

АНАЛІТЫЧНАЯ ХІМІЯ
ANALYTICAL CHEMISTRY

УДК 543.554.6
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2026-62-3-200-214>

Поступила в редакцию 10.10.2025
Received 10.10.2025

А. Д. Новаковский, В. В. Егоров

*Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь
Научно-исследовательский институт физико-химических проблем
Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь*

**ДИФУЗИОННАЯ МОДЕЛЬ МЕЖФАЗОВОГО ПОТЕНЦИАЛА
ИОНОСЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ**

Аннотация. Представлена модель межфазового потенциала ионоселективных электродов, сочетающая простоту стационарных подходов с возможностью описания динамического отклика ионоселективных электродов, характерной для динамических диффузионных моделей. Получены уравнения, в явном виде описывающие зависимость величины межфазового потенциала потенциометрических сенсоров от времени, наблюдающуюся при работе с высокоселективными электродами в растворах постороннего иона, а также в смешанных растворах, содержащих посторонний и основной ионы, например при определении коэффициентов селективности рекомендуемыми ИЮПАК методами. Достоинством предложенной модели является минимизация времени вычислений до долей секунды (в отличие от требующего десятков минут численного решения систем дифференциальных уравнений в рамках известных аналогов). Благодаря получению уравнений в аналитическом виде предложенный подход исключает необходимость использования ресурсоемких систем компьютерной алгебры (таких как Wolfram Mathematica) и позволяет оперативно прогнозировать отклик ионоселективных электродов. Высокая прогностическая способность разработанной модели подтверждена сопоставлением результатов расчетов с экспериментальными данными по динамике изменения отклика тетрабутиламмоний- и пикрат-селективных электродов в растворах, содержащих посторонние ионы, и с результатами, полученными в рамках экстракционно-обусловленной динамической диффузионной модели.

Ключевые слова: математическое моделирование, динамические диффузионные модели, ионоселективные электроды, коэффициенты селективности, межфазовый потенциал

Для цитирования. Новаковский, А. Д. Диффузионная модель межфазового потенциала ионоселективных электродов / А. Д. Новаковский, В. В. Егоров // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук. – 2026. – Т. 62, № 3. – С. 200–214. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2026-62-3-200-214>

A. D. Novakovskii, V. V. Egorov

*Belarusian State University, Minsk, Belarus
Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University, Minsk, Belarus*

DIFFUSION MODEL OF THE PHASE-BOUNDARY POTENTIAL OF ION-SELECTIVE ELECTRODES

Abstract. A model of the phase-boundary potential of ion-selective electrodes is presented, combining the simplicity of steady-state approaches with the ability to describe the dynamic response characteristic of dynamic diffusion models. Within the framework of the proposed model, equations were obtained that explicitly describe the dependence of the phase-boundary potential of potentiometric sensors on time, observed when working with highly selective electrodes in solutions of foreign ions, as well as in mixed solutions containing foreign and primary ions, in particular, when determining the selectivity coefficients using the methods recommended by IUPAC. An advantage of the proposed model is the minimization of computational time to fractions of a second (in contrast to the numerical solution of systems of differential equations within known analogs, which requires tens of minutes). By obtaining equations in analytical form, the proposed approach eliminates the need for resource-intensive computer algebra systems (such as Wolfram Mathematica) and enables the rapid calculation of the response of ion-selective electrodes. The high predictive ability of the developed model is confirmed by comparing the calculation results with experimental data on the dynamics of changes in the response of tetrabutylammonium- and picrate-

selective electrodes in solutions containing foreign ions, and with the results obtained within the framework of the inter-face-equilibria-triggered dynamic diffusion model.

Keywords: mathematical modeling, dynamic diffusion models, ion-selective electrodes, selectivity coefficients, phase-boundary potential

For citation. Novakovskii A. D., Egorov V. V. Diffusion model of the phase-boundary potential of ion-selective electrodes. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnyh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2026, vol. 62, no. 3, pp. 200–214 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2026-62-3-200-214>

Введение. Потенциометрия с использованием ионоселективных электродов (ИСЭ) благодаря ряду очевидных достоинств (простота и низкая стоимость аппаратного оформления, экспрессность, возможность работы в мутных и окрашенных средах, возможность неразрушающего контроля, мониторинга) находит широкое применение в анализе промышленных, сельскохозяйственных, медицинских и природных объектов, а также в научных исследованиях. Однако электроды не обладают абсолютной селективностью и, более того, хорошо известно, что мешающее влияние посторонних ионов далеко не всегда описывается классическим уравнением Никольского, полученным в предположении, что это влияние обусловлено исключительно изменением активности определяемого иона в поверхностном слое мембраны в результате ионообменной реакции [1]. В связи с этим знание коэффициентов селективности, определенных в стандартных условиях, не всегда позволяет априори оценить применимость ИСЭ в условиях реального анализа.

В настоящее время для оценки влияния посторонних ионов на отклик ИСЭ в различных условиях широко используются методы математического моделирования [2–7], учитывающие изменение активностей потенциалопределяющих ионов как в поверхностном слое мембраны, так и в приэлектродном слое раствора и позволяющие получить информацию об особенностях поведения ИСЭ гораздо быстрее и дешевле, чем экспериментальным путем [8, 9]. В частности, использование методов математического моделирования позволяет не только объяснить, но и предсказать влияние условий выполнения эксперимента на особенности динамики изменения потенциала и таких важнейших аналитических характеристик ИСЭ, как нижний предел обнаружения (НПО) [10–12], наклон электродной функции [2, 13], реальные коэффициенты селективности [14–18], что позволяет оптимизировать условия проведения измерений. В итоге было достигнуто значительное улучшение соответствующих аналитических характеристик ИСЭ и расширение областей их применения [19–21].

Все модели, используемые для описания отклика ионоселективных электродов, можно разделить на стационарные и динамические [22]. В стационарных моделях [12, 14, 23] концентрации компонентов в каждой из фаз не изменяются со временем, поэтому отклик ИСЭ также не зависит от времени. В динамических моделях [2, 3, 5, 13, 18, 24–27] вводится понятие водного диффузионного слоя, представляющего собой пленку неподвижного водного раствора, примыкающую к поверхности электрода [28, 29], толщина которого определяется в основном интенсивностью перемешивания исследуемого раствора либо (в случае вращающихся электродов) скоростью вращения [5, 30]. При этом предполагается, что в результате локального равновесия, устанавливающегося на межфазовой границе мембрана–раствор, изменяются не только концентрации ионов в поверхностном слое мембраны, но и концентрации в приэлектродном (диффузионном) слое раствора по сравнению с объемными концентрациями в соответствующих фазах. Таким образом, в обеих фазах появляются градиенты концентраций, что приводит к возникновению диффузионных потоков ионов как в фазе мембраны, так и в пределах водного диффузионного слоя. В результате соотношение концентраций ионов вблизи межфазовой границы изменяется с течением времени, поэтому временной фактор оказывает влияние на значения ЭДС и экспериментально определяемых характеристик ИСЭ (коэффициентов селективности, НПО, наклона электродной функции и др.).

Для проведения практических расчетов традиционно используется метод конечных разностей, основанный на условной разбивке мембраны и диффузионного слоя раствора на некоторое количество достаточно тонких (порядка 1 мкм) условных слоев, для которых профили концентраций в пределах двух соседних слоев могут быть приняты линейными. Первоначально, исходя

из условия локального экстракционного равновесия на межфазовой границе и с учетом условий материального баланса и электронейтральности, рассчитываются концентрации интересующих компонентов в контактирующих слоях мембраны и раствора, после чего в соответствии с законом диффузии Фика последовательно рассчитывается изменение концентраций в каждом условном слое мембраны и раствора за достаточно малый промежуток времени (порядка 0,1 с). Затем весь цикл расчетов повторяется, что позволяет отследить динамику изменения профилей концентраций интересующих компонентов в мембране и диффузионном слое раствора.

