

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

2. СЕЛЕКТИВНОСТЬ ПО ОТНОШЕНИЮ К ПОСТОРОННЫМ ИОНАМ

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, Беларусь²⁾Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь

В рамках стационарной диффузионной модели межфазного потенциала получены уравнения, которые в явном виде описывают коэффициент селективности тетрароданоцинкат-селективного электрода к иону лиганда относительно посторонних ионов, не образующих комплексов с ионами цинка, как функцию фундаментальных термодинамических характеристик (констант обмена тетрароданоцинката на роданид и посторонний анион, концентрации ионообменника в мембране и ионов цинка в исследуемом растворе), а также регулируемых диффузионных параметров (толщин диффузионных слоев водной и мембранной фаз, определяемых режимом перемешивания и временем выполнения измерений соответственно). Отдельно рассмотрены случаи выполнения измерений в присутствии постоянной фоновой концентрации ионов цинка в исследуемом растворе и в ее отсутствие. Отмечено, что селективность тетрароданоцинкат-селективного электрода к роданид-иону относительно анионов, не образующих комплексов с цинком, на несколько порядков выше, чем селективность обычного роданид-селективного электрода с мембраной, содержащей роданид высшего четвертичного аммониевого основания в качестве ионообменника, и закономерно увеличивается с ростом фоновой концентрации ионов цинка. Полученные результаты в целом согласуются с экспериментальными данными, приведенными в литературе. Показано, что вариативность коэффициентов селективности, обусловленная изменением диффузионных параметров в пределах, соответствующих условиям реальных измерений, может достигать 0,3–0,4 порядка.

Образец цитирования:

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

For citation:

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.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2020-2-29-42>

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>

Ключевые слова: тетраданоцинкат-селективный электрод; лигандная функция; коэффициент селективности; диффузионная модель.

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

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

2. SELECTIVITY TO FOREIGN IONS

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 equations have been obtained explicitly describing the selective electrode selectivity coefficient to the ligand ion in relation to foreign ions not forming complexes with zinc ions, as a function of fundamental thermodynamic characteristics (exchange constants of tetrathiocyanatozincate for thiocyanate and foreign ion, concentrations of ion exchanger in the membrane and zinc ion in the sample solution), as well as controllable diffusion parameters (thicknesses of solution and membrane phase diffusion layers, governed by stirring mode and measuring time, respectively). Separate attention is given to cases of measurements in presence and in absence of constant background concentration of zinc ions in the sample solution. It has been shown that selectivity of tetrathiocyanatozincate selective electrode to thiocyanate ion in relation to anions not forming complexes with zinc, is several orders of magnitude higher than selectivity of an ordinary thiocyanate-selective electrode containing higher quaternary ammonium thiocyanate as an ion exchanger, and increases regularly with the background concentration of zinc ions. The results obtained are in general agreement with the experimental data given in the literature. It has been shown that variability of selectivity coefficients caused by variations of diffusion parameters within the limits corresponding to real measuring conditions, can be up to 0.3–0.4 orders of magnitude.

Keywords: tetrathiocyanatozincate selective electrode; ligand function; selectivity coefficient; diffusion model.

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

Введение

Многие ионоселективные электроды (ИСЭ), обратимые к анионным комплексам металлов, проявляют так называемую лигандную функцию – зависимость потенциала от концентрации ионов лиганда в исследуемом растворе, в котором концентрация соответствующего металла постоянна либо равна нулю [1–18]. Отличительной особенностью ИСЭ с лигандной функцией, представляющей существенный практический интерес, является сверхнернстовский наклон, а также многократное улучшение селективности к ионам лиганда относительно посторонних анионов, не образующих комплексов с соответствующим металлом. Природа сверхнернстовского наклона лигандной функции рассмотрена в ряде работ и объяснена степенной зависимостью концентрации потенциалопределяющего анионного комплекса в исследуемом растворе от концентрации ионов лиганда [2; 3; 5; 12; 14; 18]. Несмотря на большое количество публикаций, в которых отмечается дискриминирующая способность электродов с лигандной функцией по отношению к посторонним ионам, связанная с эффектом комплексообразования [3; 8; 10; 12–14; 18], до настоящего времени не было каких-либо попыток количественного описания этого феномена. Более того, отсутствует обоснованная методология расчета коэффициентов селективности из экспериментальных данных, и в ряде работ, в которых представлены значения коэффициентов селективности электродов с лигандной функцией относительно посторонних ионов, не описаны методики их определения и расчета [2; 12–14; 18], что не позволяет рассматривать приводимые значения коэффициентов селективности как количественные характеристики.

В данной работе нами обоснован метод расчета коэффициентов селективности электродов с лигандной функцией, исходя из значений стандартных потенциалов электрода в растворах лиганда и по-

стороннего иона, в рамках стационарной диффузионной модели межфазного потенциала, описанной в первой части данной работы, а также выполнено теоретическое исследование влияния термодинамических и диффузионных параметров на селективность тетрароданоцинкат-селективного электрода к иону лиганда относительно анионов, не образующих комплексов с ионами цинка.

Результаты и их обсуждение

Коэффициент селективности как функция разности стандартных потенциалов. Проблема корректного метода расчета коэффициентов селективности из значений потенциалов ИСЭ в растворах лиганда и постороннего иона связана с тем, что наклон лигандной функции существенно отличается от наклона в растворах посторонних ионов. При этом наблюдаемое различие в наклонах никак не связано с величинами зарядов лиганда и посторонних ионов. Это исключает возможность расчета коэффициентов селективности с применением полуэмпирических аналогов уравнения Никольского, рекомендуемых ИЮПАК [20; 21], в которых различия наклонов электродной функции в растворах основного и постороннего ионов учитываются как отношение зарядов соответствующих ионов. Имеющиеся же примеры расчета теоретически не обоснованы. Например, в работах [8; 10] для расчета коэффициента селективности к роданиду относительно перхлората и нитрата для описания потенциала в смешанном растворе было предложено следующее уравнение:

$$E = E^0 + \theta \lg \left([\text{SCN}^-] + K_{\text{SCN}^-, J^-}^{\text{Pot}} \cdot [J^-]^{\frac{S_1}{S_2}} \right),$$

где S_1 и S_2 – наклоны электродной функции в растворах роданида и постороннего иона соответственно.

Данное уравнение, даже если считать знак «плюс» перед θ опечаткой, некорректно, поскольку из него следует, что в растворе роданида в отсутствие посторонних ионов будет наблюдаться теоретический нернстовский наклон, тогда как в растворе постороннего иона в отсутствие роданида наклон

должен быть сверхнернстовским $\left(\theta \cdot \frac{S_1}{S_2} \right)$, что не соответствует реалиям.

