



На правах рукописи

Пешкова

ПЕШКОВА

Мария Анатольевна

**ИОНОСЕЛЕКТИВНЫЕ МЕМБРАНЫ В УСЛОВИЯХ ИСКУССТВЕННО
СОЗДАННОГО НЕСТАЦИОНАРНОГО СОСТОЯНИЯ: НОВЫЕ
ВОЗМОЖНОСТИ ИЗУЧЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ**

Специальность 02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

11 НОЯ 2010

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
2010**

Работа выполнена на кафедре физической химии Химического факультета
Санкт-Петербургского государственного университета

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Михельсон Константин Николаевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Кондратьев Вениамин Владимирович

доктор химических наук, профессор
Слободов Александр Арсеньевич

Ведущая организация: Химический факультет Московского
государственного университета им.
М. В. Ломоносова

Защита состоится 11 ноября 2010 г. в 15⁰⁰ часов на заседании совета
Д 212.232.40 по защите докторских и кандидатских диссертаций при Санкт-
Петербургском Государственном Университете по адресу: 199004, Санкт-
Петербург, Средний проспект В. О., д. 41/43, БХА.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке им. М. Горького
СПбГУ по адресу: Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7/9.

Автореферат разослан " 8 " октября 2010 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

доктор химических наук, профессор



Белюстин А. А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы Ионоселективные электроды (ИСЭ) с мембранами на основе пластифицированного поливинилхлорида с нейтральными и заряженными ионофорами широко используются как инструменты химического анализа. Их применение в подавляющем большинстве случаев предполагает стационарное, а в идеале – равновесное состояние системы анализируемый раствор/мембрана/внутренний раствор ИСЭ. Вместе с тем, еще в 80-е годы была доказана возможность применения искусственно созданного нестационарного состояния такой системы для потенциометрического определения констант стойчивости комплексов ионов с нейтральными ионофорами в мембране – одного из ключевых параметров электродной селективности. С другой стороны, до сих пор не удавалось создать такой вид нестационарного распределения компонентов электродной мембраны, который позволил бы получать сведения о другом ключевом параметре селективности – константах ассоциации ионов с заряженными ионофорами (обменниками). В плане аналитического применения ионоселективных электродов, исследования последнего десятилетия продемонстрировали возможности, которые нестационарность, обусловленная гальваностатической поляризацией ИСЭ, открывает для обеспечения чувствительности электродов при предельно низких концентрациях аналитов. Однако электродная функция при этом оказывается нелинейной.

Поэтому разработка способов создания нестационарных состояний системы раствор/мембрана/раствор, позволяющих, с одной стороны, изучать ион-ионные взаимодействия в мембранах, а с другой – расширять пределы выполнения нернстовской линейной электродной функции, актуальна как в фундаментальном, так и в практическом отношении.

Цели работы

- разработка потенциометрического метода оценки констант ионной ассоциации в мембранах ИСЭ;
- расширение нернстовской электродной функции ИСЭ в область сильно разбавленных растворов (до 10^{-9} - 10^{-10} М) при помощи гальваностатической поляризации.

Задачи работы

- компьютерные расчеты электрических потенциалов мембран в нестационарном состоянии при различных начальных профилях распределения компонентов для выявления возможностей потенциометрической оценки констант ионной ассоциации в мембране;
- экспериментальная оценка констант ионной ассоциации в мембранах на примере обменников и заряженных ионофоров, наиболее распространенных в практике ИСЭ;
- компьютерные расчеты влияния необменной сорбции электролита мембраной из водного раствора на пределы выполнения и крутизну электродной функции ИСЭ для уточнения связи отклонений от нернстовской функции с необменной сорбцией;

- экспериментальное исследование ИСЭ в нестационарном состоянии: связей между величиной поляризации ИСЭ, плотностью и временем пропускания тока с концентрацией аналита в растворе, на примере Ca^{2+} - и Cd^{2+} -ИСЭ; выявление возможного нарушения электрохимического равновесия на границе раствор-мембрана поляризованного ИСЭ при помощи спектроскопии электрохимического импеданса;
- оптимизация условий поляризации ИСЭ для получения нернстовского электродного отклика при заданной концентрации аналита;
- разработка алгоритма аналитического определения ионов Ca^{2+} и Cd^{2+} в сильно разбавленных образцах с ИСЭ в нестационарном состоянии.

Научная новизна

- в рамках ранее предложенного мультисортного приближения смоделирован, проанализирован и успешно опробован экспериментально способ задания начального нестационарного распределения компонентов в мембране, при котором мембранный потенциал дает информацию о ион-ионных взаимодействиях в ней;
- впервые получены величины констант ассоциации катионов K^+ , Na^+ , Cs^+ , NH_4^+ с типичным катионообменником – анионом тетра(*n*-С1-фенил)бората, а также ионов Ca^{2+} с отрицательно заряженным ионофором бис[4-(1,1,3,3-тетраметилбутил)фенил]фосфатом в мембранах на основе поливинилхлорида и широко применяемых на практике пластификаторов: бис(бутилпентил)адипината, *o*-нитрофенилоктилового эфира и диоктилфенилфосфоната;
- на примере Ca^{2+} - и Cd^{2+} -ИСЭ впервые продемонстрирована возможность продления линейной нернстовской функции электродов до концентраций аналитов порядка 10^{-10} М. Для этого профиль распределения аналитов в системе мембрана/раствор, обусловленный их спонтанными трансмембранными потоками, модифицировали путем гальваностатической поляризации электрода током, плотность которого была оптимизирована для данной концентрации аналита в растворе;
- получены спектры импеданса для поляризованных ИСЭ, показано, что электрохимическое равновесие на межфазной границе не нарушается в заметной степени;
- выявлены закономерности гальваностатической поляризации ИСЭ. На основе этих закономерностей разработаны алгоритм оптимизации плотности тока при заданной концентрации аналита и методика анализа образцов с концентрациями ионов порядка 10^{-7} – 10^{-9} М.