Относительным недостатком динамических моделей является необходимость использования соответствующих коммерческих платформ для численного моделирования и времязатратность, связанная с большим числом итераций, особенно при оценке зависимости отклика ИСЭ от времени. В связи с этим целью работы являлась разработка модели, сочетающей прогностическую способность динамических диффузионных моделей с простотой расчета стационарных моделей. Практическая эффективность предложенной модели подтверждена сравнением результатов расчетов отклика тетрабутиламмоний-селективного (ТБА⁺-СЭ) и пикрат-селективного (пикрат-СЭ) электродов в растворах, содержащих посторонние ионы, с данными эксперимента, а также с результатами математического моделирования в рамках экстракционно-обусловленной динамической диффузионной модели (ЭОДДМ) [18], высокая прогностическая способность которой продемонстрирована в ряде работ [4, 31–33].

Экспериментальная часть. Для приготовления мембран ТБА⁺-СЭ использовали поливинилхлорид (ПВХ) – связующий полимер, трис(2-этилгексил)фосфат – пластификатор и тетра-кис(4-хлорфенил)борат (ТХФБ) калия в качестве катионообменника, все марки Fluka, Selectophore. Мембрана пикрат-СЭ состояла из ПВХ, о-нитрофенилоктилового эфира и трис(додецил)метил-аммония хлорида (ТДДМАСI) в качестве анионообменника, все марки Fluka, Selectophore. Все реактивы, используемые для приготовления растворов, имели квалификацию не ниже «ч. д. а.». 0,1 М раствор пикрата натрия был приготовлен путем растворения пикриновой кислоты в 0,1 М растворе гидроксида натрия (Sigma-Aldrich) с потенциометрическим контролем pH.

Мембраны готовили по стандартной методике [18]. Соотношение пластификатор : ПВХ в мембранах составляло 2 : 1, концентрация ионообменника – 0,5 мас.% для КТХФБ и 0,6 % масс. для ТДДМАСI (в обоих случаях 0,01 М), толщина мембраны – около 400 мкм. Приготовленные мембраны приклеивали к корпусам электродов и вымачивали в 10⁻³ М растворе ТБА бромида в случае ТБА⁺-СЭ и в 0,01 М растворе пикрата натрия в случае пикрат-СЭ в течение суток.

Гальваническая ячейка состояла из индикаторного мембранного электрода и электрода сравнения ЭВЛ-1МЗ. В качестве внутреннего электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод, приведенный в равновесие с 10⁻³ М раствором ТБА бромида в случае ТБА⁺-СЭ либо погруженный в смешанный раствор хлорида и пикрата натрия в случае пикрат-СЭ. Зависимости ЭДС от времени измеряли с помощью pH-метра-иономера «Экотест-120», совмещенного с персональным компьютером. Постоянная скорость перемешивания (500 об/мин) поддерживалась с помощью мешалки ИКА RST basic. Все измерения проводились с тремя параллельно подключенными электродами.

Определяли временные зависимости коэффициентов селективности, получаемых тремя рекомендуемыми ИЮПАК-методами: методом отдельных растворов, методом двух растворов и методом фиксированного влияния постороннего иона. В методе отдельных растворов измеряли значение ЭДС в растворе пикрат-иона с концентрацией 10⁻³ М, затем отмывали электрод дистиллированной водой и измеряли значения ЭДС в растворах нитрат-иона с концентрациями 10⁻², 0,1 или 1 М. Коэффициент селективности рассчитывали по уравнению:

$$\lg K_{\text{Pic}^-, \text{NO}_3}^{\text{Pot}} = \frac{[E_{\text{Pic}^-} - E_{\text{NO}_3^-}]}{2,303RT} + \lg \frac{a_{\text{Pic}^-}}{a_{\text{NO}_3^-}}, \quad (1)$$

где E_{Pic^-} , $E_{\text{NO}_3^-}$ – экспериментально наблюдаемые значения ЭДС гальванической ячейки для растворов пикрат- и нитрат-ионов; a_{Pic^-} , $a_{\text{NO}_3^-}$ – активности пикрат- и нитрат-ионов; R – универсальная газовая постоянная; T – температура, K ; F – константа Фарадея.

При определении коэффициентов селективности методом двух растворов последовательно измеряли ЭДС в 10^{-6} М растворе пикрат-иона (E_{Pic^-}) и в смешанном растворе, содержащем пикрат- и нитрат-ионы ($E_{\text{Pic}^- + \text{NO}_3^-}$). Потенциометрический коэффициент селективности рассчитывали по уравнению (2), которое учитывает изменение активности пикрат-иона в смешанном растворе по сравнению с его индивидуальным раствором:

$$K_{\text{Pic}^-, \text{NO}_3^-}^{\text{Pot}} = \frac{(a_{\text{Pic}^-})_1 \cdot 10^{\frac{(E_{\text{Pic}^-} - E_{\text{Pic}^- + \text{NO}_3^-}) \cdot F}{2,303RT}} - (a_{\text{Pic}^-})_2}{a_{\text{NO}_3^-}}, \quad (2)$$

где $(a_{\text{Pic}^-})_1$ и $(a_{\text{Pic}^-})_2$ – активности пикрата-иона в индивидуальном и смешанном растворах соответственно.

В методе фиксированного влияния постороннего иона измеряли значения ЭДС гальванической ячейки для серии растворов с постоянной активностью нитрат-иона ($a_{\text{NO}_3^-}$) и переменной активностью пикрат-иона. Далее строили зависимость ЭДС от логарифма активности пикрат-иона. Точка пересечения экстраполированных линейных участков данной зависимости соответствовала значению активности пикрат-иона (a_{Pic^-}), используемому для расчета коэффициента селективности по следующему уравнению:

$$K_{\text{Pic}^-, \text{NO}_3^-}^{\text{Pot}} = \frac{a_{\text{Pic}^-}}{a_{\text{NO}_3^-}}. \quad (3)$$

Фоновая концентрация нитрата натрия в ходе измерений составляла 0,1 М. Зависимость ЭДС от логарифма активности основного иона получали двумя способами: в серии приготовленных калибровочных растворов в порядке увеличения активности пикрат-иона (10^{-8} М, $5 \cdot 10^{-8}$ М, 10^{-7} М, $5 \cdot 10^{-7}$ М, 10^{-6} М, $2 \cdot 10^{-6}$ М, $5 \cdot 10^{-6}$ М, 10^{-5} М, 10^{-4} М, 10^{-3} М) либо методом двукратного разбавления 10^{-3} М раствора пикрата натрия, приготовленного на фоне 0,1 М нитрата натрия, фоновым раствором. После каждого измерения ЭДС отбирали половину раствора пипеткой и добавляли равный объем фонового раствора.

Константы ионного обмена основных ионов на посторонние, используемые в расчетах, принимали равными несмещенным коэффициентам селективности, определенными модифицированным методом отдельных растворов [34], значения которых составили $2,8 \cdot 10^{-6}$ для пары пикрат–нитрат и $3,1 \cdot 10^{-5}$ – для пары ТБА⁺–Na⁺.

Теория. В рассматриваемой модели использовались те же основные допущения, что и в известных диффузионных динамических моделях [8, 18], а именно: быстрая кинетика межфазового переноса, благодаря чему в очень тонких контактирующих слоях мембраны и раствора концентрации всех компонентов удовлетворяют условиям локального равновесия; отсутствие ионной ассоциации в фазе мембраны; равенство коэффициентов диффузии основного и постороннего ионов и пренебрежимо малый вклад диффузионного потенциала в ЭДС; равенство коэффициентов активностей всех ионных компонентов в мембранной фазе, что позволяет заменить активности концентрациями (изменением концентраций ионов в объеме раствора в процессе выполнения измерений можно пренебречь).

Существенным отличием рассматриваемой модели от известных динамических диффузионных моделей является то, что в ней используется приближение линейных профилей концентраций ионов в мембране и диффузионном слое исследуемого раствора в любой момент времени, что позволяет получить уравнения, в явном виде описывающие концентрации потенциалопределяющих ионов в контактирующих слоях мембраны и раствора как функции состава мембраны, исследуемого раствора, константы ионного обмена, диффузионных параметров и времени.

При погружении ИСЭ, в мембране которого весь ионообменник находится в форме определяемого иона i , в раствор, содержащий посторонний ион j , на межфазовой границе протекает реакция ионного обмена:



где K_i^j – константа обмена основного иона i на посторонний j ; горизонтальной чертой сверху обозначается принадлежность символа к фазе мембраны.