В настоящей работе при обосновании метода расчета коэффициента селективности мы руководствовались прежде всего теми соображениями, что используемое для расчетов уравнение должно адекватно описывать электродную функцию в растворах индивидуальных ионов. Указанным требованиям удовлетворяет уравнение следующего вида:

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

где E_{mix} – значение потенциала в смешанном растворе; S_{SCN^-} – модуль наклона электродной функции в растворах роданида.

В таком случае уравнения для расчета потенциалов в растворах индивидуальных ионов имеют вид

$$\begin{aligned} E_{\text{SCN}^-} &= E_{\text{SCN}^-}^0 - S_{\text{SCN}^-} \cdot \lg [\text{SCN}^-], \\ E_{J^-} &= E_{\text{SCN}^-}^0 - S_{\text{SCN}^-} \cdot \lg K_{\text{SCN}^-, J^-}^{\text{Pot}} - S_{J^-} \cdot \lg [J^-]. \end{aligned} \quad (1)$$

Уравнение (1) может быть представлено в следующем виде:

$$E_{J^-} = E_{J^-}^0 - S_{J^-} \cdot \lg [J^-]. \quad (2)$$

Из уравнений (1) и (2) следует, что значение коэффициента селективности может быть рассчитано из разности стандартных потенциалов электрода в растворах роданида и постороннего иона:

$$\lg K_{\text{SCN}^-, J^-}^{\text{Pot}} = \frac{E_{\text{SCN}^-}^0 - E_{J^-}^0}{S_{\text{SCN}^-}}. \quad (3)$$

Стандартные значения потенциала тетрароданоцинкат-селективного электрода для роданида и постороннего иона, не образующего комплексов с цинком, в свою очередь, могут быть рассчитаны из фундаментальных термодинамических характеристик (константы обмена, константы устойчивости роданидных комплексов, концентрации ионообменника), а также диффузионных параметров (коэффициентов диффузии в фазах мембраны и раствора и толщин диффузионных слоев в каждой из фаз).

Для этого необходимо получить выражения, описывающие электродную функцию тетрароданоцинкат-селективного электрода в растворах роданида и постороннего иона. Поскольку механизмы отклика тетрароданоцинкатного электрода при проведении измерений в присутствии постоянной фоновой концентрации ионов цинка в исследуемом растворе и в ее отсутствие отличаются, целесообразно рассмотреть оба случая.

Электродная функция тетрароданоцинкат-селективного электрода в растворах роданида в отсутствие фоновых ионов цинка. Согласно уравнению Нернста потенциал тетрароданоцинкатного электрода описывается уравнением

$$E = E_{\text{Zn(NCS)}_4^{2-}}^0 - \frac{\theta}{2} \lg \frac{[\text{Zn(NCS)}_4^{2-}]}{[\text{Zn(NCS)}_4^{2-}]}, \quad (4)$$

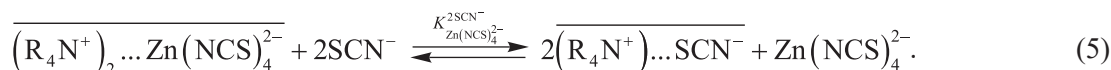
где $[\text{Zn(NCS)}_4^{2-}]$ и $[\text{Zn(NCS)}_4^{2-}]$ – равновесные концентрации тетрароданоцинкатного комплекса в контактирующих слоях раствора и мембраны соответственно (здесь и далее горизонтальной чертой сверху обозначена фаза мембраны); $\theta = \frac{RT}{F}$.

Ввиду высокой липофильности тетрароданоцинката (значение константы обмена тетрароданоцинката на роданид равно $3 \cdot 10^{-14}$) изменением его концентрации в поверхностном слое мембраны, контактирующем с исследуемым раствором, можно пренебречь. Тогда уравнение (4) принимает вид

$$E = E_{\text{Zn(NCS)}_4^{2-}}^0 - \frac{\theta}{2} \lg \frac{2[\text{Zn(NCS)}_4^{2-}]}{\bar{C}_R^{\text{tot}}},$$

где \bar{C}_R^{tot} – общая концентрация четвертичного аммониевого катиона в мембране.

Лигандная функция – зависимость потенциала тетрароданоцинкатного электрода от концентрации роданид-ионов в растворе. Она обусловлена тем, что концентрация тетрароданоцинката в приэлектродном слое раствора, на которую реагирует электрод, зависит от концентрации роданида. В растворе в присутствии роданид-ионов, но в отсутствие ионов цинка основным механизмом появления тетрароданоцинката в приэлектродном слое раствора является процесс ионного обмена:



В водном растворе тетрароданоцинкат частично диссоциирует с образованием роданид-ионов, катиона цинка и комплексов с меньшим лигандным числом. При этом концентрация ионов тетрароданоцинката в приэлектродном слое раствора очень сильно зависит от концентрации роданида, поскольку увеличение концентрации роданида в растворе не только смещает равновесие ионообменного процесса вправо, но и подавляет диссоциацию тетрароданоцинката. Количественное описание зависимости потенциала тетрароданоцинкат-селективного электрода от концентрации роданид-ионов в растворе может быть получено из рассмотрения ионообменного равновесия, процессов комплексообразования в водной фазе и диффузионных процессов на межфазной границе. Концентрация тетрароданоцинката в приэлектродном слое раствора с учетом процесса (5) описывается уравнением

$$C'_{\text{Zn(NCS)}_4^{2-}} = \frac{K_{\text{Zn(NCS)}_4^{2-}}^{2\text{SCN}^-} \cdot \bar{C}_R^{\text{tot}} \cdot [\text{SCN}^-]^2}{2\bar{C}_{\text{R}_4\text{N}^+ \dots \text{SCN}^-}^2}. \quad (6)$$

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

В результате ионообменного процесса (5) вблизи межфазной границы возникают градиенты концентраций ионных ассоциатов $(\text{R}_4\text{N}^+)_2 \dots \text{Zn(NCS)}_4^{2-}$ и $\text{R}_4\text{N}^+ \dots \text{SCN}^-$ в фазе мембраны, а также ионов Zn^{2+} и SCN^- в растворе (рис. 1), что приводит к возникновению диффузионных потоков указанных частиц.

В стационарном состоянии скорость доставки ионов цинка к межфазной границе за счет диффузии ионного ассоциата $(\text{R}_4\text{N}^+)_2 \dots \text{Zn(NCS)}_4^{2-}$ из объема мембраны соответствует суммарной скорости отвода ионов цинка и образуемых им комплексов в глубь исследуемого раствора:

$$\frac{\Delta \bar{C}_{(R_4N^+)_2 \dots Zn(NCS)_4^{2-}} \cdot \bar{D}_{(R_4N^+)_2 \dots Zn(NCS)_4^{2-}}}{\bar{\delta}_{(R_4N^+)_2 \dots Zn(NCS)_4^{2-}}} = \frac{C_{Zn}^{tot} \cdot D_{Zn}}{\delta_{Zn}}, \quad (7)$$

где δ – толщина диффузионного слоя для соответствующего компонента; D – коэффициент диффузии; C_{Zn}^{tot} – общая концентрация цинка в приэлектродном слое (в первом приближении принимается равенство коэффициентов диффузии ионов цинка и всех образуемых им комплексов в водной фазе).

