

УДК 543.554.6+544.632.4

Мембранный потенциал твёрдоконтактного ионоселективного электрода (теория и численное моделирование)

© 2016. Г. Я. Кантор^{1,2}, к.т.н., н.с., Р. В. Селезнев², асс. каф. химии,
Е. В. Кантор², к.ф.-м.н., доцент,

¹Институт биологии Коми научного центра Уральского отделения РАН,
167982, Россия, Республика Коми, г. Сыктывкар, ул. Коммунистическая, д. 28,

²Вятский государственный университет,
610000, г. Киров, ул. Московская, д. 36,

e-mail: grigory_kantor@mail.ru, romanselezenev@gmail.com

Зависимость мембранного потенциала потенциометрического сенсора (ионоселективного электрода) от концентрации иона в растворе без мешающих ионов обычно описывается уравнением Нернста. В данной работе предлагается альтернативное описание механизма формирования потенциала твёрдоконтактного ионоселективного электрода на основе распределения Больцмана и точного аналитического решения уравнения самосогласованного электрического поля.

На основе предложенной модели возможен расчёт кинетики установления равновесного электродного потенциала при изменении концентрации потенциалопределяющего иона. Следующее из уравнения Нернста – Планка интегро-дифференциальное уравнение может быть решено методами численного интегрирования. Полученная расчётная зависимость электродного потенциала от времени хорошо согласуется с результатами, полученными в эксперименте.

Таким образом, зависимость электродного потенциала твёрдоконтактного ионоселективного электрода от концентрации потенциалопределяющего иона может быть описана уравнением, отличным от уравнения Нернста, но асимптотически приближающимся к нему по мере роста концентрации. Результаты расчёта кинетики электродного потенциала при изменении концентрации определяемого иона по предлагаемой модели хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Ключевые слова: ионоселективный электрод, мембранный потенциал, самосогласованное электрическое поле.

The membrane potential of solid-state ion-selective electrode (theory and numerical simulation)

G. Ya. Kantor^{1,2}, R. V. Selezenev², E. V. Kantor²,

¹Institute of Biology

of the Komi Science Centre of the Ural Division RAS,

28 Kommunisticheskaya st., Syktyvkar, Komi Republic, Russia, 167982,

²Vyatka State University,

36 Moskovskaya st., Kirov, Russia, 610000,

e-mail: grigory_kantor@mail.ru, romanselezenev@gmail.com

The dependence of membrane potential of potentiometric sensor (ion-selective electrode) on the ion concentration in solution without interfering ions is usually described by the Nernst equation. Our paper offers an alternative approach to theoretical model of the ion-selective membrane based on the hypothesis that electrical potential difference between the surfaces of the membrane is formed only due to diffusion of the charged particles into the body of partially permeable membrane.

The ions penetrating into the membrane create an electric field that prevents the further diffusion. The field strength increases, until it has an equilibrium distribution of the potential in which the diffusion stops. In a state of equilibrium distribution of the charge density in the force field is described by the Boltzmann distribution equation. Potential distribution, in turn, is determined by the distribution of the charge density. It follows that in the equilibrium state the self-consistent electric field is formed with intensity described by a differential equation of order 2 having the exact analytical solution: $\varphi = \varphi_0 - 2 \frac{RT}{ZF} \cdot \ln \cos \frac{ZFhC_1}{2RT}$ (R is the gas constant, T is the absolute temperature, Z is the charge number of ion, F is the Faraday number, h is the thickness of membrane, C_1 is the smallest positive root of the equation

$$\frac{C_1^2}{\cos^2 \frac{ZFhC_1}{2RT}} = \frac{2RT}{\varepsilon\varepsilon_0} \cdot \alpha M, \quad \varepsilon_0 \text{ is the electric constant, } \varepsilon \text{ is the dielectric permittivity of membrane material, } \alpha \text{ is an}$$

interphase distribution coefficient, M is molar concentration of the ion in mol/m³ units, Φ_0 is an additive constant equal to sum of reference electrode potential and all contact potentials in measuring circuit).

