

# Estimation of ion-site association constants in ion-selective electrode membranes by modified segmented sandwich membrane method

**Maria A. Peshkova, Anton I. Korobeynikov, Konstantin N. Mikhelson**  
*St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia*  
*Electrochimica Acta 53 (2008) 5819–5826*

## Оценка констант ионной ассоциации в мембранах ионоселективных электродов модифицированным методом составных мембран

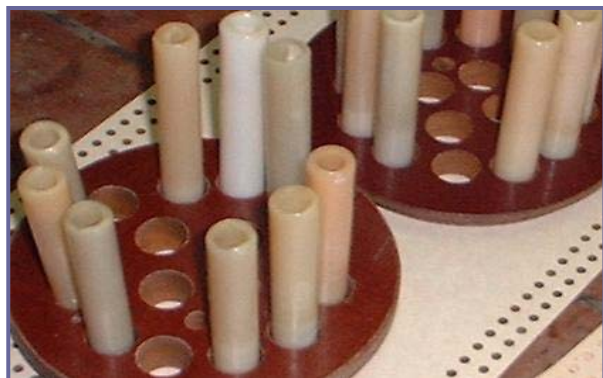
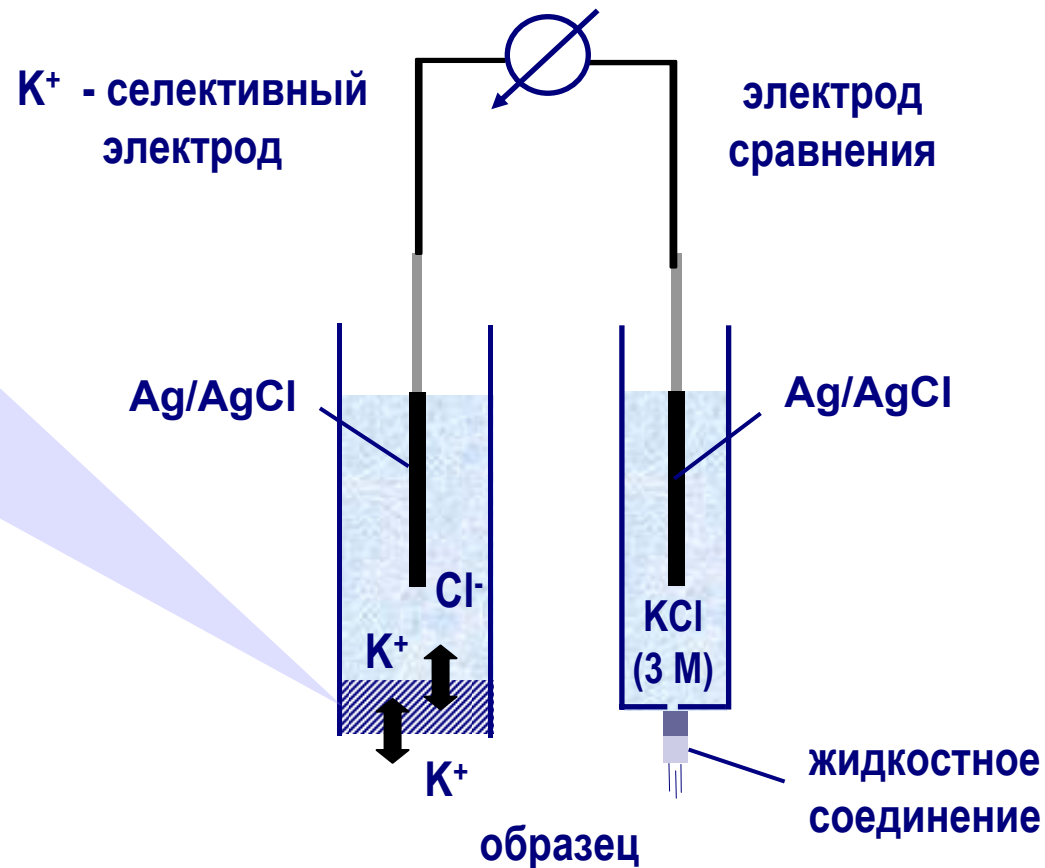
**Пешкова М. А., Коробейников А. И., Михельсон К. Н.**  
*Санкт-Петербургский Государственный Университет*



ионоселективная мембрана

- полимерная матрица (ПВХ)
- пластификатор
- электродноактивные компоненты (ионофоры):  
заряженные (R)  
незаряженные (L)
- ионные добавки, S (повышающие селективность и т. п.)