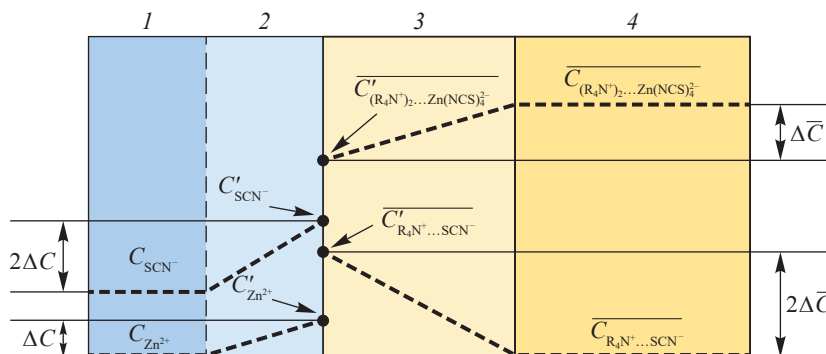


Рис. 1. Схема диффузионных потоков вблизи межфазной границы при обмене тетратроданоцинката на роданид: 1 – объем раствора; 2 – водный диффузионный слой; 3 – диффузионный слой мембраны; 4 – объем мембраны.

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 ионов цинка в объеме раствора ($C_{Zn^{2+}}$) и ионных ассоциатов роданида с четвертичным аммониевым катионом в объеме мембраны ($\bar{C}_{R_4N^+ \dots SCN^-}$) приняты равными нулю

Fig. 1. Diffusion flows near the interphase boundary in the exchange of tetrathiocyanatozincate for thiocyanate:

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; zinc ion concentration in the solution ($C_{Zn^{2+}}$) and concentration of thiocyanate-quaternary ammonium associates in the bulk of the membrane ($\bar{C}_{R_4N^+ \dots SCN^-}$) are postulated to be zero

Для обеспечения постоянства концентрации ионообменника по профилю мембраны должно выполняться соотношение

$$\frac{2\Delta \bar{C}_{(R_4N^+)_2 \dots Zn(NCS)_4^{2-}} \cdot \bar{D}_{(R_4N^+)_2 \dots Zn(NCS)_4^{2-}}}{\bar{\delta}_{(R_4N^+)_2 \dots Zn(NCS)_4^{2-}}} = \frac{\bar{C}'_{R_4N^+ \dots SCN^-} \cdot \bar{D}_{R_4N^+ \dots SCN^-}}{\bar{\delta}_{R_4N^+ \dots SCN^-}}. \quad (8)$$

Из уравнений (7) и (8) следует, что общая концентрация цинка в приэлектродном слое раствора связана с концентрацией ионного ассоциата роданида в поверхностном слое мембраны соотношением

$$\bar{C}'_{R_4N^+ \dots SCN^-} = 2C_{Zn}^{tot} \cdot \frac{\bar{\delta} \cdot D}{\delta \cdot \bar{D}}. \quad (9)$$

Общая концентрация цинка в растворе равна равновесной концентрации тетратроданоцинката, умноженной на коэффициент побочной реакции α :

$$C_{Zn}^{tot} = [Zn(NCS)_4^{2-}] \cdot \alpha. \quad (10)$$

Коэффициент α зависит от концентрации роданид-ионов и констант устойчивости комплексов:

$$\alpha = \frac{1 + [SCN^-] \cdot K_1 + [SCN^-]^2 \cdot K_1 \cdot K_2 + [SCN^-]^3 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 + [SCN^-]^4 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4}{[SCN^-]^4 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4}, \quad (11)$$

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

Поскольку влиянием ионообменного процесса на концентрацию роданид-ионов в растворе можно пренебречь, уравнение (6) с учетом (9) и (10) принимает вид

$$C'_{Zn(NCS)_4^{2-}} = \frac{1}{2} \sqrt[3]{\frac{K_{Zn(NCS)_4^{2-}}^{2SCN^-} \cdot \bar{C}_R^{tot} \cdot [SCN^-]^2}{\alpha^2}} \left(\frac{\bar{D} \cdot \delta}{D \cdot \bar{\delta}} \right)^2. \quad (12)$$

Подставляя (12) в (8), получаем уравнение, описывающее отклик тетрароданоцинкат-селективного электрода в растворах роданида:

$$E = E_{\text{Zn(NCS)}_4^{2-}}^0 - \frac{\theta}{2} \lg \left[\frac{K_{\text{Zn(NCS)}_4^{2-}}^{2\text{SCN}^-} \cdot [\text{SCN}^-]^2}{(\bar{C}_R^{\text{tot}})^2 \cdot \alpha^2} \left(\frac{\bar{D} \cdot \delta}{D \cdot \bar{\delta}} \right)^2 \right].$$

Объединяя константы под символом E^0 , получаем

$$E = E_{\text{SCN}^-}^{r0} - \frac{\theta}{3} \lg \frac{[\text{SCN}^-]}{\alpha}. \quad (13)$$

Из анализа уравнения (11) в соответствии со значениями ступенчатых констант устойчивости $K_1 = 37$, $K_2 = 0,98$, $K_3 = 0,89$, $K_4 = 32$ [22] следует, что в интервале концентраций роданид-ионов от 10^{-5} до 10^{-2} моль/л коэффициент побочной реакции α в первом приближении описывается уравнением

$$\alpha \approx \frac{1}{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 \cdot [\text{SCN}^-]^4}.$$

Тогда уравнение (13) принимает вид

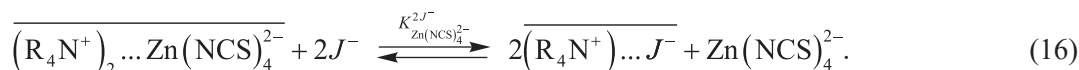
$$E = E_{\text{SCN}^-}^0 - \frac{5\theta}{3} \lg [\text{SCN}^-], \quad (14)$$

где стандартный потенциал $E_{\text{SCN}^-}^0$ описывается уравнением

$$E_{\text{SCN}^-}^0 = E_{\text{Zn(NCS)}_4^{2-}}^0 - \frac{\theta}{6} \lg \left[\frac{K_{\text{Zn(NCS)}_4^{2-}}^{2\text{SCN}^-} \cdot (K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4)^2}{(\bar{C}_R^{\text{tot}})^2} \left(\frac{\bar{D} \cdot \delta}{D \cdot \bar{\delta}} \right)^2 \right]. \quad (15)$$

Согласно уравнениям (13) и (14) наклон электродной функции в растворах роданида с концентрацией ниже 10^{-2} моль/л должен составлять около 97 мВ на декаду и снижаться при более высоких концентрациях роданида, что полностью согласуется с известными литературными данными [5; 8; 10; 12; 18].