Константа ионообменного равновесия (4) описывается уравнением:

$$K_i^j = \frac{C'_i \cdot \bar{C}_j}{\bar{C}'_i \cdot C'_j} = \frac{C'_i (\bar{C}_R^{\text{Tot}} - \bar{C}'_i)}{\bar{C}'_i \cdot C'_j}, \quad (5)$$

где C' и $\bar{C}'$ – концентрации ионов в поверхностных слоях раствора и мембраны соответственно; $\bar{C}_R^{\text{Tot}}$ – общая концентрация ионообменника в фазе мембраны.

В результате ионообменного процесса концентрация основного иона i в поверхностном слое мембраны уменьшается по сравнению с объемной концентрацией, которая равна общей концентрации ионообменника, а концентрация в приэлектродном слое раствора увеличивается по сравнению с концентрацией в объеме раствора, то есть возникают градиенты концентраций в каждой из фаз, которые в приближении линейного профиля концентраций описываются уравнениями:

$$\text{grad} C_i = \frac{C'_i - C_i}{\delta}, \quad (6)$$

$$\text{grad} \bar{C}_i = \frac{\bar{C}_R^{\text{Tot}} - \bar{C}'_i}{\bar{\delta}}, \quad (7)$$

где C_i – концентрация основного иона в объеме раствора, δ и $\bar{\delta}$ – толщины диффузионных слоев в исследуемом растворе и мембране соответственно.

Согласно условию неразрывности потока скорость доставки иона i из объема мембраны к ее поверхности должна соответствовать скорости его отвода из приэлектродного слоя в объем раствора, то есть плотности диффузионных потоков в обеих фазах должны быть равны:

$$D \frac{C'_i - C_i}{\delta} = \bar{D} \frac{\bar{C}_R^{\text{Tot}} - \bar{C}'_i}{\bar{\delta}}, \quad (8)$$

где D и $\bar{D}$ – коэффициенты диффузии ионов в диффузионном слое исследуемого раствора и в фазе мембраны соответственно.

Из уравнения (8) следует:

$$C_i - C'_i = q (\bar{C}'_i - \bar{C}_R^{\text{Tot}}), \quad (9)$$

где q – обобщенный диффузионный параметр, описываемый уравнением (10):

$$q = \frac{\bar{D} \cdot \delta}{D \cdot \bar{\delta}}. \quad (10)$$

Толщина водного диффузионного слоя определяется режимом перемешивания и является постоянной величиной в условиях выполняемого эксперимента, тогда как толщина диффузионного слоя в фазе мембраны изменяется с течением времени согласно уравнению (11) [28]:

$$\bar{\delta} = \frac{\pi}{2} \sqrt{\bar{D} \cdot t}, \quad (11)$$

где t – промежуток времени с момента погружения ИСЭ в исследуемый раствор.

Схематическое изображение предложенной модели представлено на рис. 1.

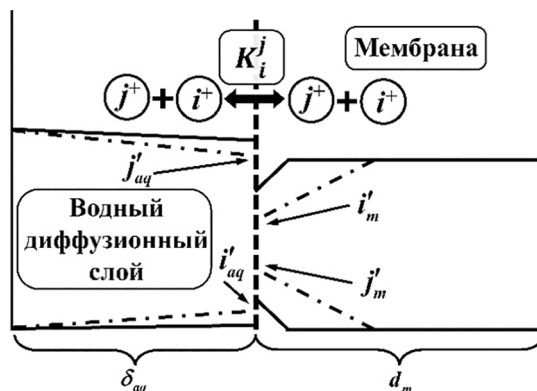


Рис. 1. Схематическое изображение предложенной модели (сплошными линиями показаны концентрационные профили основного и постороннего ионов для момента времени t_1 ; штрихпунктирными – для момента времени t_2 , где $t_2 > t_1$); концентрации на внешней границе водного диффузионного слоя соответствуют концентрациям в объеме раствора

Fig. 1. Schematic representation of the proposed model (solid lines show the concentration profiles of the primary and foreign ions at a time instant t_1 , dash-dotted lines – at a time instant t_2 , where $t_2 > t_1$); the concentrations at the outer boundary of the aqueous diffusion layer correspond to the bulk concentrations

Подставляя уравнение (11) в (10), получаем, что обобщенный диффузионный параметр q является также функцией времени:

$$q = \frac{2\sqrt{D} \cdot \delta}{\pi D \sqrt{t}}. \quad (12)$$

Плотности потоков постороннего иона j в растворе и мембране описываются уравнением (13), которое аналогично уравнению (8), за исключением того, что диффузия идет в противоположном направлении:

$$D \frac{C_j - C'_j}{\delta} = \bar{D} \frac{\bar{C}_j - \bar{C}'_j}{\bar{\delta}}, \quad (13)$$

где $\bar{C}_j$ – концентрация постороннего иона в объеме мембраны.

Для поверхностного слоя мембраны условие электронейтральности описывается уравнением (14):

$$\bar{C}'_j = \bar{C}_R^{\text{Tot}} - \bar{C}'_i. \quad (14)$$

Подставляя уравнение (14) в (13) и принимая во внимание, что концентрация постороннего иона $\bar{C}_j$ в объеме мембраны равна нулю, получаем уравнение, описывающее концентрацию постороннего иона в приэлектродном слое раствора:

$$C'_j = C_j - q \left(\bar{C}_R^{\text{Tot}} - \bar{C}'_i \right). \quad (15)$$

Подставляя уравнение (15) в (5), получаем:

$$K_i^j = \frac{C'_i \left(\bar{C}_R^{\text{Tot}} - \bar{C}'_i \right)}{C'_i \left[C_j - q \left(\bar{C}_R^{\text{Tot}} - \bar{C}'_i \right) \right]}. \quad (16)$$

Далее, выражая концентрацию определяемого иона в приэлектродном слое C'_i из уравнения (9) и подставляя в уравнение (16), получаем квадратное уравнение относительно концентрации определяемого иона $\bar{C}'_i$ в поверхностном слое мембраны в произвольный момент времени, решение которого дает:

$$\overline{C}_i' = \frac{1}{2q(K_i^j - 1)} \left(A - B - 2q\overline{C}_R^{\text{Tot}} - C_i + \sqrt{A^2 + 2A(C_i + 2C_j - B) + (C_i + B)^2} \right), \quad (17)$$

где $A = qK_i^j \overline{C}_R^{\text{Tot}}$ и $B = C_j K_i^j$, параметр q рассчитывается по уравнению (12).

Подставляя уравнение (17) в (9), получаем уравнение, описывающее концентрацию определяемого иона C_i' в приэлектродном слое раствора в соответствующий момент времени:

$$C_i' = \frac{1}{2(K_i^j - 1)} \left(A + B - C_i + 2C_i K_i^j - \sqrt{A^2 + 2A(C_i + 2C_j - B) + (C_i + B)^2} \right). \quad (18)$$

Уравнения (17) и (18) позволяют рассчитать значения межфазового потенциала в любой момент времени согласно уравнению Нернста для мембранных электродов (19):

$$E_{i+j} = E^0 + \frac{RT}{z_i F} \ln \left(\frac{C_i' \gamma_i}{C_i} \right), \quad (19)$$

где E^0 выбирали таким образом, чтобы рассчитанный потенциал ИСЭ в исходном растворе определяемого иона совпадал с экспериментальным значением; z_i – зарядовое число определяемого иона; γ_i – коэффициент активности, рассчитываемый из уравнения Дебая–Хюккеля при ионных силах меньше 0,01, а при ионных силах выше 0,01 взятый из экспериментальных данных (для ТБА⁺ из [8] и для пикрата-иона из [18]).

Отклонение потенциала, рассчитанного по уравнению (19), от значения, рассчитанного по уравнению Никольского, основанного на предположении равенства активностей основного и постороннего ионов в приэлектродном слое их активностям в объеме раствора, описывается уравнением:

$$\Delta E = \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{C_i' \gamma_i \overline{C}_R^{\text{Tot}}}{C_i' (C_i \gamma_i + K_{i,j}^{\text{Pot}} a_j)}. \quad (20)$$

При проведении математического моделирования использовались следующие значения параметров, соответствующие реальным условиям эксперимента: толщина мембраны – 400 мкм; концентрация ионообменника в мембране – 10^{-2} М; значения коэффициентов диффузии ионов в фазах мембраны и раствора принимались равными $5 \cdot 10^{-12}$ м²/с и $1 \cdot 10^{-9}$ м²/с соответственно; толщина условного слоя в фазе мембраны – 5 мкм; толщина водного диффузионного слоя принималась равной 25 мкм, что соответствует режиму быстрого перемешивания [18].