**Ионоселективный электрод в потенциометрических измерениях**



# Ионоселективные электроды

Медицина  
клинический  
анализ крови,  
плазмы, мочи,  
etc.

Биология  
изучение  
транспорта  
ионов через  
клеточные  
мембраны

Анализ  
пищевых  
продуктов  
«электронный  
нос»,  
«электронный  
язык»

Анализ  
состава  
почв,  
природных  
и сточных  
вод

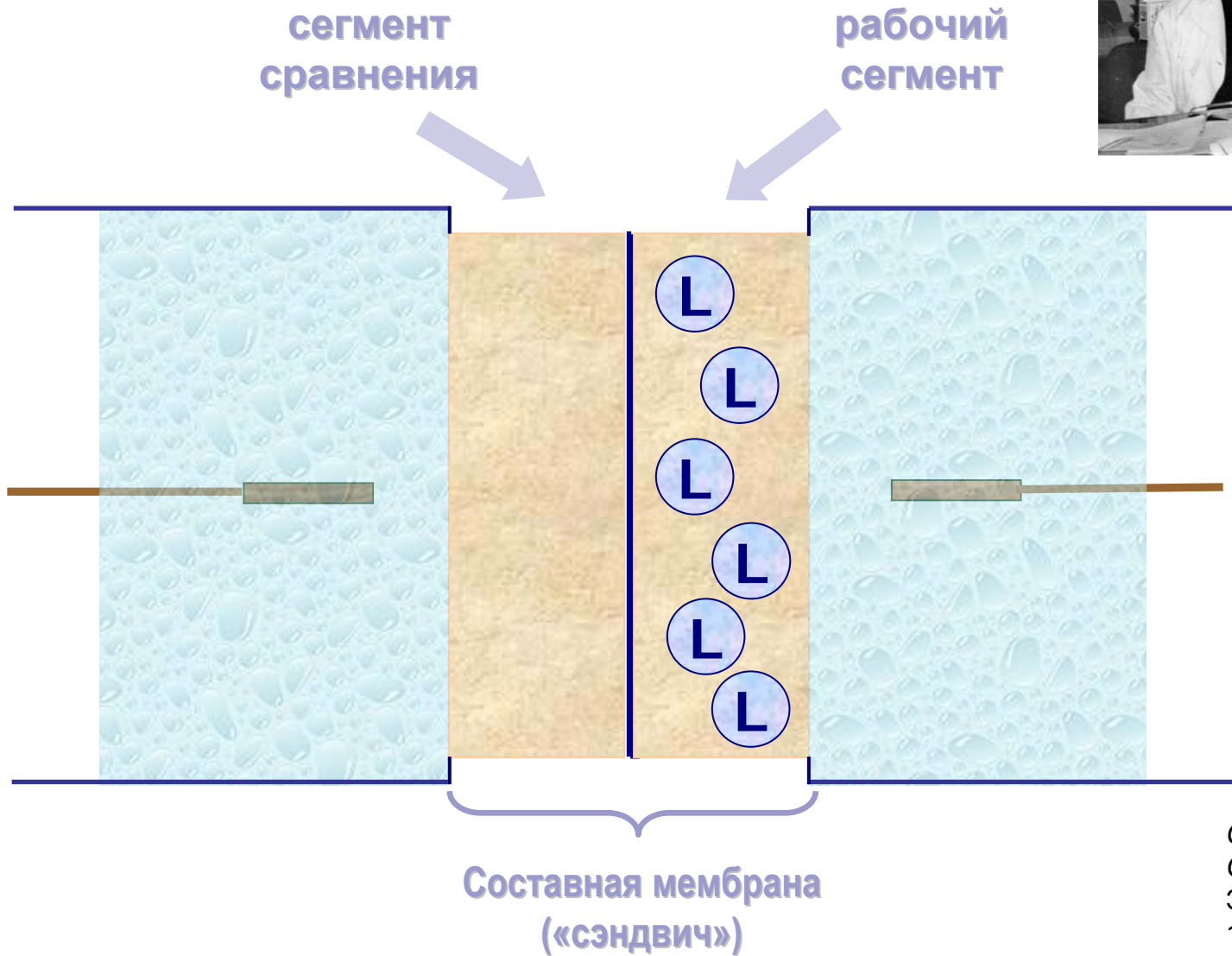
Технологический  
контроль на  
производстве

- Существуют ИСЭ для **60** аналитов ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$ , ....)
- ИСЭ откликаются на **активность** иона
- **Компактный, транспортабельный, недорогостоящий** инструмент
- **Миллиарды** измерений в год