Электродная функция тетрароданоцинкат-селективного электрода в растворах посторонних ионов в отсутствие фоновых ионов цинка. При погружении тетрароданоцинкат-селективного электрода в раствор постороннего иона J^- , неспособного образовывать комплексы с цинком, на границе мембрана – раствор протекает ионообменная реакция



В связи с очень высокой липофильностью тетрароданоцинката равновесие этого процесса сильно сдвинуто влево (даже для перхлората – наиболее гидрофобного из минеральных ионов – константа ионного обмена равна $8 \cdot 10^{-13}$ [23]), поэтому изменением концентраций тетрароданоцинката в мембране и постороннего иона J^- в водной фазе можно в первом приближении пренебречь.

В стационарном состоянии скорость доставки ионов цинка к межфазной границе за счет диффузии ионного ассоциата $\overline{(\text{R}_4\text{N}^+)_2 \dots \text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}}$ из объема мембраны, так же как и при функционировании ИСЭ в растворах роданида, соответствует суммарной скорости отвода ионов цинка и образуемых им комплексов в глубь исследуемого раствора и описывается уравнением (7). Условие постоянства концентрации ионообменника по профилю мембраны показано уравнением, аналогичным (8):

$$\frac{2\Delta\bar{C}_{(\text{R}_4\text{N}^+)_2 \dots \text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}} \cdot \bar{D}_{(\text{R}_4\text{N}^+)_2 \dots \text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}}}{\bar{\delta}_{(\text{R}_4\text{N}^+)_2 \dots \text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}}} = \frac{\bar{C}'_{\text{R}_4\text{N}^+ \dots J^-} \cdot \bar{D}_{\text{R}_4\text{N}^+ \dots J^-}}{\bar{\delta}_{\text{R}_4\text{N}^+ \dots J^-}}. \quad (17)$$

Из уравнений (7) и (17) следует, что общая концентрация цинка в приэлектродном слое раствора связана с концентрацией ионного ассоциата иона J^- в поверхностном слое мембраны соотношением

$$\bar{C}'_{\text{R}_4\text{N}^+ \dots J^-} = 2C_{\text{Zn}}^{r\text{tot}} \cdot \frac{\bar{\delta} \cdot D}{\delta \cdot \bar{D}}. \quad (18)$$

В водной фазе тетрароданоцинкат, ввиду низкой концентрации, практически полностью диссоциирует на ионы цинка и роданида, тогда как доля комплексных форм пренебрежимо мала. Поэтому концентрация роданид-ионов в приэлектродном слое раствора равна в первом приближении четырехкратной концентрации цинка:

$$C'_{\text{SCN}^-} = 4C'_{\text{Zn}^{2+}} = 4C'_{\text{Zn}}^{\text{tot}}. \quad (19)$$

Из уравнений (16), (18) и (19) следует

$$C'_{\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}} = \frac{K_{\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}}^{2J^-} \cdot \bar{C}_R^{\text{tot}} \cdot [J^-]^2}{8(C'_{\text{Zn}}^{\text{tot}})^2} \left(\frac{\bar{D} \cdot \delta}{D \cdot \bar{\delta}} \right)^2. \quad (20)$$

Поскольку ввиду низких концентраций роданида комплексообразование протекает в очень незначительной степени, концентрация тетрароданоцинката связана с общей концентрацией цинка уравнением

$$C'_{\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}} = C'_{\text{Zn}^{2+}} \cdot C'_{\text{SCN}^-}{}^4 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 = 256(C'_{\text{Zn}}^{\text{tot}})^5 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4.$$

Выражая общую концентрацию цинка через равновесную концентрацию тетрароданоцинката и константы устойчивости комплексов и подставляя данные в (20), получаем

$$\left(C'_{\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}} \right)^{\frac{7}{5}} = K_{\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}}^{2J^-} \cdot \frac{\bar{C}_R^{\text{tot}}}{2} \cdot [J^-]^2 \cdot \frac{1}{4} \left(\frac{\bar{D} \cdot \delta}{D \cdot \bar{\delta}} \right)^2 \cdot (256K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4)^{\frac{2}{5}}. \quad (21)$$

Из уравнения (21) с учетом численных значений констант устойчивости следует

$$C'_{\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}} = 8 \left[K_{\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}}^{2J^-} \cdot \bar{C}_R^{\text{tot}} \cdot [J^-]^2 \cdot \left(\frac{\bar{D} \cdot \delta}{D \cdot \bar{\delta}} \right)^2 \right]^{\frac{5}{7}}.$$

В итоге потенциал тетрароданоцинкат-селективного электрода в растворах постороннего иона J^- должен описываться уравнением

$$E = E_{\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}}^0 - \frac{\theta}{2} \lg \frac{2}{\bar{C}_R^{\text{tot}}} - \frac{\theta}{2} \lg 8 \left[K_{\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}}^{2J^-} \cdot \bar{C}_R^{\text{tot}} \cdot \left(\frac{\bar{D} \cdot \delta}{D \cdot \bar{\delta}} \right)^2 \right]^{\frac{5}{7}} - \frac{5\theta}{7} \lg [J^-] \equiv E_{J^-}^0 - \frac{5\theta}{7} \lg [J^-],$$

где

$$E_{J^-}^0 = E_{\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}}^0 - \theta \lg 4 - \frac{5\theta}{14} \lg \left[K_{\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}}^{2J^-} \cdot \left(\frac{\bar{D} \cdot \delta}{D \cdot \bar{\delta}} \right)^2 \right] + \frac{\theta}{7} \lg \bar{C}_R^{\text{tot}}. \quad (22)$$

Из уравнения (22) следует, что наклон электродной функции тетрароданоцинкат-селективного электрода в растворах посторонних ионов, не образующих комплексы с цинком, должен составлять около 42 мВ на декаду.

Согласно формулам (3), (15) и (22) с учетом численных значений констант устойчивости получается следующее выражение, описывающее коэффициент селективности к посторонним ионам при определении роданида с помощью тетрароданоцинкат-селективного электрода:

$$\lg K_{\text{SCN}^-, J^-}^{\text{Pot}} = \frac{3}{14} \lg K_{\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}}^{2J^-} - \frac{1}{10} \lg K_{\text{Zn}(\text{SCN})_4^{2-}}^{2\text{SCN}^-} + \frac{4}{35} \lg \bar{C}_R^{\text{tot}} + \frac{8}{35} \lg \frac{\bar{D} \cdot \delta}{D \cdot \bar{\delta}} - 0,24. \quad (23)$$

В уравнении (23) показано, что коэффициент селективности обусловлен как термодинамическими, так и диффузионными параметрами. На рис. 2 приведены зависимости коэффициентов селективности тетрароданоцинкат-селективного электрода к роданиду относительно перхлората и нитрата, не образующих комплексы с ионами цинка, от времени выполнения измерений и скорости перемешивания исследуемого раствора. Расчеты выполнялись при следующих значениях констант обмена: $K_{\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}}^{2\text{ClO}_4^-} = 8 \cdot 10^{-13}$

и $K_{\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}}^{2\text{NO}_3^-} = 2 \cdot 10^{-18}$ (взяты из [23]). Значения коэффициентов диффузии в фазах раствора и мембраны составляли $1 \cdot 10^{-9}$ и $5 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ соответственно.