Результаты и их обсуждение. Динамика изменения потенциала ТБА⁺-СЭ в 0,01 и 0,1 М растворах хлорида натрия представлена на рис. 2. Здесь и на последующих рисунках вертикальные отрезки характеризуют доверительный интервал экспериментально определенных значений. Видно, что при погружении мембраны, в которой ионообменник присутствует в форме ТБА⁺, в раствор, содержащий ионы Na⁺, максимальное значение потенциала наблюдается в первоначальный момент, после чего происходит его постепенное падение.

Это связано с тем, что в начальный момент времени протекание ионообменного процесса на межфазовой границе приводит к резкому увеличению концентрации ионов ТБА⁺ в приэлектродном слое раствора. Далее, по мере расширения диффузионного слоя в мембранной фазе, скорость доставки ионов ТБА⁺ из объема мембраны к поверхности замедляется и, кроме того, постепенно увеличивается концентрация постороннего иона (Na⁺) в поверхностном слое мембраны (рис. 3), что сдвигает равновесие ионообменной реакции влево. Следовательно, концентрация ионов ТБА⁺ в приэлектродном слое раствора постепенно уменьшается, что и приводит к снижению потенциала ТБА⁺-СЭ. Из рис. 2 видно, что результаты прямых расчетов по уравнениям (17)–(19) сильно отличаются от полученных по уравнению Никольского и хорошо согласуются с экспериментальными данными.

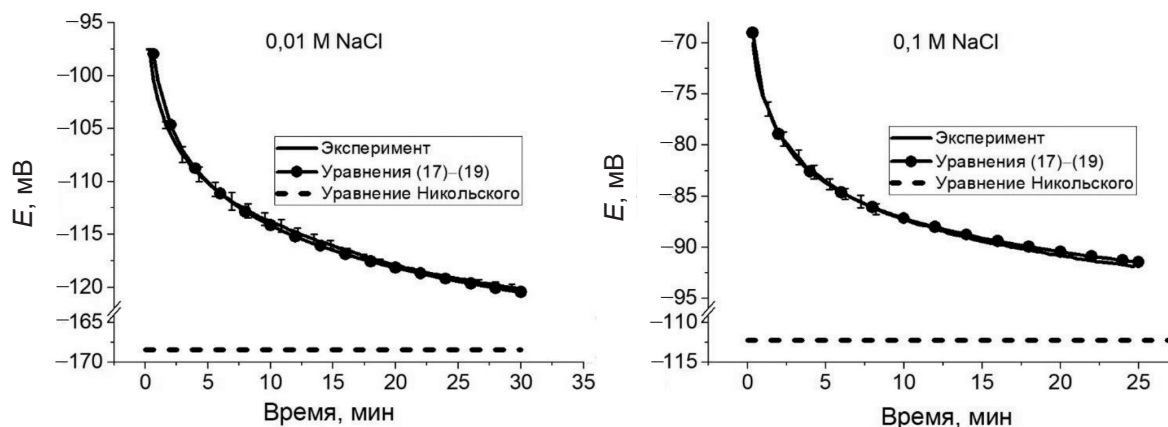


Рис. 2. Экспериментально полученные и рассчитанные по уравнениям (17)–(19) зависимости потенциала $\text{TBA}^+\text{-СЭ}$ в растворах хлорида натрия различной концентрации от времени

Fig. 2. Experimentally obtained and calculated using equations (17)–(19) dependences of the potential of $\text{TBA}^+\text{-SE}$ in sodium chloride solutions of different concentrations on time

На рис. 3 показаны результаты расчетов динамики изменения концентрации ионов TBA^+ в приэлектродном слое раствора и ионов Na^+ в поверхностном слое мембраны, полученные непосредственно из уравнений (14), (17), (18), основанных на допущении линейности концентрационных профилей основного и постороннего ионов в фазе мембраны, и методом численного моделирования в рамках ЭОДМ, свободной от указанного допущения. Видно, что полученные результаты хорошо согласуются друг с другом.

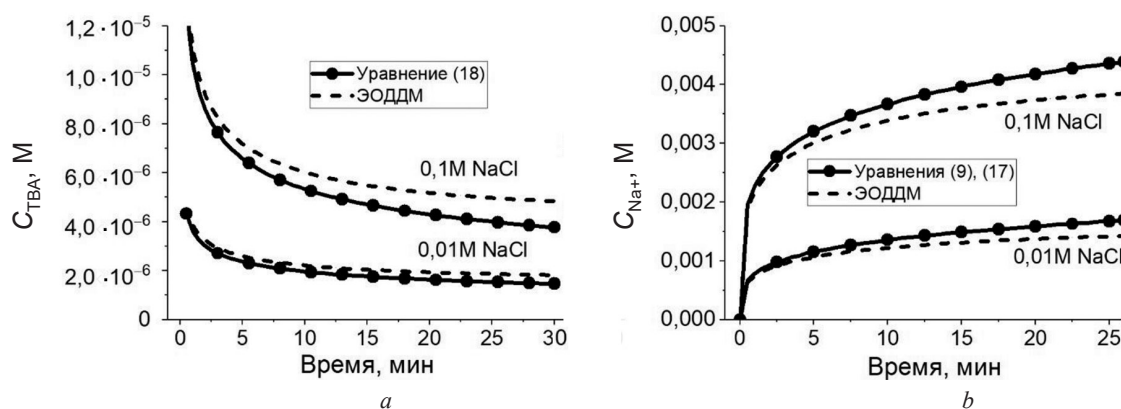


Рис. 3. Рассчитанное изменение концентрации ионов TBA^+ в приэлектродном слое раствора (a) и ионов Na^+ в поверхностном слое мембраны (b)

Fig. 3. Calculated change in the concentration of TBA^+ ions in the near-electrode layer of the solution (a) and Na^+ ions in the surface layer of the membrane (b)

Прогностическая способность предложенной модели также продемонстрирована на примере описания отклика пикрат-СЭ при определении коэффициентов селективности рекомендуемыми ИЮПАК-методами: методом отдельных растворов в варианте равных активностей, методом двух растворов, методом фиксированного влияния постороннего иона [35, 36].

Экспериментальные данные по динамике изменения потенциала пикрат-СЭ в растворах нитрат-ионов, полученные в процессе определения коэффициентов селективности методом отдельных растворов, которые сопоставлены с рассчитанными по уравнениям (17)–(19), приведены на рис. 4. Видно, что данные расчетов хорошо согласуются с экспериментальными, что позволяет осуществлять априорную оценку влияния условий определения на значения коэффициентов селективности. Полученные результаты приведены в табл. 1.

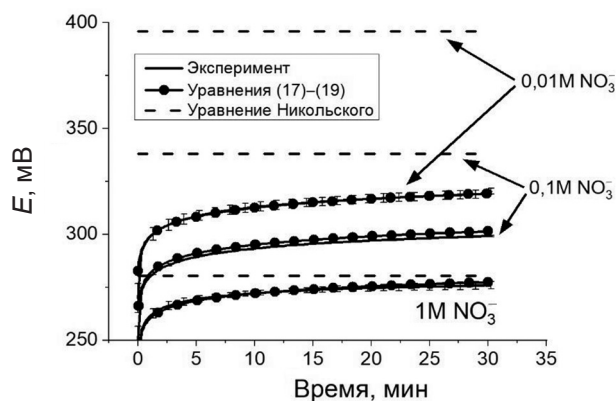


Рис. 4. Изменение потенциала пикрат-СЭ в растворах NaNO_3 различной концентрации во времени при определении коэффициентов селективности методом отдельных растворов

Fig. 4. Change in the picrate-SE potential in NaNO_3 solutions of different concentrations over time when determining the selectivity coefficients using the separate solution method

Таблица 1. Сравнение коэффициентов селективности ($\lg K_{\text{Pic}^-, \text{NO}_3^-}^{\text{Pot}}$), экспериментально полученных методом отдельных растворов, с рассчитанными по уравнениям (1), (17)–(19) и в рамках ЭОДМ в различные моменты времени

Table 1. Comparison of selectivity coefficients ($\lg K_{\text{Pic}^-, \text{NO}_3^-}^{\text{Pot}}$), experimentally obtained by the method of separate solutions with those calculated using equations (1), (17)–(19) and within the framework of EODM at different instants of time

$C_{\text{Pic}^-}, \text{M}$	$C_{\text{NO}_3^-}, \text{M}$	Время, мин	Эксперимент	ЭОДМ	Уравнения (1), (17)–(19)
0,001	0,01	2,3	$-3,96 \pm 0,04$	-4,01	-3,98
		10,2	$-4,11 \pm 0,03$	-4,15	-4,14
	0,1	2,3	$-4,49 \pm 0,02$	-4,49	-4,53
		10,2	$-4,64 \pm 0,02$	-4,63	-4,69
	1	2,3	$-4,93 \pm 0,02$	-4,92	-4,93
		10,2	$-5,05 \pm 0,04$	-5,05	-5,06

Из табл. 1 видно, что результаты непосредственной априорной оценки коэффициентов селективности с использованием полученных уравнений хорошо согласуются как с экспериментальными данными, так и с результатами численного моделирования в рамках ЭОДМ, позволяя количественно предсказывать динамику изменения потенциала и экспериментально определяемых коэффициентов селективности от времени измерения и концентрации нитрат-ионов в растворе.