Практическая ценность работы

- разработанный потенциометрический метод измерения констант ионной ассоциации в мембранах ИСЭ расширяет возможности их оптимизации в плане селективности. Метод может применяться также для оценки констант ассоциации электролитов в других несмешивающихся с водой средах;
- разработанный метод анализа разбавленных образцов при помощи поляризованных ИСЭ закладывает научную основу для создания недорогого

портативного устройства – специализированного гальваностата для автоматизированного определения низких концентраций аналитов (например – тяжелых металлов) на уровне ниже ПДК в водопроводной воде, в природных и сточных водах, почвах, в образцах на высокотехнологичных производствах, в биологических жидкостях и др.

На защиту выносятся следующие положения:

- новый потенциометрический метод оценки констант ассоциации ионов с заряженными ионофорами непосредственно в реальных мембранах ИСЭ;
- экспериментальные данные о константах ассоциации катионов K^+ , Na^+ , Cs^+ , NH_4^+ с анионом тетра(*n*-С1-фенил)бората в мембранах различной полярности и о константе ассоциации катиона Ca^{2+} с бис[4-(1,1,3,3-тетраметилбутил)фенил]фосфатом;
- алгоритм оптимизации плотности поляризующего тока для получения протяженной нернстовской функции ИСЭ;
- алгоритм анализа сильно разбавленных образцов при помощи поляризованных ИСЭ.

Апробация работы Результаты работы докладывались на следующих конференциях: *III научная сессия УНЦХ СПбГУ* (Санкт-Петербург, 2004 г.), *Всероссийская Менделеевская школа-конференция* (Волгоград, 2005 г.), *International Conference on Electrochemical Sensors «Matrafured '05»* (Венгрия, 2005 г.), *Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy «Pittcon 2007»* (США, 2007 г.), *VII Всероссийская конференция по электрохимическим методам анализа «ЭМА 2008»* (Уфа, 2008 г.), *International Conference on Electrochemical Sensors «Matrafured '08»* (Венгрия, 2008), *Международная конференция «Основные тенденции в химии в начале XXI века»* (Санкт-Петербург, 2009 г.)

Публикации По теме диссертации опубликовано 12 печатных работ, из них 3 статьи в международных и российских журналах (все – из Перечня ВАК) и 9 тезисов докладов конференций.

Объем и структура работы Диссертация состоит из Введения, четырех глав, Заключения, Выводов и Списка литературы. Она изложена на 179 страницах, содержит 34 таблицы, 84 рисунка и 189 наименований цитированной литературы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** кратко обоснована актуальность темы, обозначена цель работы, аргументирован выбор объектов исследования.

Глава I представляет собой обзор литературы, посвященной предмету и методам исследования. Кратко изложены устройство и принцип действия потенциометрических сенсоров, состав и механизм функционирования ионоселективных мембран, подходы к теоретическому описанию отклика ИСЭ, в том числе, в нестационарном состоянии.

Рассмотрено влияние межчастичных взаимодействий на основные характеристики ИСЭ и описан подход к математическому описанию отклика ИСЭ с учетом этих взаимодействий (мультисортное приближение). Рассмотрена теория и результаты применения искусственно созданного нестационарного состояния для оценки констант комплексообразования в полимерной мембранной фазе – т.н. метод составных мембран.

Изложена новейшая концепция потери отклика ИСЭ в разбавленных растворах и показана решающая роль трансмембранного переноса необменно сорбированных ионов для предела обнаружения. Систематизированы основные экспериментальные подходы к снижению пределов обнаружения ИСЭ за счет модификации трансмембранного потока ионов, особое внимание уделено гальваностатической поляризации. Показана перспективность этого метода, проанализированы его ограничения.

В Главе II охарактеризованы применявшиеся вещества, материалы и измерительное оборудование, описано изготовление мембран и электродов на их основе. Охарактеризованы использованные в работе экспериментальные методики: модификация метода составных мембран для изучения ионной ассоциации и гальваностатическая поляризация ИСЭ для снижения пределов их функционирования.

Глава III посвящена исследованию ионной ассоциации модифицированным методом составных мембран. При помощи компьютерного моделирования в рамках мультисортного приближения показано, что для изучения ионной ассоциации мембраны должны состоять из двух слоев, содержащих, помимо исследуемого ионофора (обменника) R^- , также ионную добавку (кообменник) S^+ , концентрация которого в этих слоях должна различаться (Рис. 1).

Таким образом искусственно создаются нестационарные концентрационные профили частиц в мембране, которая со временем достигает равномерного распределения частиц всех сортов. Расчетные зависимости начального стационарного потенциала составной мембраны от концентрации ионной добавки (см. Рис. 2) достаточно чувствительны к константе ассоциации и при высоком ее значении содержат линейный нернстовский участок, для которого получено простое уравнение (1), связывающее измеряемую э.д.с. с искомой константой ассоциации:

$$E = \frac{RT}{F} \left(\ln C_S^{tot} + \frac{1}{2} \ln K_{IR} - \frac{1}{2} \ln C_R^{tot} \right) \quad (1)$$

Описание распространяется и на ассоциацию двухзарядных катионов, но при этом можно оценить лишь константу ассоциации по второй ступени (2):

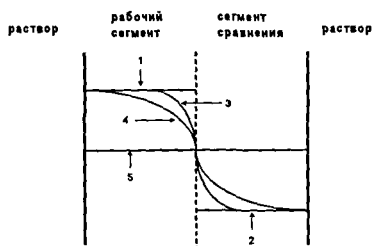


Рис. 1. Мембрана, составленная из двух сегментов: концентрации R^- одинаковы, а S^+ – разные. 1, 2 – исходные уровни S^+ в сегментах; 3 – профиль S^+ , соответствующий начальному стационарному потенциалу; 4 – профиль S^+ , когда потенциал начинает меняться; 5 – окончательное равномерное распределение S^+ .

$$E = \frac{RT}{2F} (2 \ln C_S^{tot} + \ln(\beta_{IRR} / K_{IR}) - \ln(C_R^{tot} / 2)) \quad (2)$$

Моделирование потенциала таких составных мембран в рамках мультисортного приближения позволило выявить ограничения метода: для появления выраженной линейности необходимо, чтобы искомое значение константы находилось в диапазоне $10^5 - 10^{12} \text{ M}^{-1}$ и на несколько порядков превышало значение константы ассоциации обменника и ионной добавки K_{SR} , (Рис. 2).