Видно, что значения коэффициентов селективности сильно зависят от липофильности постороннего иона, характеризуемой величиной константы обмена. Однако это влияние выражено в гораздо мень-

шей степени, чем для обычных роданид-селективных электродов с мембранами на основе высших четвертичных аммониевых солей, для которых различие в коэффициентах селективности по отношению к перхлорату и нитрату составляет более трех порядков. Из анализа уравнения (23) следует, что коэффициент селективности в значительно большей степени зависит от константы обмена тетрароданоцинката на посторонний ион, чем на роданид. Поскольку константы обмена тетрароданоцинката на минеральные анионы закономерно снижаются по мере увеличения стерической затрудненности обменного центра четвертичного аммониевого катиона [26; 27], то использование стерически затрудненных ионообменников должно приводить к улучшению селективности в отношении иона лиганда. Такой вывод лишь частично согласуется с имеющимися экспериментальными данными, согласно которым увеличение стерической затрудненности четвертичного аммониевого катиона приводит к улучшению селективности относительно нитрата, однако селективность относительно перхлората ухудшается [8; 10; 18]. Указанное несоответствие может быть связано как с влиянием диффузионного фактора, который в ходе выполнения экспериментов не контролировался, так и с отсутствием обоснованного алгоритма расчета коэффициентов селективности из экспериментальных данных.

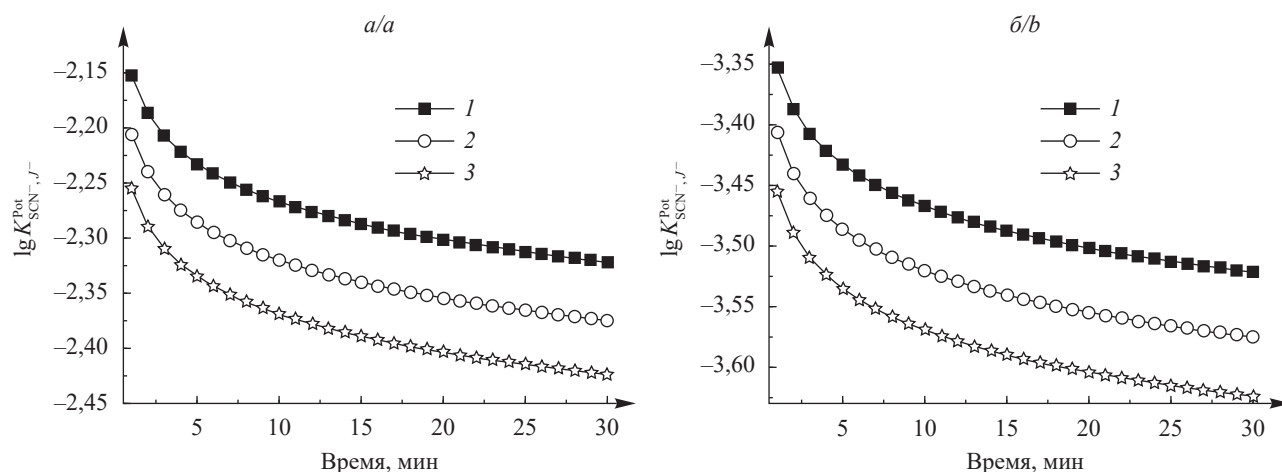
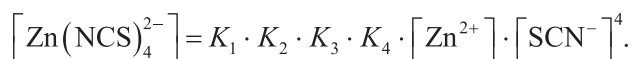


Рис. 2. Расчетные зависимости коэффициентов селективности тетрароданоцинкат-селективного электрода с мембраной, содержащей 10^{-2} моль/л ионообменника (тринилоктадециламмония) при соотношении ПВХ и пластификатора 1 : 2, к роданиду относительно перхлората (а) и нитрата (б) от времени выполнения измерений в отсутствие ионов цинка в исследуемом растворе при следующих скоростях перемешивания: 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 [24; 25]

Fig. 2. Calculated dependencies of selectivity coefficients to thiocyanate in relation to perchlorate (a) and nitrate (b) for tetrathiocyanatozincate selective electrode with a membrane containing 10^{-2} mol/L of the ion exchanger (trinonyl octadecylammonium) with 1 : 2 PVC/plasticizer ratio, upon measurement time in absence of zinc ions in the sample solution, with the following stirring rates: 1 – 50 rpm ($\delta = 70$ μm); 2 – 150 rpm ($\delta = 41$ μm); 3 – 500 rpm ($\delta = 25$ μm). Diffusion layer thicknesses are from [24; 25]

Электродная функция тетрароданоцинкат-селективного электрода в растворах роданида при проведении измерений в присутствии постоянной фоновой концентрации ионов цинка. В ряде работ было показано, что, если в исследуемый раствор ввести постоянный фон хлорида цинка, это приведет к дальнейшему повышению наклона лигандной функции и улучшению селективности по отношению к посторонним анионам, не образующим комплексы с ионами цинка [8; 10; 18]. При измерениях в таких условиях роданидные комплексы цинка, в том числе потенциалопределяющий ион – тетрароданоцинкат, образуются непосредственно в растворе. Поэтому равновесие ионообменного процесса (5) сильно смещено влево и его вкладом в изменение концентраций компонентов раствора можно пренебречь. Таким образом, достигается идеальная ситуация, когда электрод реагирует на концентрацию потенциалопределяющих ионов в растворе, не изменяя ее. Концентрация тетрароданоцинката в растворе равна произведению ступенчатых констант устойчивости комплексов на равновесные концентрации ионов цинка и роданида в соответствующих степенях:



При концентрациях роданида ниже 10^{-2} моль/л равновесную концентрацию ионов цинка в первом приближении принимаем равной общей фоновой концентрации $C_{\text{Zn}}^{\text{tot}}$. Исходя из значений ступенчатых констант устойчивости комплексов, можно заключить, что в этих условиях преимущественно обра-

зуется однолигандный катионный комплекс $\text{Zn}(\text{NCS})^+$, поэтому суммарная концентрация роданида в растворе описывается уравнением

$$C_{\text{SCN}}^{\text{tot}} = [\text{SCN}^-] + [\text{Zn}(\text{NCS})^+]. \quad (24)$$