На рис. 5 сопоставлены экспериментальные данные по динамике изменения потенциала пикрат-СЭ в растворах нитрат-иона при определении коэффициента селективности методом двух растворов. Видно, что в растворе пикрат-иона (первые 3 мин эксперимента) потенциал не зависит от времени. Далее при погружении электрода в смешанный раствор, содержащий высокую концентрацию нитрат-иона, потенциал резко уменьшается, что обусловлено увеличением концентрации пикрат-иона в приэлектродном слое раствора в результате ионообменной реакции, после чего наблюдается та же картина, что и при определении коэффициентов селективности методом отдельных растворов: потенциал начинает расти, что вызвано отводом избыточной концентрации пикрат-ионов из приэлектродного слоя в глубину объема раствора и постепенным уменьшением интенсивности ионообменного процесса в связи с накоплением в поверхностном слое мембраны нитрат-ионов и расширением диффузионного слоя в мембранной фазе.

Данные, приведенные в табл. 2, иллюстрируют влияние условий выполнения измерений (времени с момента погружения электрода в смешанный раствор до регистрации потенциала и концентрации постороннего иона в смешанном растворе) на значения коэффициентов селективности.

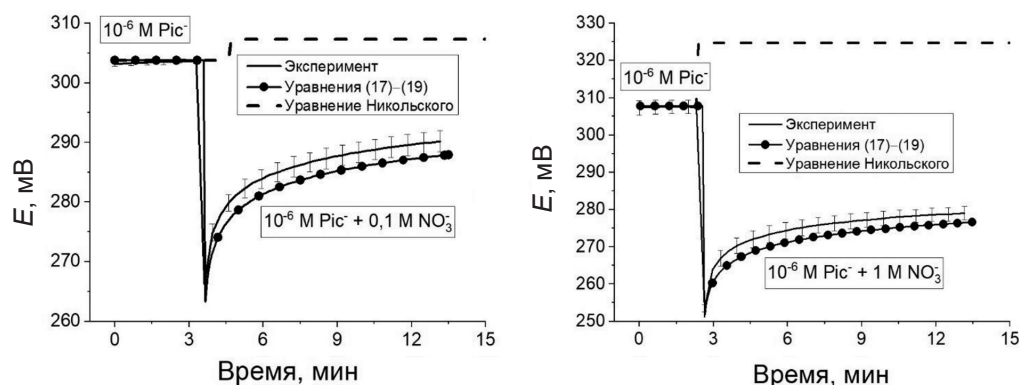


Рис. 5. Изменение потенциала пикрат-СЭ в растворах NaNO_3 различной концентрации во времени при определении коэффициентов селективности методом двух растворов

Fig. 5. Change in the picrate-SE potential in NaNO_3 solutions of different concentrations over time when determining the selectivity coefficients using the two-solution method

Таблица 2. Сравнение значений коэффициентов селективности ($\lg K_{\text{Pic}^-, \text{NO}_3^-}^{\text{Pot}}$), экспериментально полученных методом двух растворов, с рассчитанными в рамках предложенной модели и ЭОДМ в различные моменты времени

Table 2. Comparison of experimentally obtained values of selectivity coefficients ($\lg K_{\text{Pic}^-, \text{NO}_3^-}^{\text{Pot}}$) by the two-solution method with those calculated within the framework of the proposed model and EODDM at different instants of time

$C_{\text{NO}_3^-}, \text{M}$	Время, мин	Эксперимент	ЭОДМ	Уравнения (2), (17)–(19)
0,1	2,30	$-4,69 \pm 0,04$	-4,55	-4,60
	10,20	$-4,87 \pm 0,05$	-4,72	-4,78
0,25	2,30	$-4,82 \pm 0,06$	-4,71	-4,74
	10,20	$-4,98 \pm 0,05$	-4,86	-4,90
0,5	2,30	$-4,89 \pm 0,02$	-4,82	-4,84
	10,20	$-5,03 \pm 0,03$	-4,96	-4,99
1	2,30	$-5,02 \pm 0,01$	-4,94	-4,95
	10,20	$-5,15 \pm 0,01$	-5,07	-5,09

Из табл. 2 следует, что результаты расчетов, выполненных в рамках предложенной модели, адекватно отражают основные закономерности влияния условий определения на значения коэффициентов селективности (уменьшение коэффициентов селективности с увеличением времени измерения и с повышением концентрации постороннего иона) и хорошо согласуются как с экспериментальными данными, так и с результатами численного моделирования, полученными в рамках ЭОДМ.

Относительным недостатком предложенной модели является невозможность учета «эффекта памяти» ИСЭ, когда электрод до начала конкретного измерения уже находился в растворах, содержащих посторонний ион, в связи с чем ионообменник в мембране оказывается частично переведенным в форму постороннего иона еще до погружения в очередной исследуемый раствор. Такая ситуация, в частности, реализуется при определении коэффициентов селективности методом фиксированного влияния постороннего иона, когда концентрация основного иона изменяется сверху вниз (в варианте последовательного разбавления фоновым раствором постороннего иона постоянной концентрации) либо снизу вверх (в варианте серии градуировочных растворов основного иона, приготовленных на постоянном фоне постороннего).

На рис. 6 и в табл. 3 представлены соответствующие экспериментальные данные, которые получены при определении коэффициентов селективности пикрат-СЭ относительно нитрата и сопоставлены с результатами расчетов, выполненных в рамках ЭОДМ и предложенной модели.

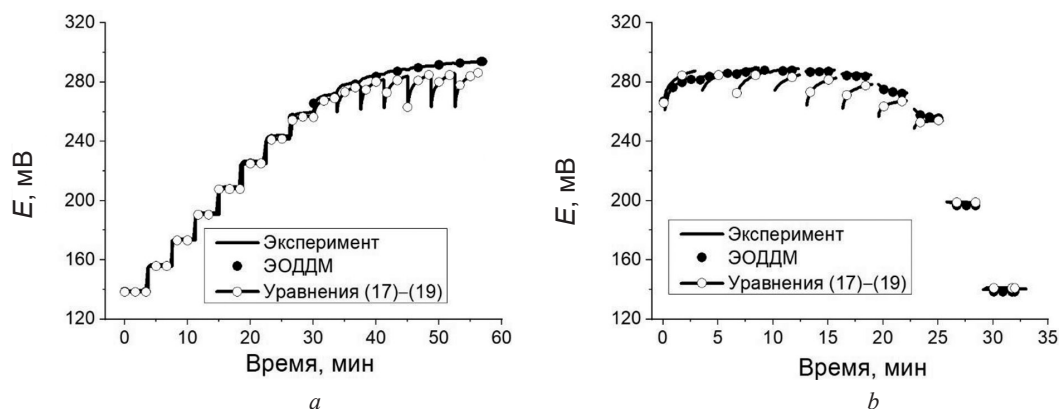


Рис. 6. Изменение потенциала пикрат-СЭ при определении коэффициентов селективности методом фиксированного влияния постороннего иона в случае двукратного разбавления начального 10^{-3} М раствора пикрата 0,1 М раствором нитрата (а) и в серии калибровочных растворов от 10^{-8} М до 10^{-3} М пикрата на фоне 0,1 М нитрата (б)