Полученные зависимости потенциалов составных мембран, содержащих ТлСлФБ⁻ и пластифицированных неполярным ББПА ($\epsilon = 4$), от содержания кообменника в рабочем сегменте изображены на Рис. 3. Они не содержат четко выраженных линейных участков, что делает невозможным применение Ур-я (1). Очевидно, как величина искомой константы K_{IR} , так и отношение K_{IR}/K_{SR} недостаточно высоки. Поэтому для получения искомых констант, приведенных в Табл. 1, потребовался фитинг экспериментальных нелинейных зависимостей. Двукратное увеличение или уменьшение значений констант

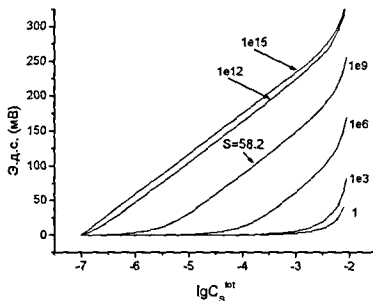


Рис. 2. Зависимость э.д.с. составных мембран от концентрации кообменника в рабочем сегменте при различных K_{IR} (указаны на рисунке), $K_{SR} = 1 \text{ M}^{-1}$.

приводит к значительным отклонениям расчетных кривых от экспериментальных данных (Рис. 3А). Это позволяет заключить, что ошибка оценок, полученных в результате фитинга, не превышает ± 0.3 для логарифмов констант.

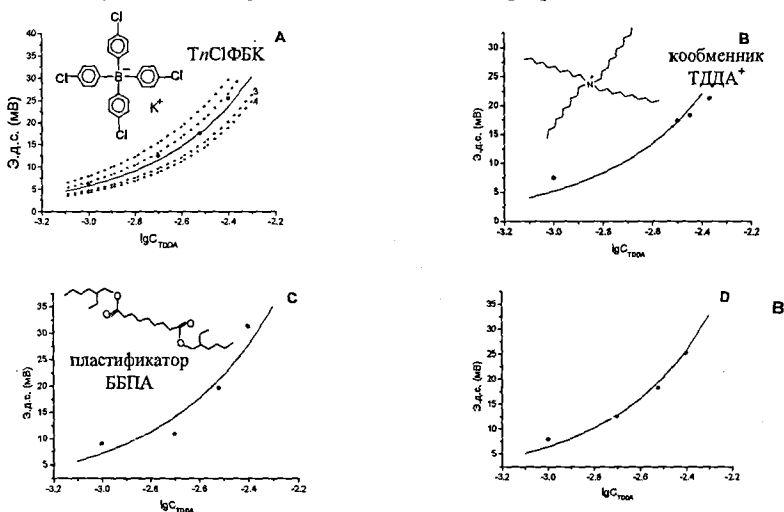


Рис. 3. Потенциалы составных мембран, содержащих ТлСлФБ⁻ (А) и пластифицированных ББПА в контакте с КСл (А), Сл (В), СсСл (С) $\text{NH}_4\text{Сл}$ (D). Точки - экспериментальные данные, сплошные кривые - расчет с константами $K_{KR} = 10^5 \text{ M}^{-1}$, $K_{NR} = 2.0 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$, $K_{CR} = 4.0 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$, $K_{NHR} = 3.2 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$, и $K_{TDDAR} = 2.5 \times 10^2 \text{ M}^{-1}$. Пунктирные линии 1) относятся к значениям $K_{KR} = 5.0 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$, $K_{TDDAR} = 2.5 \times 10^2 \text{ M}^{-1}$ (кривая 1); $K_{KR} = 2.5 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$, $K_{TDDAR} = 1.25 \times 10^2 \text{ M}^{-1}$ (кривая 2); $K_{KR} = 2.5 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$, $K_{TDDAR} = 5 \times 10^2 \text{ M}^{-1}$ (кривая 3); $K_{KR} = 1.25 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$, $K_{TDDAR} = 2.5 \times 10^2 \text{ M}^{-1}$ (кривая 4).

Оценки K_{IR} для разных катионов I^+ согласуются с данными о селективности тетрафенилборатных мембран. Кроме того, сделанные оценки (в случае калиевой соли) оказались близки к полученным ранее методом хронопотенциометрии.

Результаты измерений с мембранами, содержащими $KTnClФБ$ и пластифицированными более полярным $oHФОЭ$ ($\epsilon = 24$) приведены на Рис. 4. Экспериментальная зависимость (точки) не содержит линейного участка, оценки констант, полученные при помощи фитинга (сплошная кривая), составили $1.6 \cdot 10^3 M^{-1}$ для $KTnClФБ$ и $10 M^{-1}$ для $TDDATnClФБ$.

Результаты измерения потенциалов составных кальциевых мембран представлены на Рис. 5. Для этих мембран получен выраженный линейный участок зависимости э.д.с. от $\lg C_S$, что свидетельствует о более сильной ассоциации. С помощью уравнения (2) оценили константу ассоциации по второй ступени: $\lg K_2 = 4.2$. Оценка искомой константы методом хронопотенциометрии дала значение, близкое к полученному методом составных мембран: $\log K_2 = 4.6 \pm 0.6$.