Тогда равновесная концентрация роданид-ионов может быть рассчитана по уравнению

$$[\text{SCN}^-] = \frac{C_{\text{SCN}}^{\text{tot}}}{1 + K_1 \cdot C_{\text{Zn}}^{\text{tot}}}.$$

Подставляя (24) в (23) и учитывая, что равновесная концентрация ионов цинка в первом приближении равна его общей концентрации, получаем

$$[\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}] = C_{\text{Zn}}^{\text{tot}} \cdot \left(\frac{C_{\text{SCN}}^{\text{tot}}}{1 + K_1 \cdot C_{\text{Zn}}^{\text{tot}}} \right)^4 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4. \quad (25)$$

В таком случае потенциал тетрароданоцинкат-селективного электрода в растворах роданида будет описываться уравнением

$$E = E_{\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}}^0 - \frac{\theta}{2} \lg \frac{2}{\bar{C}_R^{\text{tot}}} - \frac{\theta}{2} \lg \frac{C_{\text{Zn}}^{\text{tot}} \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4}{(1 + K_1 \cdot C_{\text{Zn}}^{\text{tot}})^4} - 2\theta \lg C_{\text{SCN}}^{\text{tot}} \equiv E_{\text{SCN}^-}^0 - 2\theta \lg C_{\text{SCN}}^{\text{tot}},$$

где $E_{\text{SCN}^-}^0$ – стандартный потенциал тетрароданоцинкат-селективного электрода для роданид-иона:

$$E_{\text{SCN}^-}^0 = E_{\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}}^0 - \frac{\theta}{2} \lg \frac{2C_{\text{Zn}}^{\text{tot}} \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4}{\bar{C}_R^{\text{tot}} (1 + K_1 \cdot C_{\text{Zn}}^{\text{tot}})^4}. \quad (26)$$

Из полученных уравнений следует, что в присутствии постоянного фона ионов цинка лигандная функция должна иметь двойной нернстовский наклон, что и наблюдается в действительности [2; 3–5; 7; 9; 18]. Необходимо также отметить, что в рассмотренном случае отсутствует влияние диффузионных процессов на составы контактирующих слоев раствора и мембраны, в результате чего должна наблюдаться высокая временная стабильность потенциала.

Электродная функция тетрароданоцинкат-селективного электрода в растворах посторонних ионов, не образующих комплексов с цинком, при проведении измерений в присутствии постоянной фоновой концентрации ионов цинка. В этом случае потенциалопределяющим ионом также является тетрароданоцинкат, образующийся в приэлектродном слое раствора в результате ионообменного процесса, описываемого уравнением (16). Поскольку равновесие ионообменного процесса сильно смещено влево, изменением общей концентрации цинка в растворе можно пренебречь, поэтому равновесная концентрация тетрароданоцинката в приэлектродном слое раствора описывается уравнением, полностью аналогичным (25), за исключением того, что в данном случае речь идет о концентрациях тетрароданоцинката и роданида не в объеме раствора, а на межфазной границе:

$$C'_{\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}} = \frac{C_{\text{Zn}}^{\text{tot}} \cdot (C_{\text{SCN}}^{\text{tot}})^4 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4}{(1 + K_1 \cdot C_{\text{Zn}}^{\text{tot}})^4}. \quad (27)$$

В результате ионообменного процесса возникают градиенты концентраций компонентов в поверхностных слоях раствора и мембраны (рис. 3).

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

$$4\bar{J}_{(\text{R}_4\text{N}^+)_2 \dots \text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}} = \sum J_{\text{SCN}^-}, \quad (28)$$

где $\sum J_{\text{SCN}^-}$ обозначает суммарную интенсивность потока ионов SCN^- и $\text{Zn}(\text{NCS})^+$.

С учетом постоянства концентрации ионообменника по профилю мембраны получаем

$$2\bar{J}_{(\text{R}_4\text{N}^+)_2 \dots \text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}} = \bar{J}_{\text{R}_4\text{N}^+ \dots \text{J}^-}. \quad (29)$$

Из уравнений (28) и (29) следует

$$2\bar{J}_{\text{R}_4\text{N}^+ \dots \text{J}^-} = \sum J_{\text{SCN}^-}.$$

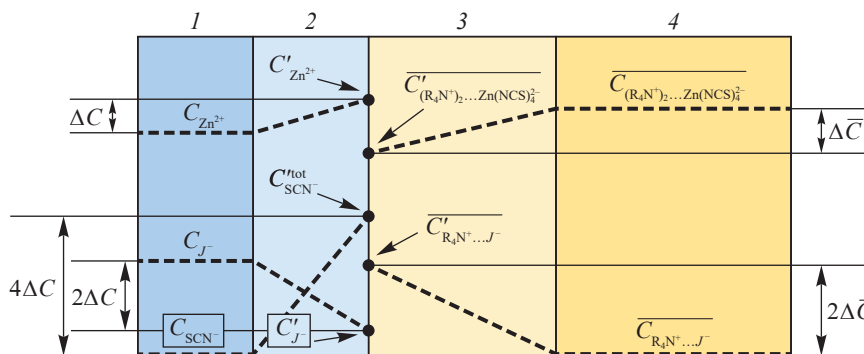


Рис. 3. Схема диффузионных потоков вблизи межфазной границы при обмене тетрароданоцинката на посторонние ионы J^- : 1 – объем раствора; 2 – водный диффузионный слой; 3 – диффузионный слой мембраны; 4 – объем мембраны.

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 роданида в объеме раствора ($C_{\text{SCN}^-}^{\text{tot}}$) и ионных ассоциатов постороннего иона с четвертичным аммониевым катионом в объеме мембраны ($\bar{C}_{\text{R}_4\text{N}^+ \dots \text{J}^-}$) приняты равными нулю

Fig. 3. Diffusion flows near the interphase boundary in the exchange of tetrathiocyanatozincate for foreign ions J^- : 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 ($C_{\text{SCN}^-}^{\text{tot}}$) and concentration of foreign ion-quaternary ammonium associates in the bulk of the membrane ($\bar{C}_{\text{R}_4\text{N}^+ \dots \text{J}^-}$) are postulated to be zero

Таким образом, концентрация ионного ассоциата $\bar{C}_{\text{R}_4\text{N}^+ \dots \text{J}^-}$ в поверхностном слое мембраны и суммарная концентрация роданида в приэлектродном слое раствора связаны между собой соотношением

$$\frac{C_{\text{SCN}^-}^{\text{tot}} \cdot D}{\delta} = \frac{2\bar{C}'_{\text{R}_4\text{N}^+ \dots \text{J}^-} \cdot \bar{D}}{\bar{\delta}}.$$

Отсюда следует

$$\bar{C}'_{\text{R}_4\text{N}^+ \dots \text{J}^-} = \frac{C_{\text{SCN}^-}^{\text{tot}}}{2} \cdot \frac{D \cdot \bar{\delta}}{\bar{D} \cdot \delta}. \quad (30)$$