Fig. 6. Change in the picrate-SE potential when determining the selectivity coefficients using the fixed interference method in the case of double dilution of the initial 10^{-3} M picrate solution with a 0,1 M nitrate solution (a) and in a series of calibration solutions from 10^{-8} M to 10^{-3} M picrate against the background of 0,1 M nitrate (b)

Из рис. 6 следует, что в растворах с низкими концентрациями пикрата как в варианте двукратного разбавления, так и в варианте серии градуировочных растворов наблюдается некоторое несоответствие экспериментальных данных с результатами расчетов по уравнениям (17)–(19), которые дают ложное снижение потенциала в начальные моменты каждого цикла и его последующий рост. Наблюдаемое несоответствие обусловлено тем, что расчеты по уравнениям (17), (18) предполагают, что в начальный момент времени ионообменник на 100 % переведен в форму пикрата, поэтому при контакте с раствором, содержащим высокую фоновую концентрацию нитрат-иона, концентрация пикрата в приэлектродном слое раствора должна резко возрастать в результате ионного обмена, что приведет к снижению потенциала. Однако реально с учетом предыстории электрода ионообменник в поверхностном слое мембраны в значительной степени переведен в нитратную форму на предыдущих этапах измерений, поэтому при погружении электрода в очередной раствор равновесие ионного обмена сдвигается влево и падение потенциала не наблюдается. Таким образом, в данном случае предложенные уравнения не позволяют отследить динамику изменения потенциала. Однако в реальных условиях эксперимента время с момента погружения электрода в раствор до регистрации потенциала обычно составляет не менее 3 мин, поэтому к моменту снятия показаний прибора отмеченное несоответствие почти полностью нивелируется и значения коэффициентов селективности, рассчитанные с использованием уравнений (3), (17)–(19), хорошо согласуются как с экспериментально определенными значениями, так и с рассчитанными в рамках ЭОДДМ (табл. 3).

Таблица 3. Сравнение значений коэффициентов селективности ($\lg K_{\text{Pic}^-, \text{NO}_3^-}^{\text{Pot}}$), экспериментально полученных методом фиксированного влияния постороннего иона с рассчитанными в рамках предложенной модели и ЭОДДМ

Table 3. Comparison of experimentally obtained values of selectivity coefficients ($\lg K_{\text{Pic}^-, \text{NO}_3^-}^{\text{Pot}}$) using the fixed interference method with those calculated within the framework of the proposed model and EODDM

Наименование метода	Время, мин	Эксперимент	ЭОДДМ	Уравнения (3), (17)–(19)
Метод двукратного разбавления	2,30	$-4,62 \pm 0,06$	-4,65	-4,53
Метод градуировочных растворов	2,30	$-4,53 \pm 0,01$	-4,52	-4,57

Закключение. Полученные уравнения в явном виде описывают изменение концентраций потенциалопределяющего иона в контактирующих слоях кондиционированной ионообменной мембраны, в которой все обменные центры первоначально заняты определяемыми ионами, и раствора, содержащего определяемый и посторонний ионы, как функций константы ионного обмена, кон-

центрации ионообменника в мембране, концентраций обоих ионов в растворе, коэффициентов диффузии в обеих фазах и времени. Это позволяет напрямую оценить отклонение потенциала ИСЭ как в растворах постороннего иона, так и в смешанных растворах, содержащих посторонний ион наряду с определяемым, от значения, рассчитанного по уравнению Никольского, не прибегая к довольно сложной и времязатратной процедуре численного моделирования. Поскольку указанные отклонения могут достигать порядка 50 мВ и более, их необходимо учитывать при оценке возможности практического применения электрода в конкретных условиях. Высокая прогностическая способность прямого расчета по уравнениям (17)–(20) подтверждена согласием с экспериментальными данными, что, учитывая простоту рассмотренного подхода по сравнению с процедурой численного моделирования, позволяет рекомендовать его для априорной оценки влияния условий эксперимента, в том числе времени с момента погружения электрода в раствор до регистрации потенциала на отклик предварительно кондиционированных ИСЭ. В ситуациях, в которых проявляется эффект памяти электрода, обусловленный частичным переводом ионообменника в форму постороннего иона на предыдущих этапах работы, рассмотренный подход также позволяет удовлетворительно прогнозировать значения потенциала ИСЭ, достигаемые через несколько минут после погружения электрода в исследуемый раствор, хотя, в отличие от методов численного моделирования, и не позволяет предсказать динамику изменения отклика электрода в начальные моменты времени.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Государственной программы научных исследований «Химические процессы и технологии» (НИР 2.1.01.04).

Acknowledgments. The authors thank the “Chemical processes and technologies no. 2.1.01.04” State research program.

Список использованных источников

1. Никольский, Б. П. Теория стеклянного электрода / Б. П. Никольский // Журнал физической химии. – 1937. – Т. X, вып. 3. – С. 495–503.
2. Morf, W. E. Computer simulation of ion-selective membrane electrodes and related systems by finite-difference procedures / W. E. Morf, E. Pretsch, N. F. de Rooij // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2007. – Vol. 602, № 1. – P. 43–54. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2006.11.025>
3. Egorov, V. V. 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 / V. V. Egorov, A. D. Novakovskii // Analytica Chimica Acta. – 2018. – Vol. 1043. – P. 20–27. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.08.043>
4. Egorov, V. V. On the possibilities of potentiometric analysis in presence of small concentrations of highly interfering foreign ions: Ways for reducing the interference / V. V. Egorov, A. D. Novakovskii // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2019. – Vol. 847. – Art. 113234. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113234>
5. Lewenstam, A. Application of Nernst-Planck and Poisson equations for interpretation of liquid-junction and membrane potentials in real-time and space domains / A. Lewenstam, T. Sokalski // Electrochemistry Communications. – 2001. – Vol. 3, № 3. – P. 107–112. [https://doi.org/10.1016/S1388-2481\(01\)00110-2](https://doi.org/10.1016/S1388-2481(01)00110-2)
6. Bobacka, J. Potentiometric ion sensors / J. Bobacka, A. Ivaska, A. Lewenstam // Chemical Reviews. – 2008. – Vol. 108, № 2. – P. 329–351. <https://doi.org/10.1021/cr068100w>
7. Morf, W. E. Time-dependent selectivity behavior and dynamic response of silver halide membrane electrodes to interfering ions / W. E. Morf // Analytical Chemistry. – 1983. – Vol. 55, № 7. – P. 1165–1168. <https://doi.org/10.1021/ac00258a042>
8. Egorov, V. V. A simple dynamic diffusion model of the response of highly selective electrodes: the effect of simulation parameters and boundary conditions on the results of calculations / V. V. Egorov, A. D. Novakovskii, E. A. Zdrachek // Russian Journal of Electrochemistry. – 2018. – Vol. 54, № 4. – P. 381–390. <https://doi.org/10.1134/S1023193518040031>
9. Novakovskii, A. D. Lipophilicity criteria for ionic components used in liquid-junction-free reference electrodes / A. D. Novakovskii, V. V. Egorov, D. V. Korostik // Analytical Chemistry. – 2025. – Vol. 97, № 12. – P. 6382–6390. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.4c04156>
10. Mathison, S. Effect of transmembrane electrolyte diffusion on the detection limit of carrier-based potentiometric ion sensors / S. Mathison, E. Bakker // Analytical Chemistry. – 1998. – Vol. 70, № 2. – P. 303–309. <https://doi.org/10.1021/ac970690y>
11. Large improvement of the lower detection limit of ion-selective polymer membrane electrodes / T. Sokalski, A. Ceresa, T. Zwickl [et al.] // Journal of the American Chemical Society. – 1997. – Vol. 119, № 46. – P. 11347–11348. <https://doi.org/10.1021/ja972932h>
12. Lowering the detection limit of solvent polymeric ion-selective membrane electrodes. 1. Modeling the influence of steady-state ion fluxes / T. Sokalski, T. Zwickl, E. Bakker [et al.] // Analytical Chemistry. – 1999. – Vol. 71, № 6. – P. 1204–1209. <https://doi.org/10.1021/ac980944v>
13. Morf, W. E. Memory effects of ion-selective electrodes: Theory and computer simulation of the time-dependent potential response to multiple sample changes / W. E. Morf, E. Pretsch, N. F. de Rooij // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2009. – Vol. 633, № 1. – P. 137–145. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2009.05.004>

