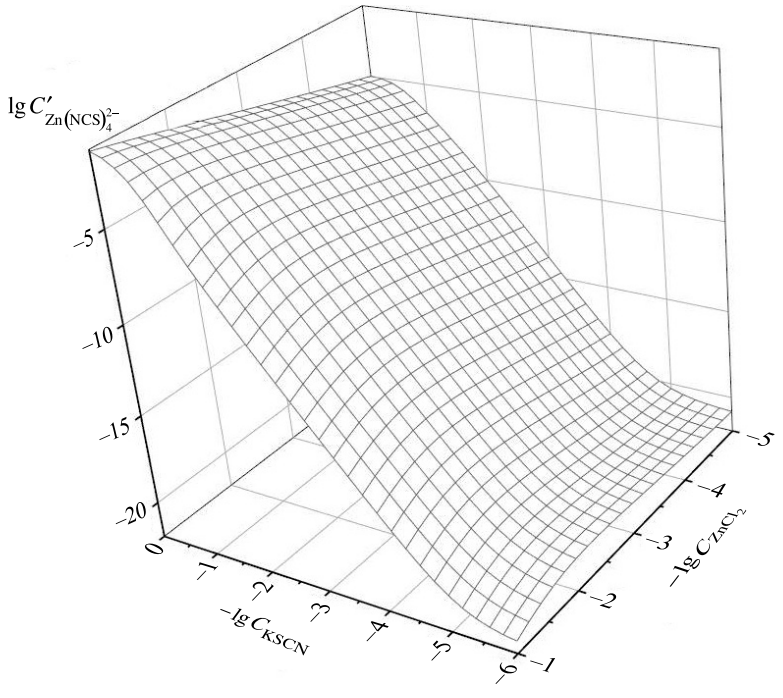

Рис. 4. Зависимость концентрации тетрароданоцинкатного комплекса от общей концентрации роданида и цинка в исследуемом растворе
Fig. 4. Dependence of tetrathiocyanatozincate complex concentration upon total thiocyanate and zinc concentrations in the sample solution

Зависимость концентрации тетрароданоцинката от концентрации хлорида цинка в растворе проходит через максимум (см. рис. 4), положение которого обусловливается концентрацией как хлорида цинка, так и роданида в исследуемом растворе и который сдвигается в область более высоких концентраций хлорида цинка по мере увеличения содержания роданида. В рабочем диапазоне концентраций роданида ($1 \cdot 10^{-4}$–$1 \cdot 10^{-1}$ моль/л) максимальное количество тетрароданоцинката достигается в интервале концентраций хлорида цинка $1 \cdot 10^{-2}$–$1 \cdot 10^{-1}$ моль/л.

Коэффициенты селективности тетрароданоцинкат-селективного электрода к роданиду относительно посторонних ионов. Для расчета коэффициентов селективности использовали предложенное в [18] полуэмпирическое уравнение, описывающее значение потенциала в смешанных растворах:

$$E_{\text{mix}} = E^0_{\text{SCN}^-} - S_{\text{SCN}^-} \cdot \lg\left([\text{SCN}^-] + K^{\text{Pot}}_{\text{SCN}^-,\,J^-} \cdot [J^-]^{\frac{S_{J^-}}{S_{\text{SCN}^-}}} \right), \tag{14}$$

где E_{mix} – значение потенциала в смешанном растворе; S_{SCN^-}, S_{J^-} – модули наклонов электродных функций в растворах роданида и постороннего иона соответственно.