С учетом (27) и (30) константа ионообменного равновесия (16) описывается соотношением

$$K_{\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}}^{2J^-} = \frac{C_{\text{Zn}}^{\text{tot}} \cdot (C_{\text{SCN}^-}^{\text{tot}})^6 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4}{2\bar{C}_R^{\text{tot}} [J^-]^2 (1 + K_1 \cdot C_{\text{Zn}}^{\text{tot}})^4} \cdot \left(\frac{D \cdot \bar{\delta}}{\bar{D} \cdot \delta} \right)^2. \quad (31)$$

Выражая общую концентрацию роданида в приэлектродном слое раствора из (31) и подставляя в (27), получаем уравнение, описывающее значение равновесной концентрации тетрароданоцинката в приэлектродном слое раствора как функцию концентрации постороннего иона, а также термодинамических и диффузионных параметров:

$$C'_{\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}} = \sqrt[3]{4(\bar{C}_R^{\text{tot}})^2 \cdot (K_{\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}}^{2J^-})^2 \cdot \left(\frac{\bar{D} \cdot \delta}{D \cdot \bar{\delta}} \right)^4 \cdot \frac{C_{\text{Zn}}^{\text{tot}} \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4}{(1 + K_1 \cdot C_{\text{Zn}}^{\text{tot}})^4} [J^-]^4}. \quad (32)$$

Из уравнения (32) следует, что тетрароданоцинкатный электрод проявляет в растворе постороннего иона функцию с наклоном, равным 2/3 от нернстовского:

$$E = E_{\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}}^0 - \frac{\theta}{2} \lg \frac{2}{\bar{C}_R^{\text{tot}}} - \frac{\theta}{2} \lg \sqrt[3]{4(\bar{C}_R^{\text{tot}})^2 \cdot (K_{\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}}^{2J^-})^2 \cdot \left(\frac{\bar{D} \cdot \delta}{D \cdot \bar{\delta}} \right)^4 \cdot \frac{C_{\text{Zn}}^{\text{tot}} \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4}{(1 + K_1 \cdot C_{\text{Zn}}^{\text{tot}})^4}} - \\ - \frac{2\theta}{3} \lg [J^-] \equiv E_{J^-}^0 - \frac{2\theta}{3} \lg [J^-],$$

где $E_{J^-}^0$ – стандартный потенциал тетрароданоцинкат-селективного электрода для постороннего иона J^- :

$$E_{J^-}^0 = E_{\text{Zn(NCS)}_4^{2-}}^0 - \frac{\theta}{6} \lg \left[32 \left(K_{\text{Zn(NCS)}_4^{2-}}^{2J^-} \right)^2 \cdot \left(\frac{\bar{D} \cdot \delta}{D \cdot \bar{\delta}} \right)^4 \cdot \frac{C_{\text{Zn}}^{\text{tot}} \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4}{(\bar{C}_R^{\text{tot}}) \cdot (1 + K_1 \cdot C_{\text{Zn}}^{\text{tot}})^4} \right]. \quad (33)$$

Из уравнений (3), (26) и (33) получаем

$$\lg K_{\text{SCN}^-, J^-}^{\text{Pot}} = \frac{1}{6} \lg K_{\text{Zn(NCS)}_4^{2-}}^{2J^-} - \frac{2\bar{C}_R^{\text{tot}} \cdot (1 + K_1 \cdot C_{\text{Zn}}^{\text{tot}})^4}{C_{\text{Zn}}^{\text{tot}} \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4} \left(\frac{\bar{D} \cdot \delta}{D \cdot \bar{\delta}} \right)^2. \quad (34)$$

Из анализа уравнения (34) следует, что при сравнительно низкой фоновой концентрации цинка в растворе, когда образование катионного комплекса цинка Zn(NCS)^+ происходит в незначительной степени, увеличение концентрации цинка в растворе должно вести к снижению коэффициента селективности. Однако в области высоких концентраций закономерен противоположный эффект. При этом значения коэффициентов селективности уменьшаются при снижении константы обмена тетрароданоцинката на посторонний ион, что на практике достигается использованием стерически затрудненных анионообменников. Полученные результаты соответствуют имеющимся литературным данным [8; 10; 18].

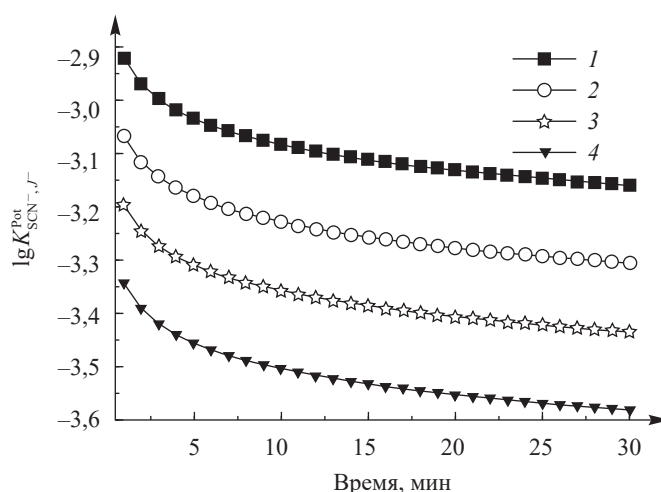


Рис. 4. Расчетные зависимости коэффициентов селективности тетрароданоцинкат-селективного электрода с мембраной, содержащей 10^{-2} моль/л ионообменника (тринилоктадециламмония) при соотношении ПВХ и пластификатора 1 : 2, к роданиду относительно перхлората от времени выполнения измерений, фоновой концентрации хлорида цинка и скорости перемешивания раствора. Концентрация фона $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л (1, 2) и $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л (3, 4); скорость перемешивания раствора 50 об/мин (1, 3) и 500 об/мин (2, 4). Значения константы обмена, коэффициентов диффузии и толщин диффузионных слоев соответствовали указанным в подписи к рис. 2

Fig. 4. Calculated dependencies of selectivity coefficients to thiocyanate in relation to perchlorate for tetrathiocyanatozinc selective electrode with a membrane containing 10^{-2} mol/L of the ion exchanger (trinonyl octadecylammonium) with 1 : 2 PVC/plasticizer ratio, upon measurement time, zinc chloride background concentration and stirring rate. The background concentration is $5 \cdot 10^{-5}$ mol/L (1, 2) and $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L (3, 4); the stirring rate is 50 rpm (1, 3) and 500 rpm (2, 4), respectively. Exchange constants, diffusion coefficient values and diffusion layer thicknesses are the same as in fig. 2

Зависимости коэффициентов селективности тетрароданоцинкат-селективного электрода к роданиду относительно перхлората от концентрации цинка в растворе и диффузионных параметров приведены на рис. 4.