14. Hulanicki, A. Model for treatment of selectivity coefficients for solid-state ion-selective electrodes / A. Hulanicki, A. Lewenstam // *Analytical Chemistry*. – 1981. – Vol. 53, № 9. – P. 1401–1405. <https://doi.org/10.1021/ac00232a024>
15. Time-dependent phenomena in the potential response of ion-selective electrodes treated by the Nernst-Planck-Poisson model. 1. Intramembrane processes and selectivity / P. Lingenfelter, I. Bedlechowicz-Sliwakowska, T. Sokalski [et al.] // *Analytical Chemistry*. – 2006. – Vol. 78, № 19. – P. 6783–6791. <https://doi.org/10.1021/ac060264p>
16. Morf, W. E. Time-dependent selectivity behavior and dynamic response of silver halide membrane electrodes to interfering ions / W. E. Morf // *Analytical Chemistry*. – 1983. – Vol. 55, № 7. – P. 1165–1168. <https://doi.org/10.1021/ac00258a042>
17. Bakker, E. Evaluation of Egorov's improved separate solution method for determination of low selectivity coefficients by numerical simulation / E. Bakker // *Analytical Chemistry*. – 2014. – Vol. 86, № 16. – P. 8021–8024. <https://doi.org/10.1021/ac502638s>
18. Egorov, V. V. An interface equilibria-triggered time-dependent diffusion model of the boundary potential and its application for the numerical simulation of the ion-selective electrode response in real systems / V. V. Egorov, A. D. Novakovskii, E. A. Zdrachek // *Analytical Chemistry*. – 2018. – Vol. 90, № 2. – P. 1309–1316. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.7b04134>
19. Potentiometry at trace levels in confined samples: ion-selective electrodes with subfemtomole detection limits / A. Malon, T. Vigassy, E. Bakker [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2006. – Vol. 128, № 25. – P. 8154–8155. <https://doi.org/10.1021/ja0625780>
20. Bakker, E. Potentiometric sensors for trace-level analysis / E. Bakker, E. Pretsch // *Trends in Analytical Chemistry*. – 2005. – Vol. 24, № 3. – P. 199–207. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2005.01.003>
21. Bakker, E. Modern potentiometry / E. Bakker, E. Pretsch // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2007. – Vol. 46, № 30. – P. 5660–5668. <https://doi.org/10.1002/anie.200605068>
22. Bakker, E. The phase-boundary potential model / E. Bakker, P. Bühlmann, E. Pretsch // *Talanta*. – 2004. – Vol. 63, № 1. – P. 3–20. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2003.10.006>
23. Effect of ion transport on the potential response of ionophore-based membrane electrodes: a theoretical approach / W. E. Morf, M. Badertscher, T. Zwickl [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 1999. – Vol. 103, № 51. – P. 11346–11356. <https://doi.org/10.1021/jp9926443>
24. Radu, A. Dynamic diffusion model for tracing the real-time potential response of polymeric membrane ion-selective electrodes / A. Radu, A. J. Meir, E. Bakker // *Analytical Chemistry*. – 2004. – Vol. 76, № 21. – P. 6402–6409. <https://doi.org/10.1021/ac049348t>
25. Comparison of different approaches to the description of the detection limit of ion-selective electrodes / J. J. Jasielec, T. Sokalski, R. Filipek [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2010. – Vol. 55, № 22. – P. 6836–6848. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.05.083>
26. Modeling non equilibrium potentiometry to understand and control selectivity and detection limit / A. Lewenstam, T. Sokalski, J. Jasielec [et al.] // *ECS Transactions*. – 2009. – Vol. 19, № 6. – P. 219–224. <https://doi.org/10.1149/1.3118555>
27. Neutral-carrier ion-selective electrodes assessed by the Nernst-Planck-Poisson model / J. J. Jasielec, T. Sokalski, R. Filipek [et al.] // *Analytical Chemistry*. – 2015. – Vol. 87, № 17. – P. 8665–8672. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.5b00065>
28. Morf, W. E. The principles of ion-selective electrodes and of membrane transport / W. E. Morf. – New York : Elsevier, 1981. – 433 p.
29. Hulanicki, A. Some properties of ion-selective electrodes based on poly (vinyl chloride) membranes with liquid-ion-exchanger / A. Hulanicki, R. Lewandowski // *Chemia Analityczna*. – 1974. – Vol. 19. – P. 53–61.
30. Vigassy, T. Rotating ion-selective membrane electrodes for trace-level measurements / T. Vigassy, R. E. Gyurcsányi, E. Pretsch // *Electroanalysis*. – 2003. – Vol. 15, № 15–16. – P. 1270–1275. <https://doi.org/10.1002/elan.200302818>
31. Egorov, V. V. Overcoming of one more pitfall in boundary element calculations with computer simulations of ion-selective electrode response / V. V. Egorov, A. D. Novakovskii // *ACS Omega*. – 2019. – Vol. 4, № 1. – P. 1617–1622. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b02926>
32. 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 / V. V. Egorov, A. D. Novakovskii, F. A. Salih [et al.] // *Electroanalysis*. – 2020. – Vol. 32, № 4. – P. 674–682. <https://doi.org/10.1002/elan.201900647>
33. Ion exchanger-based electrodes for determination of highly lipophilic physiologically active amines: Peculiarities of functioning and ways for improving analytical characteristics / F. A. Salih, A. D. Novakovskii, V. A. Zakhvitsevich [et al.] // *Electroanalysis*. – 2024. – Vol. 36, № 7. – Art. e202300416. <https://doi.org/10.1002/elan.202300416>
34. Bakker, E. Determination of unbiased selectivity coefficients of neutral carrier-based cation-selective electrodes / E. Bakker // *Analytical Chemistry*. – 1997. – Vol. 69, № 6. – P. 1061–1069. <https://doi.org/10.1021/ac960891m>
35. Potentiometric selectivity coefficients of ion-selective electrodes / Y. Umezawa, P. Bühlmann, K. Umezawa [et al.] // *Pure and Applied Chemistry*. – 2000. – Vol. 72, № 10. – P. 1851–2082. <https://doi.org/10.1351/pac200072101851>
36. Umezawa, Y. Selectivity coefficients for ion-selective electrodes: recommended methods for reporting values / Y. Umezawa, K. Umezawa, H. Sato // *Pure and Applied Chemistry*. – 1995. – Vol. 67, № 3. – P. 507–518. <https://doi.org/10.1351/PAC199567030507>

References

1. Nikol'skii B. P. Glass Electrode Theory. *Zhurnal fizicheskoi khimii* = *Russian Journal of Physical Chemistry*, 1937, vol. 3, pp. 495–503 (in Russian).