Глава IV посвящена снижению пределов функционирования ИСЭ при помощи гальваностатической поляризации и разработке алгоритма анализа неизвестного разбавленного образца. Согласно современным представлениям, нижний предел функции электрода обусловлен необменной сорбцией электролита из внутреннего раствора ИСЭ. Вызванный этим градиент концентрации электролита в мембране и соответствующий трансмембранный поток электролита сквозь мембрану во внешний раствор приводит к отклонению величины приповерхностной концентрации электролита от ее значения в объеме анализируемого раствора.

Количественная оценка влияния необменной сорбции на отклик электрода была проведена путем численного решения системы уравнений: Ур-я (3) – связи

Таблица 1. Значения констант ассоциации тетрафенилборатных солей различных катионов, полученные методом составных мембран.

IR	K_{IR}, M^{-1}
$KTnClФБ$	$2.5 \cdot 10^3$
$NaTnClФБ$	$2.0 \cdot 10^3$
$NH_4TnClФБ$	$3.2 \cdot 10^3$
$CsTnClФБ$	$4.0 \cdot 10^3$
$TDDATnClФБ$	$2.5 \cdot 10^2$

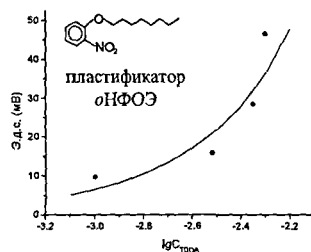


Рис. 4. Потенциалы составных мембран, содержащих $TnClФБ^-$ (R) и пластифицированных $oHФОЭ$ в контакте с KCl . Точки относятся к экспериментальным данным, сплошные кривые – к расчету с константами $K_{KR} = 1.6 \cdot 10^3 M^{-1}$, $K_{TDDAR} = 10 M^{-1}$.

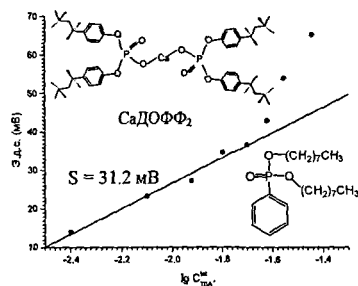


Рис. 5. Зависимость потенциала составной мембраны на основе $CaDOF_2$ от C_S (концентрации кообменника $TДА^+$) в рабочем сегменте. Концентрация DOF^- в обоих сегментах равна 0.04 м, содержание $TДА^+$ в рабочем сегменте варьируется от 10 до 90% по отношению к основному обменинику.

мембранного потенциала φ_m с активностями a_i и концентрациями C_i аналита I^+ в приграничных слоях внешнего (ex) и внутреннего (in) растворов; Ур-я (4) – связи концентрации ионов в мембране с активностью электролита IX в растворе, общей концентрацией обменника C_R^{tot} и концентрациями нейтрального ионофора в мембране: свободного C_L , и суммарной C_L^{tot} , коэффициентом распределения электролита k_{IX} и константой устойчивости комплексов ион-ионофор K_{IL} ; Ур-я (5) – связи активности иона аналита во внешнем растворе вблизи границы a_i^{ex} с его объемной концентрацией $a_i^{ex, bulk}$, концентрациями комплексов на внешней и внутренней границах мембраны C_{IL}^{ex} , C_{IL}^{in} , коэффициентами диффузии ионов D_i в растворе и комплексов D_{IL} в мембране. Уравнение (5) относится к случаю, когда межфазные границы находятся в электрохимическом равновесии, а система в целом – в стационарном состоянии. Обычные измерения с ИСЭ приближаются к такому случаю. Расчетные кривые (Рис. 6) демонстрируют характерные для реальных измерений отклонения от теоретического отклика как в разбавленных, так и в концентрированных растворах, при разумных значениях параметров, в частности, коэффициентов распределения электролитов. При этом заметно влияние необменной сорбции также и на линейную область отклика ИСЭ: угловые коэффициенты $S = dE/d \lg a_i$ хотя и не сильно, но достаточно заметно отличаются от теоретического значения, что также характерно для измерений с реальными ИСЭ.

$$\varphi_m = \varphi_b^{left} + \varphi_b^{right} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_i^{ex} C_i^{in}}{a_i^{in} C_i^{ex}} \quad (3)$$

$$C_i = \frac{C_R^{tot} + \sqrt{(C_R^{tot})^2 + 4k_{IX} a_i a_X (1 + C_L K_{IL})}}{2(1 + C_L K_{IL})} \quad (4)$$

$$C_L = C_L^{tot} / (1 + C_L K_{IL})$$

$$a_i^{ex} = a_i^{ex, bulk} + \left(C_{IL}^{in} - C_{IL}^{ex} \right) \left(\frac{D_{IL}^{mem}}{D_i^{aq}} \right)^{1/2} \quad (5)$$

Если нижний предел электродной функции обусловлен загрязнением раствора ионами аналита, попадающими туда из мембраны, то при фиксации низких активностей аналита при помощи буферного раствора, содержащего, например, ЭДТА, электроды должны работать при существенно больших разбавлениях, чем в чистых растворах. Действительно, в работе были получены весьма протяженные нернстовские отклики, вплоть до 10^{-9} М, даже при высоких концентрациях фонового электролита: 0.1 М КСl (Рис. 7).

Убедившись в принципиальной способности Ca^{2+} - и Cd^{2+} -ИСЭ проявлять

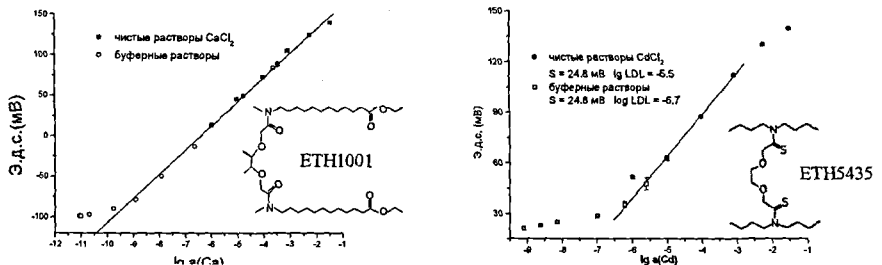


Рис. 7. Результаты измерений э.д.с. Ca^{2+} - (слева) и Cd^{2+} -ИСЭ (справа) в чистых и буферных растворах.