Из сопоставления полученных зависимостей с приведенными на рис. 2 видно, что введение фона хлорида цинка в исследуемый раствор сопровождается улучшением селективности тетрароданоцинкатного электрода к лиганду относительно посторонних ионов. При этом в обоих случаях значения $K_{\text{SCN}^-, \text{ClO}_4}^{\text{Pot}}$ тетрароданоцинкат-селективного электрода на 3–4 порядка ниже, чем для обычного роданид-селективного электрода с мембраной, содержащей роданид ТНОДА в качестве ионообменника, для которого значение $K_{\text{SCN}^-, \text{ClO}_4}^{\text{Pot}}$ равно восьми [1]. Полученные результаты согласуются с приведенными в литературе экспериментальными данными [8; 10; 18]. Из рис. 4 также следует, что изменение диффузионных параметров в пределах, соответствующих условиям реальных измерений, может оказывать существенное (до 0,4 порядка) влияние на значения коэффициентов селективности.

Заключение

Таким образом, рассмотрение коэффициента селективности тетрароданоцинкат-селективного электрода к иону лиганда относительно посторонних анионов, не образующих комплексов с ионами цинка, как функции стандартных потенциалов электрода в растворах лиганда и постороннего иона позволяет получить уравнения, в явном виде описывающие зависимость коэффициентов селективности от совокупности термодинамических характеристик (константы обмена, константы устойчивости комплексов, концентрации ионообменника в мембране и ионов цинка в растворе), а также диффузионных параметров, определяемых конкретными условиями эксперимента. Полученные уравнения дают возможность прогнозировать влияние перечисленных факторов на коэффициенты селективности. Результаты расчетов в большинстве случаев отражают экспериментально установленные закономерности воздействия термодинамических факторов на величины коэффициентов селективности, в частности улучшение селективности по мере снижения величины константы обмена тетрароданоцинката на посторонний ион и при увеличении фоновой концентрации ионов цинка в исследуемом растворе. В то же время отмечены отдельные несоответствия, связанные как с влиянием диффузионного фактора, который не контролировался в ходе выполнения экспериментов, так и с использованием некорректного алгоритма расчета коэффициентов селективности из экспериментальных данных.

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 $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ 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 $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ -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. *Весці НАН Беларусі. Серыя хімічных навук*. 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 himičeskogo 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 trinyloctadecylammonium 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. Комаря; 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 тетрабромкадмата. *Доклады НАН Беларуси*. 2014;58(1):62–67.
18. Рахманько ЕМ, Матвейчук ЮВ, Качанович ИВ. Роданидные комплексы металлов в экстракции и ионометрии. Минск: БГУ; 2017. 171 с.

19. 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. DOI: 10.33581/2520-257X-2020-2-17-28.
20. Buck PR, Lindner E. Recommendation for nomenclature of ion-selective electrodes. *Pure and Applied Chemistry*. 1994;66(12):2527–2536. DOI: 10.1351/pac199466122527.
21. Umezawa Y, Bühlmann P, Umezawa K, Tohda K, Amemiya S. Potentiometric selectivity coefficients of ion-selective electrodes. *Pure and Applied Chemistry*. 2000;72(10):1851–2082. DOI: 10.1351/pac200072101851.
22. 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.
23. Таразевич МЯ. *Тетрароданоцинкат-селективный электрод и его аналитическое применение* [автореферат диссертации]. Минск: БГУ; 2006. 21 с.
24. 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.
25. Bard AJ, Faulkner LR. *Electrochemical methods*. New York: John Wiley & Sons; 2000. 833 p.
26. Egorov VV, Lyaskovskii PL, Taribo MG, Nazarov VA, Rahman'ko EM, Stanishevskii LS, et al. Influence of the nature of liquid anion exchanger on the selectivity of anion selective electrodes. *Journal of Analytical Chemistry*. 2010;65(11):1181–1190. DOI: 10.1134/S1061934810110158.
27. Матвейчук ЮБ, Рахман'ко ЕМ, Окаев ЕБ. *Ионселективные электроды на основе высших четвертичных аммониевых солей, обратимые к двухзарядным неорганическим анионам*. Минск: БГУ; 2018. 239 с.

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 threennonilactadecylammonium. *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 zincthiocyanate 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 $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ 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: Belarusian 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 ZnCl_2 concentration on the selectivity of a $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ -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/S0717-9707201700020001.
9. Rakhman'ko EM, Matveichuk YuV, Yasinetskii VV. Direct potentiometric determination of thiocyanate ions by zinc and tetrathiocyanocobaltate selective electrodes. *Vesci NAN Belarusi. Seriya 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 himicheskogo 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 biologicheskii 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. Komaryia; 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 trionilactadecylammonium tetrabromocadmium. *Doklady NAN Belarusi*. 2014;58(1):62–67. Russian.
18. Rakhman'ko EM, Matveichuk YuV, Kachanovich IV. *Rodanidnye komplekсы металлов в экстракции и ионметрии* [Thiocyanate metal complexes in extraction and ionometry]. Minsk: Belarusian State University; 2017. 171 p. Russian.
19. 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. DOI: 10.33581/2520-257X-2020-2-17-28.

20. Buck PR, Lindner E. Recommendation for nomenclature of ion-selective electrodes. *Pure and Applied Chemistry*. 1994;66(12): 2527–2536. DOI: 10.1351/pac199466122527.
21. Umezawa Y, Bühlmann P, Umezawa K, Tohda K, Amemiya S. Potentiometric selectivity coefficients of ion-selective electrodes. *Pure and Applied Chemistry*. 2000;72(10):1851–2082. DOI: 10.1351/pac200072101851.
22. 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.
23. Tarazevich MYa. *Tetrarodanotsinkat-selektivnyi elektrod i ego analiticheskoe primeneniye* [dissertation abstract] [Tetrarodan-zincate-selective electrode and its analytical application]. Minsk: Belarusian State University; 2006. 21 p. Russian.
24. 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.
25. Bard AJ, Faulkner LR. *Electrochemical methods*. New York: John Wiley & Sons; 2000. 833 p.
26. Egorov VV, Lyaskovskii PL, Taribo MG, Nazarov VA, Rahman'ko EM, Stanishevskii LS, et al. Influence of the nature of liquid anion exchanger on the selectivity of anion selective electrodes. *Journal of Analytical Chemistry*. 2010;65(11):1181–1190. DOI: 10.1134/S1061934810110158.
27. Matveichuk YuV, Rakhman'ko EM, Okaev EB. *Ionoselektivnye elektrody na osnove vysshikh chetvertichnykh ammonievnykh solei, obratimye k dvukhzaryadnym neorganicheskim anionam* [Ion-selective electrodes based on higher quaternary ammonium salts, reversible to doubly charged inorganic anions]. Minsk: Belarusian State University; 2018. 239 p. Russian.

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