В содержащих только один вид ионов растворах уравнение (14) принимает вид

$$E_{\text{SCN}^-} = E^0_{\text{SCN}^-} - S_{\text{SCN}^-} \cdot \lg[\text{SCN}^-], \tag{15}$$

$$E_{J^-} = E^0_{\text{SCN}^-} - S_{\text{SCN}^-} \cdot \lg K^{\text{Pot}}_{\text{SCN}^-,\,J^-} - S_{J^-} \cdot \lg[J^-]. \tag{16}$$

Из уравнений (15), (16) получается выражение, позволяющее рассчитать значения коэффициентов селективности, определяемые методом отдельных растворов:

$$\lg K^{\text{Pot}}_{\text{SCN}^-,\,J^-} = \frac{E_{\text{SCN}^-} - E_{J^-}}{S_{\text{SCN}^-}} + \lg[\text{SCN}^-] - \frac{S_{J^-}}{S_{\text{SCN}^-}} \cdot \lg[J^-].$$

Максимальные и минимальные значения коэффициентов селективности тетрароданоцинкат-селективного электрода к роданиду относительно нитрата и перхлората, рассчитанные из значений потенциалов в растворах индивидуальных ионов при различных концентрациях ($1 \cdot 10^{-1}$–$1 \cdot 10^{-4}$ моль/л для

роданида, $1 \cdot 10^{-1}$–$1 \cdot 10^{-3}$ моль/л для перхлората и 1–$1 \cdot 10^{-2}$ моль/л для нитрата) и приведенных в табл. 1 наклонов электродных функций в растворах этих ионов, представлены в табл. 2 и сопоставлены со значениями, полученными в рамках ПДМ в отсутствие цинка в растворе [18, уравнение (23)] и в присутствии постоянной фоновой концентрации хлорида цинка [18, уравнение (34)].

Из (14) следует, что коэффициенты селективности, определяемые методом смешанных растворов, вычисляются по формуле

$$K^{\text{Pot}}_{\text{SCN}^-,\,J^-} = \frac{10^{\frac{E^0_{\text{SCN}^-} - E_{\text{mix}}}{S_{\text{SCN}^-}}} - [\text{SCN}^-]}{[J^-]^{\frac{S_{J^-}}{S_{\text{SCN}^-}}}},$$

где E_{mix} – значение потенциала в смешанном растворе, рассчитанное в рамках ММП по уравнению (2); S_{SCN^-}, S_{J^-} – модули наклонов электродных функций в растворах индивидуальных ионов; $E^0_{\text{SCN}^-}$ – стандартный потенциал тетрароданоцинкат-селективного электрода для роданида, найденный путем экстраполяции линейного участка роданидной функции (в диапазоне концентраций $1 \cdot 10^{-1}$–$1 \cdot 10^{-4}$ моль/л) на концентрацию роданида, равную 1 моль/л. Значения стандартных потенциалов составляют 39,7 мВ в отсутствие ионов цинка в растворе, –60,7 мВ в присутствии $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л хлорида цинка и –74,3 мВ в присутствии $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л хлорида цинка. Основными критериями при выборе концентраций роданида и посторонних ионов для расчета коэффициентов селективности являлись выполнение линейного наклона роданидной функции в данной области концентраций и отклонение потенциала в смешанном растворе от фонового значения в растворе роданида не менее чем на 20 мВ. Полученные коэффициенты селективности приведены в табл. 2.

Таблица 2

Коэффициенты селективности тетрароданоцинкат-селективного электрода к роданид-иону относительно перхлората и нитрата, рассчитанные согласно ПДМ [18, уравнения (23), (34)] и ММП

Table 2

Selectivity coefficients of the tetrathiocyanatozincate electrode to thiocyanate ion in relation to perchlorate and nitrate, calculated according to the simple dynamic diffusion model [18, equations (23), (34)] and under the multi-species approach model

Концентрация $ZnCl_2$ в исследуемом растворе, моль/л	$K^{\text{Pot}}_{\text{SCN}^-,\,J^-}$			
	Посторонний анион	ПДМ, метод отдельных растворов	ММП, метод отдельных растворов	ММП, метод смешанных растворов
–	ClO_4^-	–2,3	–1,84...–1,87	–1,86...–2,04*
$1 \cdot 10^{-2}$		–3,2	–2,72...–2,76	–2,82...–2,99**
$1 \cdot 10^{-1}$		–3,0	–2,44...–2,50	–2,50...–2,59**
–	NO_3^-	–3,5	–3,37...–3,46	–3,48...–3,61***
$1 \cdot 10^{-2}$		–4,2	–4,10...–4,14	–4,53****
$1 \cdot 10^{-1}$		–4,0	–3,78...–3,89	–4,05****