нернстовскую функцию в сильно разбавленных растворах, мы перешли к хронопотенциометрическим измерениям: пропускание катодного тока должно было переместить ионы, проникшие из мембраны в разбавленный раствор, обратно в мембрану. Таким образом гальваностатическая поляризация должна была компенсировать эффект спонтанных трансмембранных потоков.

Хронопотенциометрические кривые записывались следующим образом (Рис. 8). Первые 60 с потенциал регистрировался в условиях нулевого тока, затем в течение 60 с проводилась собственно поляризация, затем ток выключали и электрод релаксировал еще в течение 60 с. Включение и выключение тока сопровождалось соответствующими омическими скачками, равными по величине и противоположными по знаку. Во всех экспериментах с поляризацией использовался фоновый электролит KCl 0.001 M, это стабилизировало значения омического скачка в растворах разной концентрации и снижало уровень шума на хронопотенциометрической кривой. Кривые оказались линейными в диффузионных координатах, начиная с нескольких секунд после включения тока. Примеры кривых, полученных с Cd^{2+} -ИСЭ в растворах различных концентраций, даны на Рис. 9.

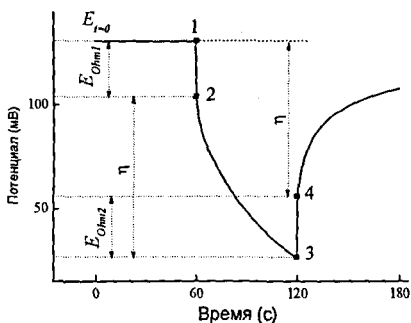


Рис. 8. Схема хронопотенциометрического эксперимента.

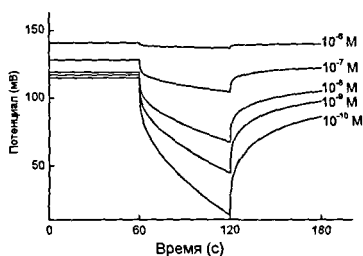


Рис. 9. Хронопотенциометрические кривые, полученные с Cd^{2+} -ИСЭ в растворах CdCl_2 с фоном 0.001 M KCl.

В качестве аналитического сигнала использовалось значение потенциала после выключения тока и положительного омического скачка. Это приближало условия эксперимента к условиям обычной потенциометрии — хотя примембранный слой раствора уже «очищен» импульсом тока от вышедших туда ионов, но ток в системе уже не протекает. Оптимизированными условиями считались такие, при которых значения E в точке 4 (см. Рис. 8) для всех растворов образуют нернстовскую зависимость.

Как известно из литературы, единственное значение плотности тока не обеспечивает требуемой линейности в широком диапазоне концентраций. Представлялись возможными два подхода к оптимизации условий поляризации: оптимизация времени поляризации или плотности поляризующего тока. Для дальнейшей разработки метода была выбрана оптимизация плотности тока, так как воспроизводимость оптимального времени поляризации даже для одного и того же электрода во времени оказалась крайне низкой.

Для выявления закономерностей, позволяющих находить оптимальную плотность тока, изучили зависимости оляризации от концентрации раствора при постоянном токе и от плотности оляризующего тока при заданной концентрации раствора. Данные, полученные с Ca^{2+} -ИСЭ, приведены на рис. 10, 11. В области сравнительно крепких растворов поляризация слабо зависит от активности аналита (Рис. 10), так как основной вклад в поляризацию вносит не раствор, а мембрана. При разбавлении определяющей становится концентрационная поляризация в растворе, и на кривой зависимости η - $\lg a$ появляется резкий скачок. В области сильно разбавленных растворов зависимость η - $\lg a$ также выражена слабо, из-за постоянства концентрации аналита вблизи границы мембраны вне зависимости от ее величины в объеме раствора. Как видно из Рис. 11, зависимость поляризации от плотности тока линейна (при умеренных плотностях тока) для всех концентраций растворов.

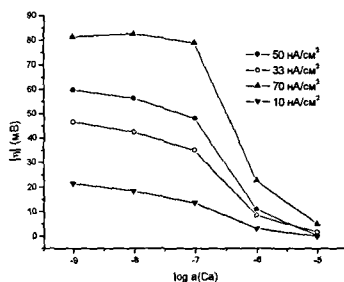


Рис. 10. Зависимости абсолютной величины поляризации $|\eta|$ (Ca^{2+} -ИСЭ, 600 с) от содержания Ca^{2+} в растворе при различных плотностях тока.

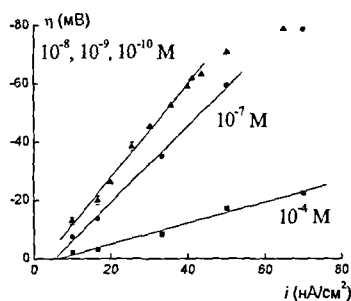


Рис. 11. Зависимости поляризации η (Ca^{2+} -ИСЭ, 600 с) от плотности тока при различных содержаниях Ca^{2+} в растворе.

При концентрациях ниже 10^{-7} М вклад поляризации раствора, резко возросший по сравнению с 10^{-4} М, достигает предельного значения и перестает изменяться. Этот факт согласуется с результатами экспериментов при переменной концентрации раствора и постоянном значении плотности тока (см. Рис. 10), и также обусловлен постоянством концентрации аналита в растворе вблизи границы мембраны.