# Мембрана ИСЭ, составленная из двух сегментов

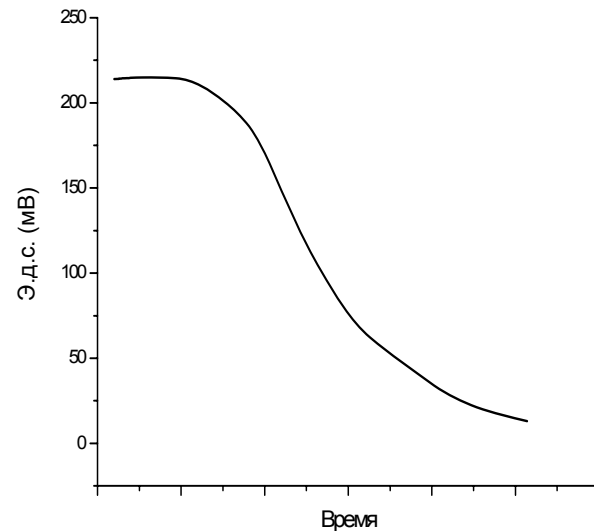
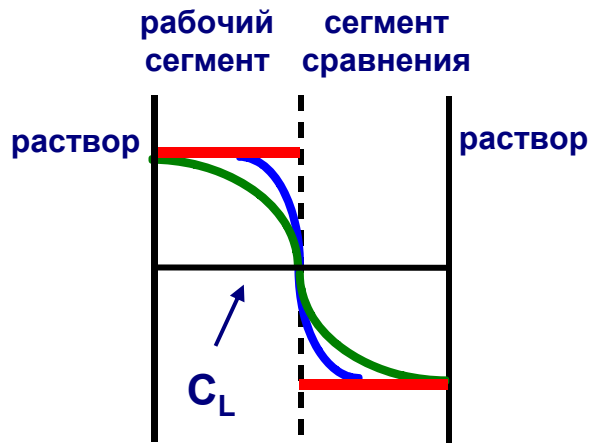
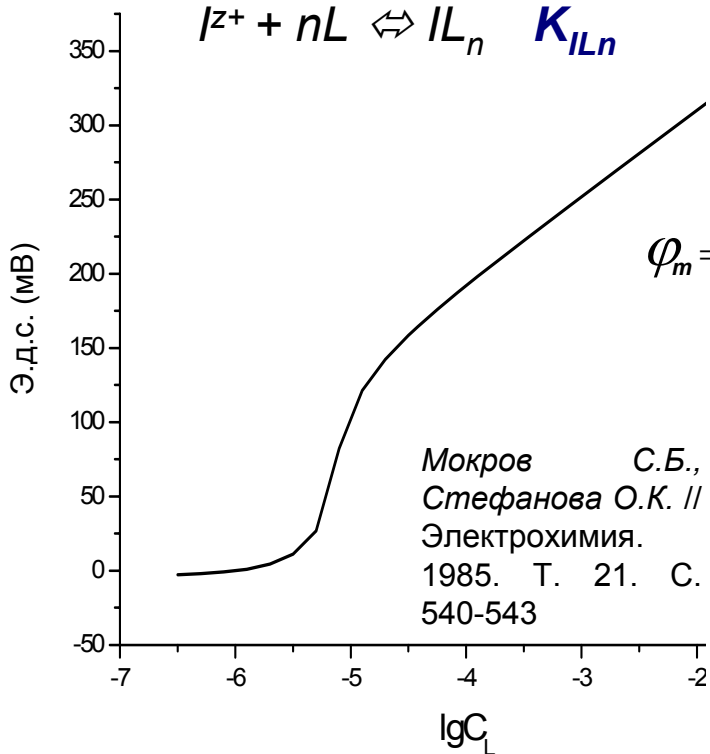
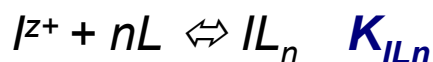
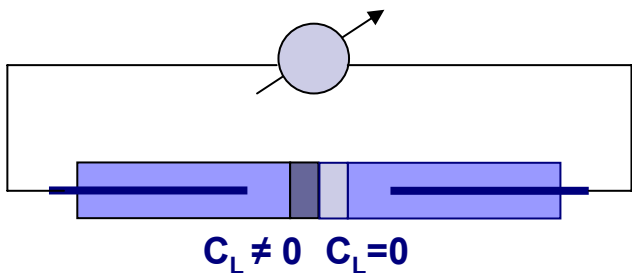


О.К. Стефанова  
1979 г.



