

Ионоселективные мембраны в нестационарном состоянии: новые возможности изучения и применения

Михельсон К.Н., Пешкова М.А.

Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург

konst@km3241.spb.edu

Измерения э.д.с. гальванических ячеек, содержащих ионоселективные электроды (ИСЭ) обычно проводят в условиях нулевого тока и достаточных объемов обоих растворов. Этим обеспечивается установление стационарного состояния по системе в целом, причем межфазные границы между мембраной и растворами находятся в состоянии электрохимического равновесия. Исследования механизма функционирования электродов, по большей части, также проводят в условиях стационарного состояния. Однако известны примеры возможностей, которые открывает искусственно созданная нестационарность. Это, прежде всего – исследования комплексообразования ионов с нейтральными ионофорами методом потенциометрии составных мембран, в которых искусственно создан градиент концентрации ионофора, а также хронопотенциометрические исследования переноса ионов через границу раздела фаз и в объеме мембран.

В настоящей работе искусственно созданная нестационарность в системе мембрана – водные растворы электролитов является основным состоянием системы, при котором проводятся как исследования механизма функционирования электродов, так и их аналитическое применение. Методом составных мембран в его уже известном варианте исследовано взаимодействие новых барий-селективных нейтральных ионофоров с двух- и однозарядными катионами. Получены сведения о составе комплексов ионов с ионофорами и их константы устойчивости. В рамках мультисортного приближения [1] смоделирован, проанализирован и экспериментально опробован новый вариант метода составных мембран, который дает информацию о ион-ионных взаимодействиях в мембранах [2]. Метод хронопотенциометрии ионоселективных мембран использован для аналитического применения электродов. На примере катионов кальция и кадмия продемонстрирована возможность продления линейной Нернстовской функции электродов до концентраций аналитов порядка 10^{-10} М. Для этого стационарный профиль распределения аналитов, обусловленный их спонтанными трансмембранными потоками, модифицируется путем гальваностатической поляризации электрода током, плотность которого оптимизирована для данной концентрации аналита в растворе. Разработаны алгоритмы поиска оптимальных плотностей токов и проведения анализа растворов [3, 4].

1. Mikhelson K.N. // Encyclopedia of Sensors, American Scientific Publishers, Eds. Craig A. Grimes, Elizabeth C. Dickey, and Michael V. Pishko, 2006. V. 6. P. 335.

2. Peshkova M.A., Korobeynikov A.I., Mikhelson K.N.// Electrochimica Acta, 2008. V. 53. № 19. P. 5819.

3. Peshkova M.A., Sokalski T., Mikhelson K.N., Lewenstam A., // Anal. Chem. 2008. V. 80. № 23. P. 9181.

4. Пешкова М.А., Сокальски Т., Михельсон К.Н., Левенстам А.// Вестн. С.-Петербург. ун-та. Сер. 4. 2010. Вып. 1. С. 106.