Результаты описанных экспериментов позволяют оценить вклад поляризации мембраны в общую величину поляризации, принимая вклад мембраны в величину η в растворе 10^{-4} М за 100%. Данные Рис. 10, 11 свидетельствуют о том, что при концентрациях ниже, чем 10^{-7} М поляризация локализована главным образом в растворе, но 20-30% от общего эффекта все-таки относится к мембране.

Наличие линейности (Рис. 11) указывает на подчинение системы закону Ома:

$$\eta = \lambda i, \quad (6)$$

где i – плотность тока, λ – коэффициент пропорциональности. Другая закономерность, которая следует из данных, приведенных на Рис. 12, состоит в линейной зависимости оптимальной плотности тока от логарифма концентрации (активности) определяемого иона:

$$i_{opt} = \beta(\lg a - \lg a_{DL}) \quad (7)$$

где i_{opt} – плотность тока, оптимальная для a – данной активности определяемого иона, a_{DL} – активность аналита на нижнем пределе обнаружения, β – коэффициент пропорциональности.

Поиск оптимальной плотности тока для растворов разной концентрации основан на применении линейных соотношений (6) и (7). Из определения углового коэффициента следует:

$$S = (E_a - E_{a_{DL}}) / (\lg a - \lg a_{DL}) \quad (8)$$

Величины a_{DL} и $E_{a_{DL}}$ отвечают нижнему пределу функционирования ИСЭ в бесточковом режиме, т.е. точке пересечения калибровочной прямой с горизонтальной линией, отвечающей отсутствию электродного отклика. Величина E_a измеряется в сильно разбавленном растворе с объемной активностью a , в условиях поляризации током плотности i . Таким образом

$$E_a - E_{a_{DL}} = \eta \quad (9)$$

и, в соответствии с (6) должно быть

$$S \sim i \quad (10)$$

В диапазоне $10^{-5} - 10^{-6}$ М (для обоих аналитов: Ca^{2+} и Cd^{2+}) при нулевом токе наблюдаются значимые отклонения от нернстовской функции. Разность потенциалов ΔE , измеренных в этих двух растворах (т.е. угловой коэффициент в диапазоне $10^{-5} - 10^{-6}$ М) линейно зависит от плотности тока (Рис. 13). Поляризуя электрод, помещенный в раствор с концентрацией ниже предела обнаружения, током произвольной плотности i , находим угловой коэффициент S , соответствующий данному току. Плотность тока, обеспечивающая нернстовское значение углового коэффициента S_N , может быть получена из простого соотношения:

$$i_{opt} = i S_N / S \quad (11)$$

При помощи поляризации ИСЭ токами, оптимизированными для каждой концентрации раствора, были получены калибровочные зависимости ИСЭ вплоть до $10^{-10} - 10^{-12}$ М (Рис. 14, Табл. 2). Гистерезис калибровочных зависимостей оказался незначительным, стандартный

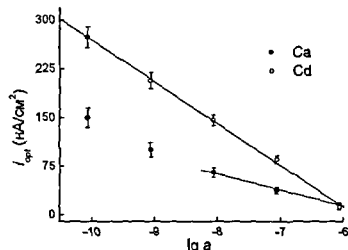


Рис. 12. Зависимость оптимального тока от концентрации раствора.

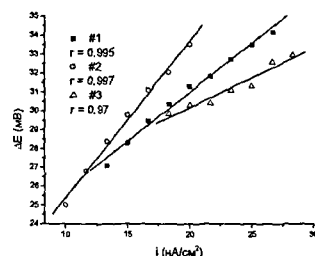


Рис. 13. Зависимость разности потенциалов между 10^{-5} и 10^{-6} М $CaCl_2$ (для трех одинаковых Ca^{2+} -ИСЭ) от плотности тока.

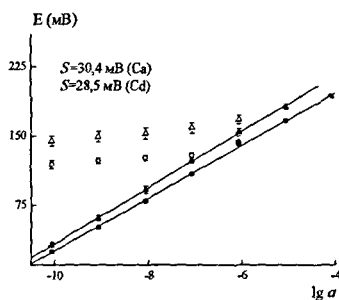


Рис. 14. Калибровочные зависимости для Ca^{2+} и Cd^{2+} -ИСЭ при нулевом токе (незаполненные символы) и для поляризованных ИС (заполненные символы), S – угловый коэффициент линейной зависимости.

Потенциал изменялся в пределах 10 мВ в течение 6 месяцев. Изменение во времени оптимальных токов оказалось более значительным, но при этом монотонно менялось и сопротивление мембран. Данный факт связан, скорее всего, не с предложенным алгоритмом измерений, а с другими физическими процессами.

В работе было изучено явление неполной релаксации потенциала электрода после поляризации (Рис. 15). Оказалось, что остаточная поляризация накапливается при многократном пропускании тока, она локализована главным образом в мембране, хотя вклад раствора также существенен и возрастает с разбавлением.

Рассматривались различные способы снижения неполноты релаксации: увеличение времени релаксации, разбавление внутреннего раствора и, соответственно, уменьшение оптимальной плотности тока, различные протоколы пропускания тока противоположного знака после поляризации (Рис. 16).

Необходимость оптимизации тока для каждой концентрации аналита означает, что при анализе образца неизвестного состава оптимальный ток также неизвестен. Для решения этой задачи в работе предложены два алгоритма анализа разбавленного образца. Оба этих алгоритма требуют нескольких последовательных поляризаций ИСЭ. Наиболее эффективным способом учета накапливающейся при этом остаточной поляризации оказалось искусственное смещение начального уровня хронотенциометрических кривых, записанных в образце, до исходного значения, полученного в бестоковом режиме.