On the basis of this theoretical model the kinetics of the electrode potential equilibrium when the concentration of the potential-determining ion changes may be calculated. The integral-differential equation which follows from the equation of Nernst – Planck may be solved by numerical integration. The resulting time dependence of the calculated electrode potential is in good agreement with the results obtained in the experiment.

Thus, the dependence of the electrode potential of solid-state ion-selective electrode on the ion concentration may be described by the equation different from the Nernst equation, but asymptotically approaching it at the growth of concentration. Calculation with the proposed model of the kinetics of the electrode potential when changing the ion concentration is in good agreement with the experimental data.

Keywords: ion-selective electrode, membrane potential, self-consistent electric field.

Потенциометрический метод измерения концентрации ионов при всех его известных недостатках обладает существенным преимуществом перед альтернативными методами – предельной простотой аппаратной реализации. Это позволяет создавать недорогие малогабаритные аналитические приборы, пригодные для работы в полевых условиях, что особенно важно при проведении экологических исследований.

В теории потенциометрии ионоселективный электрод традиционно считается гальваническим полуэлементом, в совокупности с электродом сравнения образующим гальванический элемент, ЭДС которого равна разности электродных потенциалов, описываемых уравнением Нернста [1, 2]:

$$E = E^0 + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}},$$

где E – потенциал электрода, E^0 – стандартный потенциал, R – газовая постоянная, T – абсолютная температура, F – число Фарадея, Z – зарядовое число потенциалопределяющего иона, a_{ox} и a_{red} – активности окисленной и восстановленной форм соответственно.

Существуют различные конструкции ионоселективных электродов, в которых в качестве материала чувствительной мембраны используются кристаллическое вещество, стекло или полимерная плёнка с растворённым в её материале ионофором – веществом, проницаемым для ионов определённого типа. Электрод может иметь внутреннюю полость, заполненную электролитом определённого состава с погружённым в него электродом сравнения, или не иметь внутреннего электролита. Наиболее распространённые на практике серийные ионоселективные электроды являются твердоконтактными, в которых электрический контакт провода, предназна-

ченного для подключения к измерительному прибору, с внутренней поверхностью мембраны обеспечивается твёрдым токопроводящим полимером.

Если для стеклянных, кристаллических и мембранных электродов с внутренним электролитом имеются достаточно подробные теоретические описания, то твердоконтактные электроды в специальной литературе, как правило, вообще не рассматриваются, что явно говорит об отсутствии адекватных теоретических моделей их функционирования.

В данной статье предложена простая модель формирования мембранного потенциала твердоконтактного ионоселективного электрода, основанная на общеизвестных уравнениях классической электродинамики и статистической физики, хорошо описывающая всю совокупность эмпирических данных, относящихся к функционированию таких электродов.

Теория

Классическое уравнение Нернста с высокой точностью описывает поведение твердоконтактных ионоселективных электродов в довольно широких пределах изменения концентрации определяемых ионов, однако имеет и известные ограничения – в частности, при концентрациях ниже 10⁻⁵ моль/л реальные электродные характеристики обычно значительно отклоняются от нернстовских. В предлагаемой нами теоретической модели разность электрических потенциалов между поверхностями мембраны образуется в толще мембраны за счёт установления самосогласованного распределения электрического поля и объёмной плотности заряда ионов, для которых мембрана частично проницаема.

Статика. Проникающие в мембрану ионы создают электрическое поле, тормозящее

диффузионный процесс. Напряжённость поля возрастает до тех пор, пока не сформируется равновесное распределение потенциала, при котором диффузия полностью останавливается. В состоянии равновесия распределение плотности заряда в силовом поле описывается распределением Больцмана, которое в одномерном случае имеет вид:

$$\rho(x) = \rho_0 \cdot e^{-\frac{U(x)-U_0}{kT}},$$

где ρ – объёмная плотность заряда ионов; x – координата вдоль оси, перпендикулярной плоскости мембраны; U – потенциальная энергия иона в силовом поле; ρ_0 – плотность заряда в точке, где $U=U_0$; k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура.