Примечание. Для метода смешанных растворов коэффициенты селективности рассчитывались при следующих концентрациях ионов: * – $1 \cdot 10^{-3}$ и $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л для роданида, $1 \cdot 10^{-2}$ и $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л для перхлората; ** – $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л для роданида, $1 \cdot 10^{-1}$ и $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л для перхлората; *** – $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л для роданида, $1 \cdot 10^{-1}$ и 1 моль/л для нитрата; **** – $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л для роданида, 1 моль/л для нитрата.

Коэффициенты селективности, полученные в рамках ПДМ и ММП, в целом хорошо согласуются друг с другом (см. табл. 2). В обоих случаях присутствие ионов цинка в исследуемом растворе приводит к существенному снижению коэффициентов селективности по отношению как к перхлорату, так

и к нитрату, при этом больший эффект достигается для $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л раствора хлорида цинка. Для метода отдельных растворов рассчитанные в рамках ММП коэффициенты селективности несколько ниже, чем полученные согласно ПДМ, в особенности для перхлората, хотя для нитрата обе модели дают очень близкие значения коэффициентов селективности. Указанное различие объясняется тем, что модель ПДМ не учитывает изменения концентрации тетрароданоцинката в фазе мембраны в результате ионообменного процесса, тогда как на самом деле концентрация тетрароданоцинката в поверхностном слое мембраны, контактирующем с водным раствором, уменьшается прежде всего при обмене на перхлорат. Небольшая вариабельность коэффициентов селективности, рассчитанных согласно ММП, объясняется отклонениями от линейности электродных функций в используемом для вычислений концентрационном диапазоне. Расчет по методу смешанных растворов дает несколько более низкие значения коэффициентов селективности, поскольку ионы тетрароданоцинката, образующиеся в растворе в присутствии роданида, сдвигают влево равновесие ионообменного процесса, описываемого уравнением (4). Однако наблюдаемые различия невелики, что свидетельствует о внутренней непротиворечивости используемой модели.

Заключение

Таким образом, из сопоставления аналитических характеристик тетрароданоцинкат-селективного электрода, рассчитанных с использованием ПДМ и ММП, друг с другом и с известными экспериментальными данными следует, что обе модели позволяют с приемлемой точностью прогнозировать наклон лигандной функции, значение НПО в растворах лиганда, а также коэффициенты селективности по отношению к посторонним ионам, не образующим комплексов с цинком. Достоинством ПДМ является то, что в ее рамках получены уравнения, описывающие искомые аналитические характеристики как функцию основных термодинамических и диффузионных параметров системы. Анализ этих уравнений позволяет обнаружить влияние ряда факторов, в том числе легко поддающихся регулированию, на аналитические характеристики ИСЭ. В то же время ММП, не будучи столь наглядной, является в целом более строгой и дает возможность точнее определить наклоны электродной функции в растворах липофильных посторонних ионов, оценить значения НПО в растворах этих ионов, а также описать электродную функцию в смешанных растворах.

Библиографический список

1. Sokalski T, Zwickl T, Bakker E, Pretsch E. Lowering the detection limit of solvent polymeric ion-selective electrodes. 1. Modeling the influence of steady-state ion fluxes. *Analytical Chemistry*. 1999;71(6):1204–1209. DOI: 10.1021/ac980944v.

2. Pretsch E. The new wave of ion-selective electrodes. *TrAC Trends in Analytical Chemistry.* 2007;26(1):46–51. DOI: 10.1016/j.trac.2006.10.006.

3. Radu A, Peper S, Bakker E, Diamond D. Guidelines for improving the lower detection limit of ion-selective electrodes: a systematic approach. *Electroanalysis.* 2007;19(2–3):144–154. DOI: 10.1002/elan.200603741.

4. Zdrachek E, Bakker E. Potentiometric sensing. *Analytical Chemistry*. 2019;91(1):2–26. DOI: 10.1021/acs.analchem.8b04681.