Лучший алгоритм анализа неизвестного образца основан на линейных соотношениях (6) и (7). Процедура нахождения неизвестной активности a_x иллюстрирует Рис. 17. Не зная величины a_x , предполагаем, что активность определяемого иона в растворе равна некоторой величине a_A , поляризуем ИСЭ током плотности i_{Aopt} , оптимальной для этой активности (точка А на Рис. 17) и регистрируем потенциал E_A . Согласно (6) получим:

Таблица 2. Оптимальные токи для различных концентраций раствора.

lg C	оптимальный ток, -нА/см ²	
	Ca ²⁺ -ИСЭ	Cd ²⁺ -ИСЭ
-12	290 ± 40	-
-11	210 ± 30	-
-10	150 ± 15	275 ± 35
-9	100 ± 10	210 ± 30
-8	65 ± 7	145 ± 20
-7	40 ± 5	85 ± 15
-6	17 ± 2	13 ± 9

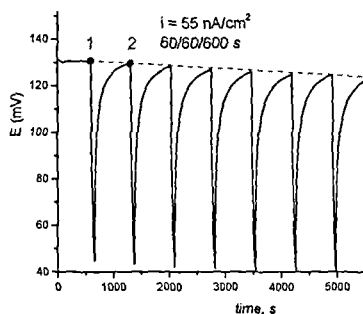


Рис. 15. Эффект накопления остаточной поляризации в результате многократного пропускания тока.

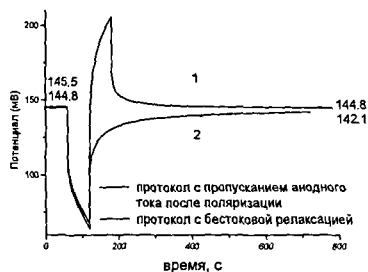


Рис. 16. Принудительная релаксация путем пропускания анодного тока

$$E_A = E_{DL} + \lambda i_{A,opt} \quad (12)$$

Величина λ постоянна, так как локальная концентрация в примембранном слое определяется выходом ионов аналита из мембраны и не зависит от объемной концентрации разбавленного образца. Для неизвестного нам потенциала E_X можно записать:

$$E_X = E_{DL} + \lambda i_{X,opt} \quad (13)$$

В свою очередь, для оптимальных плотностей токов, согласно (7), запишем:

$$\begin{aligned} i_{A,opt} &= \beta(\lg a_A - \lg a_{DL}) \\ i_{X,opt} &= \beta(\lg a_X - \lg a_{DL}) \end{aligned} \quad (14)$$

Таким образом, потенциалы E_A и E_X связаны соотношением:

$$E_A = E_X + \lambda\beta(\lg a_A - \lg a_X) \quad (15)$$

Для определения a_X с применением соотношения (15) выберем другую произвольную точку (B на Рис. 17), для которой также можно записать уравнение, аналогичное Ур-ю (15):

$$E_B = E_X + \lambda\beta(\lg a_B - \lg a_X) \quad (16)$$

Точка пересечения прямой AB с продолжением нернстовской калибровочной прямой дает точку X с координатами a_X и E_X (Рис. 17). На практике важно, чтобы искомая величина a_X оказалась в пределах от a_A до a_B . Необходимо также, рассчитав величину a_X по точке пересечения прямых, экспериментально убедиться в правильности этой оценки. Для этого ИСЭ следует поляризовать током плотности $i_{X,opt}$, рассчитанным по формуле (7), пользуясь сделанной

оценкой a_X , и проверить соответствие ожидаемого и измеренного потенциалов. На Рис. 18 приведен пример оценки содержания кадмия в $3 \cdot 10^{-8}$ М образце $CdCl_2$. Для получения точек A и B ИСЭ поляризовали токами плотностей, оптимальных для растворов $1 \cdot 10^{-8}$ М и $1 \cdot 10^{-7}$ М $CdCl_2$. Полученный результат соответствует $\lg a_{Cd} = -7.7$, в то время как заданное значение $\lg a_{Cd} = -7.6$. Усредненные результаты нескольких аналитических процедур для нескольких образцов приведены в Таблице 3.

Таблица 3. Результаты определения Ca^{2+} и Cd^{2+} в искусственно приготовленных разбавленных образцах. Правильность задания состава образцов контролировалась при помощи масс-спектропии с индукционно связанной плазмой. Все образцы содержали фон 0.001 М КСl.

катион	заданная активность катиона ($\lg a$)	измеренная активность катиона ($\lg a$)
Ca^{2+}	-7.6	-7.6 ± 0.07
	-9.1	-9.0 ± 0.13
Cd^{2+}	-7.6	-7.7 ± 0.08
	-8.3	-8.4 ± 0.13
	-9.1	-9.1 ± 0.08

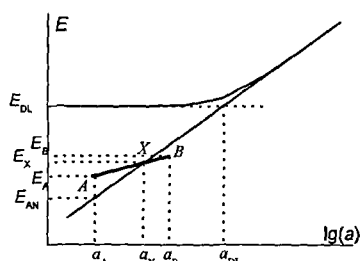


Рис. 17. Схема анализа разбавленного раствора с неизвестной активностью a_X .