Для определённости начало координат поместим на внешнюю поверхность мембраны (контактирующую с электролитом), положительное направление оси примем в сторону толщи мембраны. Электрический потенциал на внешней поверхности мембраны положим равным нулю. Тогда равновесное состояние мембраны (установившееся в течение некоторого времени после погружения электрода в раствор электролита) может быть описано следующей системой уравнений (1) – (3):

$$\rho(x) = \rho_0 \cdot \exp\left(-\frac{Ze \cdot \varphi(x)}{kT}\right), \quad (1)$$

где ρ_0 – объёмная плотность заряда иона на границе раздела мембраны с электролитом со стороны мембраны (она пропорциональна концентрации иона в растворе, но значительно меньше по величине), Z – зарядовое число иона, e – элементарный электрический заряд, φ – электрический потенциал в толще мембраны.

$$E(x) = -\frac{d\varphi}{dx}, \quad (2)$$

где E – проекция вектора напряжённости электрического поля на ось координат.

$$\frac{dE}{dx} = \frac{\rho(x)}{\varepsilon\varepsilon_0}, \quad (3)$$

где ε_0 – электрическая постоянная, ε – диэлектрическая проницаемость материала мембраны. Это одномерная запись уравнения Максвелла $\operatorname{div} \vec{E} = \frac{\rho}{\varepsilon\varepsilon_0}$ с учётом того, что $E_x = E$, $E_y = E_z = 0$.

Система уравнений (1) – (3) сводится к одному нелинейному дифференциальному уравнению второго порядка относительно $E = E(x)$

$$\frac{d^2 E}{dx^2} = \frac{Ze}{kT} \cdot E \cdot \frac{dE}{dx}, \quad (4)$$

имеющему общее решение

$$\frac{2u}{C_1} \operatorname{arctg} \frac{E}{C_1} = C_2 + x \quad [3], \text{ или}$$

$$E(x) = C_1 \cdot \operatorname{tg} \frac{(x+C_2) \cdot C_1}{2u}, \quad (5)$$

где C_1 и C_2 – произвольные константы, $u = \frac{kT}{Ze} = 25,68$ мВ для однозарядного катиона при $T = 298$ К.

Для нахождения частного решения уравнения (4) значения констант C_1 и C_2 в выражении (5) можно установить исходя из граничных условий в соответствии со следующими предположениями.

1) Плотность заряда иона на поверхности раздела фаз со стороны мембраны пропорциональна концентрации иона в растворе:

$$\rho(0) = \rho_0 = \alpha ZeMN_A, \quad (6)$$

где M – молярная концентрация иона в растворе электролита (при расчёте в системе СИ измеряется в моль/м³), N_A – число Авогадро, α – безразмерный коэффициент межфазного распределения, равный отношению концентраций иона по разные стороны поверхности мембраны (значение α определяется экспериментально для конкретного экземпляра электрода).

2) Напряжённость электрического поля на внутренней поверхности мембраны (т. е. на границе раздела мембраны и полимерного твёрдого контакта) равна нулю:

$$E(h) = 0, \quad (7)$$

где h – толщина мембраны. Это следует из непрерывности напряжённости электрического поля в пространстве и равенства её нулю в проводнике при отсутствии тока.

Из условия (7) сразу следует $C_2 = -h$, а из (3) и (6) – трансцендентное уравнение относительно параметра C_1 , имеющего размерность напряжённости электрического поля:

$$\frac{\rho_0}{\varepsilon\varepsilon_0} = \frac{C_1^2}{2u \cdot \cos^2 \frac{C_1 \cdot h}{2u}}. \quad (8)$$

Уравнение (8) не имеет аналитического решения и для нахождения C_1 при известном ρ_0 требует использования какого-либо чис-

ленного метода. Из бесконечного множества корней уравнения (8) искомым является наименьший положительный.