5. 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.

6. 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.

7. 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.

8. 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.

9. 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.

10. 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.

11. 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 Analytical Chemistry*. 2017;72(7):793–802. DOI: 10.1134/S1061934817070048.

12. Egorov VV, Novakovskii AD, Zdrachek EA. 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.

13. 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.

14. 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.

15. 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.

16. 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.

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

18. Егоров ВВ, Семёнов АВ, Новаковский АД, Окаев ЕБ. Теоретическое описание лигандной функции ионоселективных электродов, обратимых к анионным комплексам металлов. 2. Селективность по отношению к посторонним ионам. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2020;2:29–42. DOI: 10.33581/2520-257X-2020-2-29-42.

19. Umezawa Y, Bühlmann P, Umezawa K, Tohda K, Amemiya S. Potentiometric selectivity coefficients of ion-selective electrodes. Part I. Inorganic cations (Technical report). *Pure and Applied Chemistry*. 2000;72(10):1851–2082. DOI: 10.1351/pac200072101851.

20. Mikhelson KN, Lewenstam A, Didina SE. Contribution of the diffusion potential to the membrane potential and to the ion-selective electrode response. *Electroanalysis*. 1999;11(10–11):793–798. DOI: 10.1002/(SICI)1521-4109(199907)11:10/11<793::AID-ELAN793>3.0.CO;2-K.

21. Mikhelson KN, Lewenstam A. Improvement of potentiometric selectivity of ion-exchanger based membranes doped with co-exchanger: origin of the effect. *Sensors and Actuators B: Chemical.* 1998;48(1–3):344–350. DOI: 10.1016/S0925-4005(98)00069-0.

22. Mikhelson KN, Lewenstam A. Modeling of divalent/monovalent ion selectivity of ion-exchanger-based solvent polymeric membranes doped with coexchanger. *Analytical Chemistry*. 2000;72(20):4965–4972. DOI: 10.1021/ac991317o.

23. Mikhelson KN, Smirnova AL. A new equation for the electrical potential of liquid and PVC membranes containing both neutral carriers and ion-exchangers. *Sensors and Actuators B: Chemical.* 1992;10(1):47–54. DOI: 10.1016/0925-4005(92)80010-U.

24. Mikhelson KN. Ion-selective electrodes in PVC matrix. *Sensors and Actuators B: Chemical.* 1994;18(1–3):31–37. DOI: 10.1016/0925-4005(94)87051-9.

25. Михельсон КН. Ионоселективные мембраны с двумя видами ионообменных групп: моделирование в рамках многочастичного приближения. *Вестник Санкт-Петербургского университета. Серия 4. Физика. Химия*. 2003;1:53–65.

26. Рахманько ЕМ, Матвейчук ЮВ, Качанович ИВ. *Роданидные комплексы металлов в экстракции и ионометрии*. Минск: БГУ; 2017. 171 с.

27. Neumann JF, Raxon JR, Cummisky 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.

28. Dean JA. *Lange's handbook of chemistry*. New York: McGraw-Hill Professional Publishing; 1998. 1561 p.

29. Здрачек ЕА, Назаров ВА, Егоров ВВ. Метод оценки коэффициентов диффузии ионов в мембранах ионселективных электродов из потенциальных данных. *Вестник БГУ. Серия 2. Химия. Биология. География*. 2014;1:10–15.

References

1. Sokalski T, Zwickl T, Bakker E, Pretsch E. Lowering the detection limit of solvent polymeric ion-selective electrodes. 1. Modeling the influence of steady-state ion fluxes. *Analytical Chemistry*. 1999;71(6):1204–1209. DOI: 10.1021/ac980944v.

2. Pretsch E. The new wave of ion-selective electrodes. *TrAC Trends in Analytical Chemistry.* 2007;26(1):46–51. DOI: 10.1016/j.trac.2006.10.006.