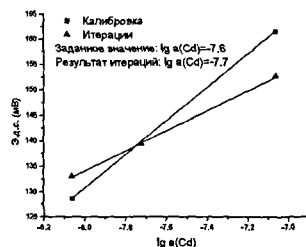


Рис. 18. Пример анализа искусственного образца раствора $CdCl_2$.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Исследованы новые возможности, которые открывает искусственно созданное нестационарное состояние гальванических элементов, включающих ионоселективные мембраны.
2. Нестационарность, обусловленная искусственно созданным неравномерным распределением ионной добавки (кообменника) в мембране, позволяет изучать ассоциацию ионов с заряженным ионофором или ионообменником. Для реализации этой возможности разработана новая модификация метода составных мембран, с помощью которой оценены константы ассоциации тетра(*n*-Cl-фенил)боратного аниона с катионами K^+ , Na^+ , NH_4^+ и Cs^+ в мембранах, пластифицированных бис(бутилпентил)адипинатом (для ионов K^+ также *o*-нитрофенилоктиловым эфиром). Тем же методом получена оценка константы ассоциации бис[4-(1,1,3,3 тетраметилбутил)фенил] фосфат-аниона с катионом кальция по второй ступени. Эта же величина оценена при помощи хронопотенциометрического метода, полученные данные находятся в удовлетворительном соответствии.
3. Нестационарность, обусловленная гальваностатической поляризацией электрода, дает возможность продления его функции в область сильно разбавленных растворов – до 10^{-9} - 10^{-10} М. Изученные системы проявляют омическое поведение в широких пределах по плотности поляризующего тока. При этом, согласно результатам спектроскопии электрохимического импеданса, не нарушается электрохимическое равновесие, по крайней мере, в заметной для наших измерений степени. Плотность тока, который обеспечивает линейную электродную функцию с нернстовским угловым коэффициентом, линейно зависит от логарифма концентрации аналита. Полученные закономерности позволили разработать алгоритмы калибровки ИСЭ и анализа образцов, содержащих ионы Ca^{2+} или Cd^{2+} в концентрациях на уровне 10^{-7} - 10^{-9} М. Измеренные значения концентраций удовлетворительно согласуются с заданными.

Публикации по теме диссертационной работы в журналах из Перечня ВАК

1. *М. А. Peshkova, A. I. Korobeynikov, K. N. Mikhelson* Estimation of ion-site association constants in ion-selective electrode membranes by modified segmented sandwich membrane method // *Electrochimica Acta*. 2008. Vol. 53. P. 5819–5826.
2. *М. А. Peshkova, T. Sokalski, K. N. Mikhelson, A. Lewenstam* Obtaining Nernstian response of Ca^{2+} -selective electrode in a broad concentration range by tuned galvanostatic polarization // *Anal. Chem*. 2008. Vol. 80. P. 9181-9187.
3. *М. А. Пешкова, Т. Сокальски, К. Н. Михельсон, А. Левенстам* Резкое улучшение нижнего предела функционирования ионоселективных электродов путем оптимизированной гальваностатической поляризации // *Вестник СПбГУ (4)*. 2010. №1. С. 106-118.

Тезисы докладов конференций по теме диссертационной работы

4. К. Н. Михельсон, А. Л. Грекович, М. А. Пешкова, О. А. Иванова Ионная ассоциация в ионоселективных мембранах: вклад в селективность и возможности изучения // III научная сессия УНЦХ СПбГУ. Санкт-Петербург. 2004. С. 129.
5. М. А. Пешкова Новый потенциометрический метод исследования ассоциации электролитов в органических средах // Всеросс. Менделеевская школа-конференция. Волгоград. 2005. С. 9.
6. M. Peshkova, K. Mikhelson Novel potentiometric method of measurement of ion-site association constants in Ion-selective electrode membranes // International Conference on Electrochemical Sensors «Matrafured 05». Matrafured, Hungary. 2005. P. 63.
7. M. Peshkova, K. Mikhelson Estimation of ion-site association constants in Ion-selective electrode membranes by modified segmented sandwich membrane method // Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy «Pitcon 2007». Chicago, USA. 2007. P. 81.
8. М. Пешкова, Т. Сокальский К. Михельсон, А. Левенстам Гальваностатическая поляризация ионоселективных электродов – способ расширения пределов их функционирования до суб-наномолярных концентраций // VII Всероссийская конференция по электрохимическим методам анализа, с международным участием, «ЭМА 2008». Уфа. 2008. С. 89.
9. M. A. Peshkova, T. Sokalski, K. N. Mikhelson, A. Lewenstam Obtaining Linear Nernstian Response in Diluted Solutions by Tuned Galvanostatic Polarization // International Conference on Electrochemical Sensors «Matrafured 08». Dobogoko, Hungary. 2008. P. 35.
10. M. A. Peshkova, T. Sokalski, K. N. Mikhelson, A. Lewenstam Algorithm for Optimization of the Polarizing Current Density for Nernstian Response of Ca^{2+} -selective Electrode in a Broad Concentration Range // International Conference on Electrochemical Sensors «Matrafured 08». Dobogoko, Hungary. 2008. P. 78.
11. M. A. Peshkova, T. Sokalski, K. N. Mikhelson, A. Lewenstam Measurements With Ionophore-Based Ion-Selective Electrodes Under non-Zero Current Conditions // Международная конференция «Основные тенденции в химии в начале XXI века». Санкт-Петербург. 2009. С. 88.
12. M. A. Peshkova, J. Bobacka, K. N. Mikhelson, A. Lewenstam Measurements With Galvanostatically Polarized Cd^{2+} -Selective Electrodes In Diluted Solutions // Международная конференция «Основные тенденции в химии в начале XXI века». Санкт-Петербург. 2009. С. 292.

Другие печатные работы

13. М. А. Пешкова, К. Н. Михельсон Ионоселективные электроды в режиме гальваностатической поляризации // принята к печати. Электрохимия. 2010. Том 46. Вып. 11. С. 1331-1337.
14. M. A. Peshkova, N. V. Timofeeva, A. L. Grekovich, S. K. Korneev, K. N. Mikhelson Novel Ionophores for Barium-selective Electrodes: synthesis and analytical characterization // принята к печати. Electroanalysis. 2010. Vol. 22.
15. M. A. Peshkova, Pankaj Ahuja, Sumitha Nair, Miklós Gratzl Optode Microarray for *in vitro* Diagnostics in Microliter Drops of Serum and Whole Blood // Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy «Pitcon 2010». Orlando, USA. 2010.

Подписано к печати 30.09.2010.

Формат бумаги $60 \times 84 \frac{1}{16}$. Бумага офсетная.

Печать цифровая. Усл. печ. л. 1,00. Тираж 100 экз. Заказ 4929.

Отпечатано в отделе оперативной полиграфии Химического факультета СПбГУ.
198504, Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр. 26