Интегрирование выражения (5) даёт зависимость потенциала от координаты

$$\varphi(x) = 2u \cdot \ln \frac{\cos \frac{(x-h) \cdot C_1}{2u}}{\cos \frac{h \cdot C_1}{2u}},$$

значение которого при $x = h$ является искомым величиной мембранного потенциала:

$$\varphi(h) = -2u \cdot \ln \cos \frac{h \cdot C_1}{2u}. \quad (9)$$

Рассчитанное по уравнению (9) значение мембранного потенциала отличается от измеряемого экспериментально на величину φ_0 , которая является суммой электродного потенциала электрода сравнения и контактных напряжений на границах раздела разнородных материалов, составляющих измерительную электрическую цепь. Теоретическая оценка величины φ_0 пока не представляется возможной, этот параметр может быть измерен путём сравнения расчётных и экспериментальных данных.

Таким образом, окончательное выражение для мембранного потенциала твёрдоконтактного ионоселективного электрода имеет вид:

$$\varphi = \varphi_0 - 2 \frac{RT}{ZF} \cdot \ln \cos \frac{ZFhC_1}{2RT}, \quad (10)$$

где C_1 является наименьшим положительным корнем уравнения

$$\frac{C_1^2}{\cos^2 \frac{ZFhC_1}{2RT}} = \frac{2RT}{\varepsilon\varepsilon_0} \cdot \alpha M. \quad (11)$$

Уравнение (10) внешне значительно отличается от уравнения Нернста, однако при достаточно высоких концентрациях иона зависимость мембранного потенциала от логарифма концентрации весьма близка к линейной с тем же коэффициентом наклона электродной характеристики $\frac{kT}{Ze} = \frac{RT}{ZF}$, что

и в уравнении Нернста. На рисунке 1 показано семейство характеристик ионоселективных мембран различной толщины, рассчитанных в соответствии с выражением (9) при $\alpha = 10^{-7}$. Важным достоинством этого уравнения является естественное объяснение потери чувствительности электрода (т. е. значительное отклонение характеристики от нернстовской) при снижении концентрации иона ниже 10^{-5} моль/л.

Другим экспериментально проверяемым следствием уравнения (9) является зависимость электродного потенциала от толщины мембраны (рис. 2). Эта зависимость также имеет квазилогарифмический характер, однако предельный коэффициент крутизны при этом ровно вдвое больше нернстовского – при увеличении толщины мембраны в e раз при фиксированной концентрации однозаряд-