3. Radu A, Peper S, Bakker E, Diamond D. Guidelines for improving the lower detection limit of ion-selective electrodes: a systematic approach. *Electroanalysis.* 2007;19(2–3):144–154. DOI: 10.1002/elan.200603741.

4. Zdrachek E, Bakker E. Potentiometric sensing. *Analytical Chemistry*. 2019;91(1):2–26. DOI: 10.1021/acs.analchem.8b04681.

5. 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.

6. 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.

7. 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.

8. 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.

9. 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.

10. 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.

11. 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 Analytical Chemistry*. 2017;72(7):793–802. DOI: 10.1134/S1061934817070048.

12. Egorov VV, Novakovskii AD, Zdrachek EA. 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.

13. 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.

14. 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.

15. 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.

16. 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.

17. 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 Belarusian State University. Chemistry.* 2020;2:17–28. Russian. DOI: 10.33581/2520-257X-2020-2-17-28.

18. Egorov VV, Semenov AV, Novakovskii AD, Akayeu YB. Theoretical description of the ligand function for ionoselective electrodes reversible to metal anion complexes. 2. Selectivity to foreign ions. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry*. 2020;2:29–42. Russian. DOI: 10.33581/2520-257X-2020-2-29-42.

19. Umezawa Y, Bühlmann P, Umezawa K, Tohda K, Amemiya S. Potentiometric selectivity coefficients of ion-selective electrodes. Part I. Inorganic cations (Technical report). *Pure and Applied Chemistry*. 2000;72(10):1851–2082. DOI: 10.1351/pac200072101851.

20. Mikhelson KN, Lewenstam A, Didina SE. Contribution of the diffusion potential to the membrane potential and to the ion-selective electrode response. *Electroanalysis*. 1999;11(10–11):793–798. DOI: 10.1002/(SICI)1521-4109(199907)11:10/11<793::AID-ELAN793>3.0.CO;2-K.

21. Mikhelson KN, Lewenstam A. Improvement of potentiometric selectivity of ion-exchanger based membranes doped with co-exchanger: origin of the effect. *Sensors and Actuators B: Chemical.* 1998;48(1–3):344–350. DOI: 10.1016/S0925-4005(98)00069-0.

22. Mikhelson KN, Lewenstam A. Modeling of divalent/monovalent ion selectivity of ion-exchanger-based solvent polymeric membranes doped with coexchanger. *Analytical Chemistry*. 2000;72(20):4965–4972. DOI: 10.1021/ac991317o.

23. Mikhelson KN, Smirnova AL. A new equation for the electrical potential of liquid and PVC membranes containing both neutral carriers and ion-exchangers. *Sensors and Actuators B: Chemical.* 1992;10(1):47–54. DOI: 10.1016/0925-4005(92)80010-U.

24. Mikhelson KN. Ion-selective electrodes in PVC matrix. *Sensors and Actuators B: Chemical.* 1994;18(1–3):31–37. DOI: 10.1016/0925-4005(94)87051-9.

25. Mikhelson KN. [Ion-selective membranes with two types of ion-exchange groups: modeling in the framework of the multi-species approach]. *Vestnik Sankt-Peterburgskogo universiteta. Seriya 4. Fizika. Khimiya*. 2003;1:53–65. Russian.

26. Rakhman'ko EM, Matveichuk YuV, Kachanovich IV. *Rodanidnye kompleksy metallov v ekstraktsii i ionometrii* [Thiocyanate metal complexes in extraction and ionometry]. Minsk: Belarusian State University; 2017. 171 p. Russian.

27. Neumann JF, Raxon JR, Cummisky 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.

28. Dean JA. *Lange's handbook of chemistry*. New York: McGraw-Hill Professional Publishing; 1998. 1561 p.

29. Zdrachek EA, Nazarov VA, Egorov VV. Method for estimating ion diffusion coefficients in membranes of ion-selective electrodes from potentiometric data. *Vestnik BGU. Seriya 2. Khimiya. Biologiya. Geografiya.* 2014;1:10–15. Russian.

Статья поступила в редколлегию 11.12.2020.
Received by editorial board 11.12.2020.