2. Morf W. E., Pretsch E., de Rooji N. F. Computer simulation of ion-selective membrane electrodes and related systems by finite-difference procedures. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2007, vol. 602, iss. 1, pp. 43–54. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2006.11.025>
3. Egorov V. V., Novakovskii A. D. 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, vol. 1043, pp. 20–27. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.08.043>
4. Egorov V. V., Novakovskii A. D. 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, vol. 847, art. 113234. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113234>
5. Lewenstam A., Sokalski T. Application of Nernst-Planck and Poisson equations for interpretation of liquid-junction and membrane potentials in real-time and space domains. *Electrochemistry Communications*, 2001, vol. 3, iss. 3, pp. 107–112. [https://doi.org/10.1016/S1388-2481\(01\)00110-2](https://doi.org/10.1016/S1388-2481(01)00110-2)
6. Bobacka J., Ivaska A., Lewenstam A. Potentiometric ion sensors. *Chemical Reviews*, 2008, vol. 108, no. 2, pp. 329–351. <https://doi.org/10.1021/cr068100w>
7. Morf W. E. Time-dependent selectivity behavior and dynamic response of silver halide membrane electrodes to interfering ions. *Analytical Chemistry*, 1983, vol. 55, no. 7, pp. 1165–1168. <https://doi.org/10.1021/ac00258a042>
8. Egorov V. V., Novakovskii A. D.; Zdrachek E. A. A simple dynamic diffusion model of the response of highly selective electrodes: the effect of simulation parameters and boundary conditions on the results of calculations. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2018, vol. 54, no. 4, pp. 381–390. <https://doi.org/10.1134/S1023193518040031>
9. Novakovskii A. D., Egorov V. V., Korostik D. V. Lipophilicity criteria for ionic components used in liquid-junction-free reference electrodes. *Analytical Chemistry*, 2025, vol. 97, iss. 12, pp. 6382–6390. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.4c04156>
10. Mathison S., Bakker E. Effect of transmembrane electrolyte diffusion on the detection limit of carrier-based potentiometric ion sensors. *Analytical Chemistry*, 1998, vol. 70, no. 2, pp. 303–309. <https://doi.org/10.1021/ac970690y>
11. Sokalski T., Ceresa A., Zwickl T., Pretsch E. Large improvement of the lower detection limit of ion-selective polymer membrane electrodes. *Journal of the American Chemical Society*, 1997, vol. 119, iss. 46, pp. 11347–11348. <https://doi.org/10.1021/ja972932h>
12. Sokalski T., Zwickl T., Bakker E., Pretsch E. Lowering the detection limit of solvent polymeric ion-selective membrane electrodes. 1. Modeling the influence of steady-state ion. *Analytical Chemistry*, 1999, vol. 71, iss. 6, pp. 1204–1209. <https://doi.org/10.1021/ac980944v>
13. Morf W. E., Pretsch E., de Rooji N. F. Memory effects of ion-selective electrodes: Theory and computer simulation of the time-dependent potential response to multiple sample changes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2009, vol. 633, iss. 1, pp. 137–145. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2009.05.004>
14. Hulanicki A., Lewenstam A. Model for treatment of selectivity coefficients for solid-state ion-selective electrodes. *Analytical Chemistry*, 1981, vol. 53, iss. 9, pp. 1401–1405. <https://doi.org/10.1021/ac00232a024>
15. Lingenfelter P., Bedlechowicz-Sliwakowska I., Sokalski T., Maj-Zurawska M., Lewenstam A. Time-dependent phenomena in the potential response of ion-selective electrodes treated by the Nernst-Planck-Poisson model. 1. Intramembrane processes and selectivity. *Analytical Chemistry*, 2006, vol. 78, iss. 19, pp. 6783–6791. <https://doi.org/10.1021/ac060264p>
16. Morf W. E. Time-dependent selectivity behavior and dynamic response of silver halide membrane electrodes to interfering ions. *Analytical Chemistry*, 1983, vol. 55, iss. 7, pp. 1165–1168. <https://doi.org/10.1021/ac00258a042>
17. Bakker E. Evaluation of Egorov's improved separate solution method for determination of low selectivity coefficients by numerical simulation. *Analytical Chemistry*, 2014, vol. 86, iss. 16, pp. 8021–8024. <https://doi.org/10.1021/ac502638s>
18. Egorov V. V., Novakovskii A. D.; Zdrachek E. A. An interface equilibria-triggered time-dependent diffusion model of the boundary potential and its application for the numerical simulation of the ion-selective electrode response in real systems. *Analytical Chemistry*, 2018, vol. 90, iss. 2, pp. 1309–1316. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.7b04134>
19. Malon A., Vigassy T., Bakker E., Pretsch E. Potentiometry at trace levels in confined samples: ion-selective electrodes with subfemtomole detection limits. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, vol. 128, iss. 25, pp. 8154–8155. <https://doi.org/10.1021/ja0625780>
20. Bakker E., Pretsch E. Potentiometric sensors for trace-level analysis. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2005, vol. 24, iss. 3, pp. 199–207. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2005.01.003>
21. Bakker E., Pretsch E. Modern potentiometry. *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, vol. 46, iss. 30, pp. 5660–5668. <https://doi.org/10.1002/anie.200605068>
22. Bakker E., Buhlmann P., Pretsch E. The phase-boundary potential model. *Talanta*, 2004, vol. 63, iss. 1, pp. 3–20. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2003.10.006>
23. Morf W. E., Badertscher M., Zwickl T., de Rooji N. F., Pretsch E. Effect of ion transport on the potential response of ionophore-based membrane electrodes: a theoretical approach. *The Journal of Physical Chemistry*, 1999, vol. 103, iss. 51, pp. 11346–11356. <https://doi.org/10.1021/jp9926443>
24. Radu A., Meir A. J., Bakker E. Dynamic diffusion model for tracing the real-time potential response of polymeric membrane ion-selective electrodes. *Analytical Chemistry*, 2004, vol. 76, iss. 21, pp. 6402–6409. <https://doi.org/10.1021/ac049348t>
25. Jasielec J. J., Sokalski T., Filipek R., Lewenstam A. Comparison of different approaches to the description of the detection limit of ion-selective electrodes. *Electrochimica Acta*, 2010, vol. 55, pp. 6836–6848. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.05.083>
26. Lewenstam A., Sokalski T., Jasielec J. J., Kucza W., Filipek R., Wierzba B., Danielewski M. Modeling non equilibrium potentiometry to understand and control selectivity and detection limit. *ECS Transactions*, 2009, vol. 19, no. 6, pp. 219–224. <https://doi.org/10.1149/1.3118555>

27. Jasielec J. J., Sokalski T., Filipek R., Lewenstam A. Neutral-carrier ion-selective electrodes assessed by the Nernst-Planck-Poisson model. *Analytical Chemistry*, 2015, vol. 87, iss. 17, pp. 8665–8672. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.5b00065>
28. Morf W. E. *The principles of ion-selective electrodes and of membrane transport*. New York : Elsevier, 1981. 433 p.
29. Hulanicki A., Lewenstam A. Some properties of ion-selective electrodes based on poly (vinyl chloride) membranes with liquid-ion-exchanger. *Chemia Analityczna*, 1974, vol. 19, pp. 53–61.
30. Vigassy T., Gyurcsányi R. E., Pretsch E. Rotating ion-selective membrane electrodes for trace-level measurements. *Electroanalysis*, 2003, vol. 15, iss. 15–16, pp. 1270–1275. <https://doi.org/10.1002/elan.200302818>
31. Egorov V. V., Novakovskii A. D. Overcoming of one more pitfall in boundary element calculations with computer simulations of ion-selective electrode response. *ACS Omega*, 2019, vol. 4, iss. 1, pp. 1617–1622. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b02926>
32. Egorov V. V., Novakovskii A. D., Faisal A. S., Semenov A. V., Akayeu Y. B. Description of the effects of non-ion-exchange extraction and intra-membrane interactions on the ion-selective electrodes response within the interface equilibrium-triggered model. *Electroanalysis*, 2020, vol. 32, iss. 4, pp. 674–682. <https://doi.org/10.1002/elan.201900647>
33. Faisal A. S., Novakovskii A. D., Zakhvitseich V. A., Egorov V. V. Ion exchanger-based electrodes for determination of highly lipophilic physiologically active amines: Peculiarities of functioning and ways for improving analytical characteristics. *Electroanalysis*, 2024, vol. 36, iss. 7, art. e202300416. <https://doi.org/10.1002/elan.202300416>
34. Bakker E. Determination of unbiased selectivity coefficients of neutral carrier-based cation-selective electrodes. *Analytical Chemistry*, 1997, vol. 69, iss. 6, pp. 1061–1069. <https://doi.org/10.1021/ac960891m>
35. Umezawa Y., Buhlmann P., Umezawa K., Tohda K., Amemiya S. Potentiometric selectivity coefficients of ion-selective electrodes. *Pure and Applied Chemistry*, 2000, vol. 72, iss. 10, pp. 1851–2082. <https://doi.org/10.1351/pac200072101851>
36. Umezawa Y., Umezawa K., Sato H. Selectivity coefficients for ion-selective electrodes: recommended methods for reporting values. *Pure and Applied Chemistry*, 1995, vol. 67, iss. 3, pp. 507–518. <https://doi.org/10.1351/PAC199567030507>

Информация об авторах

Новиковский Андрей Дмитриевич – кандидат химических наук, доцент, старший научный сотрудник. Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ (ул. Ленинградская, 14, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: navakouski@bsu.by

Егоров Владимир Владимирович – доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник. Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ (ул. Ленинградская, 14, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: egorvv@bsu.by

Information about the authors

Novakovskii Andrei D. – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, Senior Researcher. Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: navakouski@bsu.by

Egorov Vladimir V. – Dr. Sci. (Chemistry), Professor, Chief Researcher. Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: egorvv@bsu.by