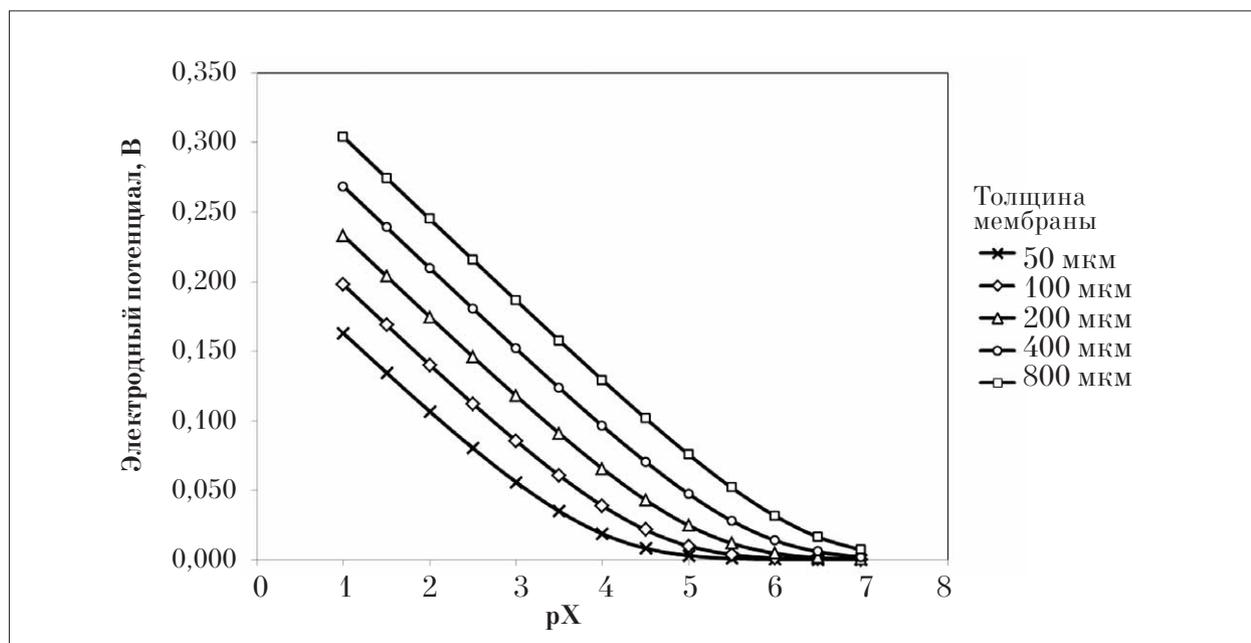


Рис. 1. Зависимость электродного потенциала от концентрации однозарядного катиона при различной толщине ионоселективной мембраны

ного иона (здесь e – основание натурального логарифма) потенциал увеличивается на

$$\frac{2RT}{F} = 51,36 \text{ мВ.}$$

Кинетика. При нарушении электростатического равновесия в толще мембраны (например, при изменении концентрации электролита) возникает диффузионный ионный ток, плотность которого описывается уравнением Нернста – Планка:

$$J(x) = -D \left(\frac{d\rho}{dx} - \frac{Ze}{kT} \rho E \right), \quad (12)$$

где J – плотность тока, D – коэффициент диффузии.

Уравнение (12) справедливо для стационарного распределения плотности заряда, когда плотность тока не зависит от времени. В общем случае, учитывая соотношение

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = - \frac{\partial J}{\partial x}, \quad (13)$$

получим дифференциальное уравнение в частных производных:

$$\frac{\partial \rho(x,t)}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} - \frac{Ze}{kT} \frac{\partial}{\partial x} (\rho E) \right), \text{ или}$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D \left[\frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} - \frac{Ze}{kT} \left(E \frac{\partial \rho}{\partial x} + \frac{1}{\epsilon \epsilon_0} \rho^2 \right) \right]. \quad (14)$$

Относительно $\rho(x, t)$ (14) является интегро-дифференциальным уравнением, не имеющим решения, выражающегося в аналитическом виде. Сравнение численного решения этого уравнения с результатами прямого измерения мембранного потенциала $\varphi(h, t)$ позволяет экспериментально определить значение коэффициента диффузии D .

Эксперимент

На рисунке 3 представлено сравнение результатов численного интегрирования уравнения (14) с данными измерения ЭДС электродной системы после скачкообразного изменения концентрации нитрата аммония в электрохимической ячейке от 194,2 мг/дм³ (рХ=1,97) до 336,7 мг/л (рХ=1,73). Наилучшее соответствие результатов расчёта экспериментальным данным достигается при $D = 2 \cdot 10^{-13}$ м²/с, $\varphi_0 = 157$ мВ.

Измерения проводились цифровым иономером «Эксперт-001» с ионоселективным электродом «ЭЛИС-121 NH₄» и хлорсеребряным электродом сравнения «ЭВЛ-1М4». Использовалась ячейка с рабочим объёмом электролита 1 см³, специальная конструкция которой [4, 5] обеспечивает предотвращение попадания хлорида калия, вытекающего из электрода сравнения, на мембрану ионоселективного электрода. Быстрая смена электролита в ячейке производилась без вынимания электрода из раствора прокачкой 5 см³ раствора из шприца объёмом 20 см³. Ре-

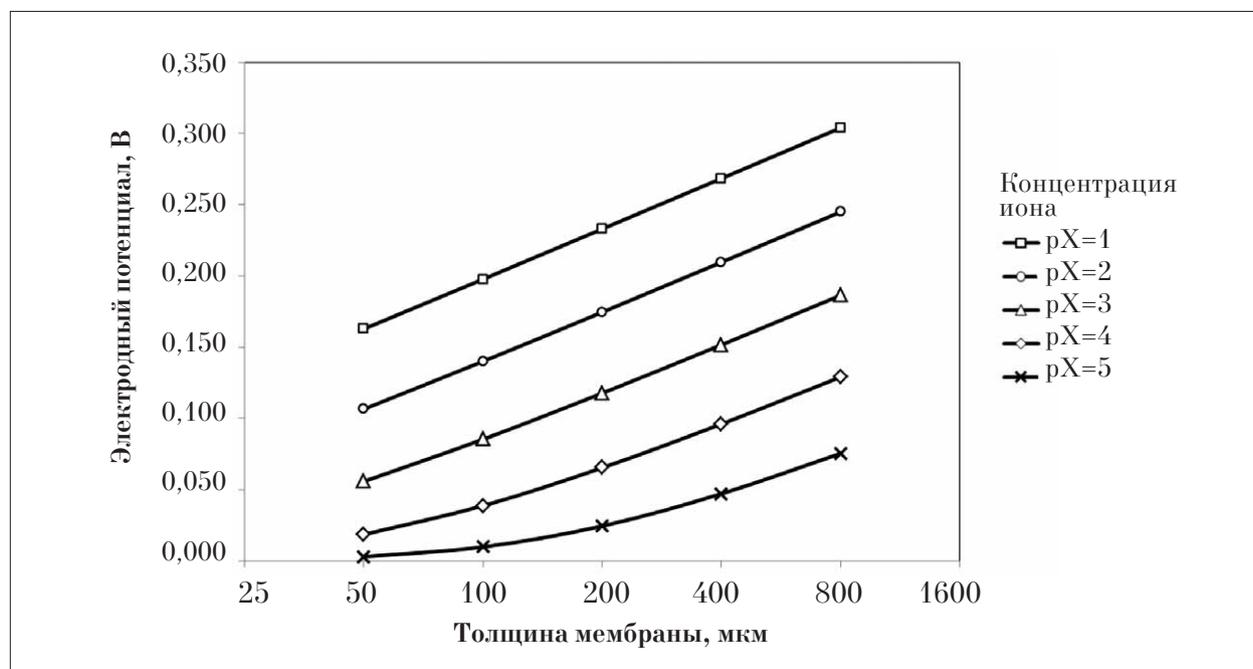


Рис. 2. Зависимость электродного потенциала от толщины мембраны при различной концентрации однозарядного катиона

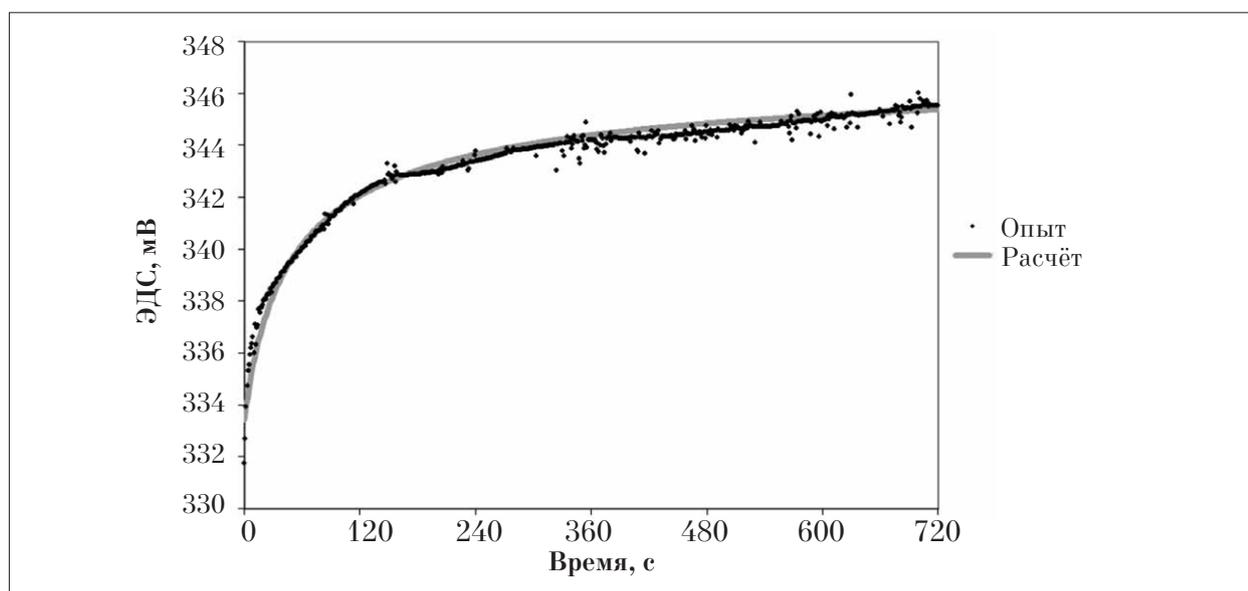


Рис. 3. Сравнение расчётной кинетической кривой электродного потенциала с данными эксперимента при скачкообразном изменении концентрации аммоний-иона от 194,2 мг/дм³ до 336,7 мг/дм³

гистрация ЭДС осуществлялась компьютером при помощи программы, входящей в комплект иономера, с периодом 1 с.

Интегрирование уравнения (14) по времени выполнялось методом Эйлера с шагом 0,1 с, по координате – методом Рунге – Кутты с шагом 1 мкм.

Удовлетворительное согласие результатов расчёта с экспериментальными данными подтверждает выдвинутую в данной работе гипотезу о механизме формирования мембранного потенциала в твёрдоконтактных ионоселективных электродах самосогласованным электрическим полем.

Выводы

1. Зависимость электродного потенциала твёрдоконтактного ионоселективного электрода от концентрации потенциалопределяющего иона может быть описана уравнением, отличным от уравнения Нернста, но асимптотически приближающимся к нему по мере роста концентрации.

2. Распределение объёмной плотности электрического заряда и потенциала в толще ионоселективной мембраны определяется самосогласованным электрическим полем, напряжённость которого описывается нелинейным дифференциальным уравнением 2-го порядка, имеющим точное аналитическое решение.

3. Теоретическая модель ионоселективной мембраны твёрдоконтактного потенциометрического электрода предсказывает квазилогарифмическую зависимость электродного потенциала от толщины мембраны, которая может быть проверена экспериментально.

Литература

1. Морф В. Принципы работы ионоселективных электродов и мембранный транспорт. Пер. с англ. под ред. О.М. Петрухина. М.: Мир, 1985. 281 с.
2. Камман К. Работа с ионоселективными электродами. Пер. с нем. под ред. О. М. Петрухина. М.: Мир, 1980. 283 с.
3. Зайцев В.Ф., Полянин А.Д. Справочник по обыкновенным дифференциальным уравнениям. М.: Физматлит, 2001. 576 с.
4. Селезнев Р.В., Кантор Г.Я., Рогозин И.В. Прибор для автоматического потенциометрического анализа воды. Конструкция, принцип работы и программно-методическое обеспечение // Теоретическая и прикладная экология. 2015. № 2. С. 94–98.
5. Селезнев Р.В., Кантор Г.Я. Новый методический подход в потенциометрическом анализе природной воды // Бутлеровские сообщения. 2014. № 9. С. 113–116.

References

1. Morf V. Principles of ion-selective electrodes and membrane transport. Per. s angl. pod red. O.M. Petrukhina. M.: Mir, 1985. 281 p. (in Russian)
2. Kamman K. Working with ion-selective electrodes. Per. s nem. pod red. O. M. Petrukhina. M.: Mir, 1980. 283 p. (in Russian)
3. Zaytsev V.F., Polyanin A.D. Handbook of ordinary differential equations. M.: Fizmatlit, 2001. 576 p. (in Russian)
4. Selezenev R.V., Kantor G.Ya., Rogozin I.V. The device for the automatic potentiometer-metric analysis of water. Design, working principle, software and methodological support // Teoreticheskaya i prikladnaya ekologiya. 2015. № 2. P. 94–98. (in Russian)
5. Selezenev R.V., Kantor G.Ya. The new methodical approach in potentiometric analysis of natural water // Butlerovskie soobshcheniya. 2014. № 9. P. 113–116. (in Russian)