Стефанова О.К.,  
Суглобова Е.Д. //  
Электрохимия 1979. Т.  
15. Вып. 12. С. 1822-1824

# Теория метода составных мембран: изучение комплексообразования ионов с нейтральными ионофорами.



$$\varphi_m = -\frac{RT}{F}(1-2\tau) \left[ \ln \frac{a_i^{in} + K_{ij}^{in} a_j^{in}}{a_i^{ex} + K_{ij}^{ex} a_j^{ex}} + \ln \frac{\sum_{m=0}^k (C_i^{in})^m K_{ilm}}{\sum_{m=0}^k (C_i^{ex})^m K_{ilm}} \right] - 2\frac{RT}{F} \tau \left[ \frac{a_i^{in}/C_i^{in} + a_j^{in}/C_j^{in}}{a_i^{ex}/C_i^{ex} + a_j^{ex}/C_j^{ex}} \right]^*$$

Для области линейного участка:

$$E = \frac{RT}{zF} \lg K_{ILn} + n \frac{RT}{zF} \lg C_L$$

\* Mikhelson K.N.,  
Smirnova A.L. // Ion-  
Selective Electrodes  
(E. Pungor edit.) 1988,  
5, p. 491-500

Потенциометрическое определение констант комплексообразования ионов с нейтральным ионофором возможно. Почему бы не использовать метод составных мембран для определения констант ассоциации?

## Почему данные об ионной ассоциации важны?

В мембранах на основе заряженных ионофоров ассоциация с потенциалопределяющим ионом обуславливает селективность сенсора:

➤ для мембран без ионных добавок:

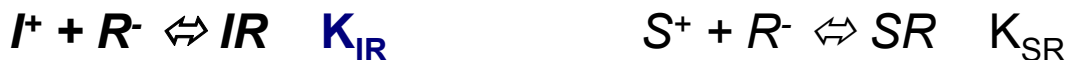
$$K_{IJ} = \frac{k_J}{k_I} \sqrt{K_{JR} / K_{IR}}$$

➤ при наличии ионных добавок:  
(аналогично мембранам на основе нейтральных ионофоров)

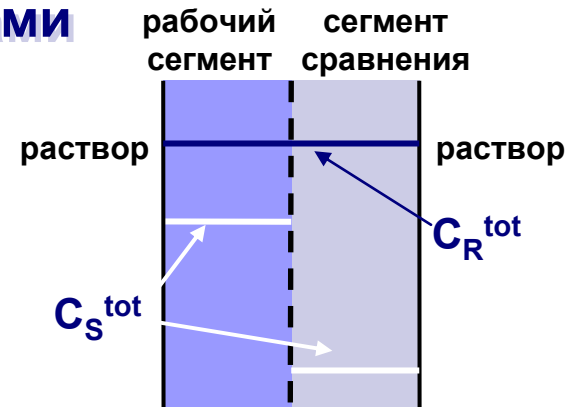
$$K_{IJ} = \frac{k_J}{k_I} (K_{JR} / K_{IR})$$

# Теория метода составных мембран: изучение ассоциации ионов с заряженными ионофорами

$$\varphi_m = -\frac{RT}{F}(1-2\tau) \left[ \ln \frac{a_i^{in} + K_{ij}^{in} a_j^{in}}{a_i^{ex} + K_{ij}^{ex} a_j^{ex}} + \ln \frac{1+C_s^{in}/C_r^{in}}{1+C_s^{ex}/C_r^{ex}} \right] - 2\frac{RT}{F} \tau \ln \left[ \frac{a_i^{in}/C_i^{in} + a_j^{in}/C_j^{in}}{a_i^{ex}/C_i^{ex} + a_j^{ex}/C_j^{ex}} \right]^*$$



При условии  $K_{IR} \gg K_{SR}$ :



Малые содержания S+ (сегмент сравнения):

$$C_{IR} \approx C_R^{tot}$$

$$C_I \approx C_R$$

$$C_I \approx (C_R^{tot} / K_{IR})^{1/2}$$

Область линейного участка:

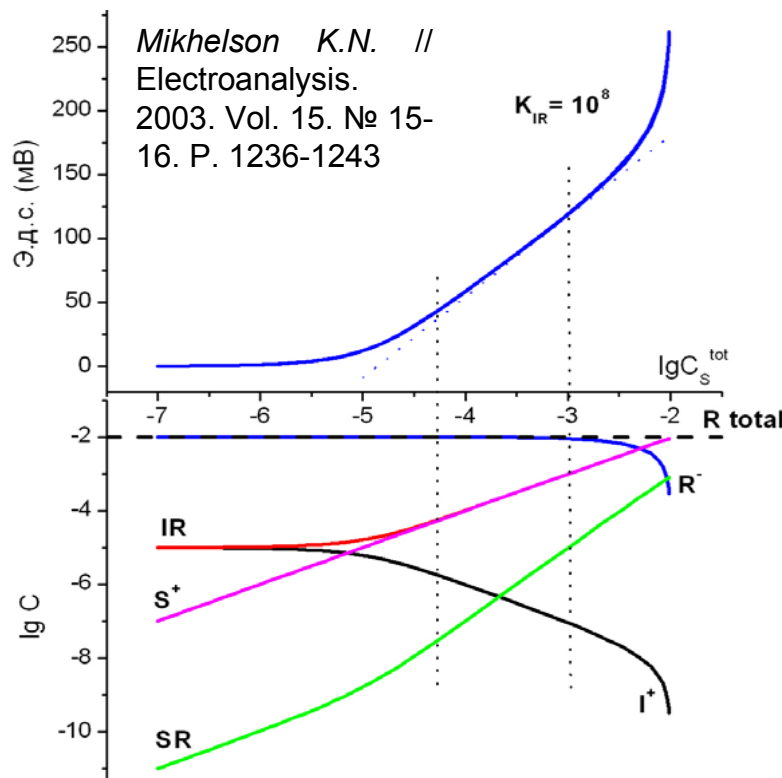
$$C_{IR} \approx C_R^{tot}$$

$$C_I \approx C_S \approx C_S^{tot}$$

$$C_I \approx C_R^{tot} / (C_S^{tot} K_{IR})$$

Для области линейного участка:

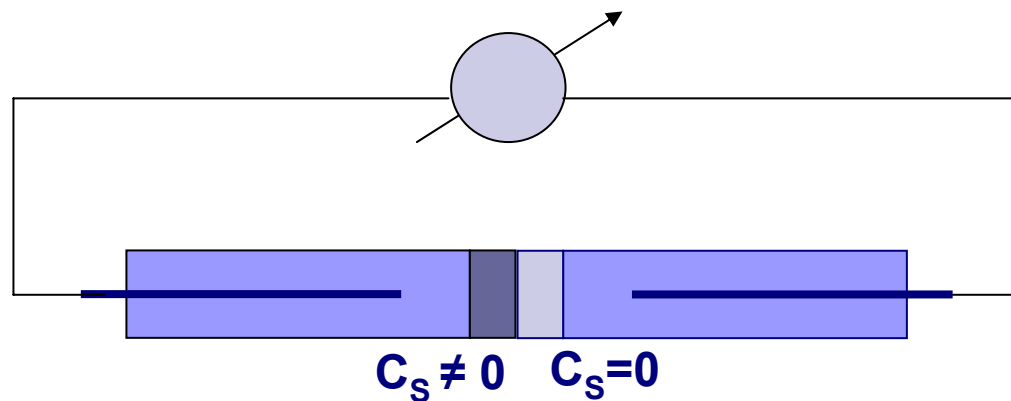
$$E = \frac{RT}{F} \left( \ln C_S^{tot} + \frac{1}{2} \ln K_{IR} - \frac{1}{2} \ln C_R^{tot} \right)$$



\* Mikhelson K.N., Lewenstam A. // Sensors and Actuators B. 1998. Vol. 48. P. 344-350



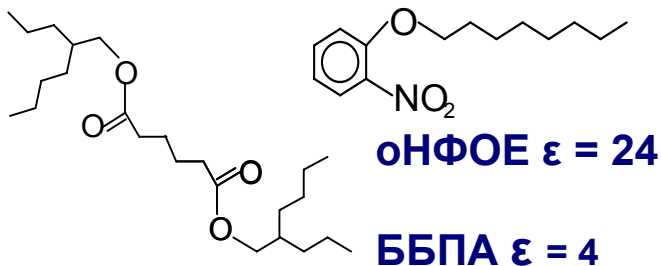
# Методика эксперимента





# Методика эксперимента (продолжение)

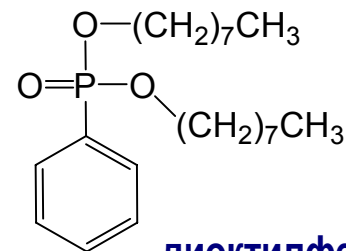
Изучение ассоциации 1:1  
электролита ТпСІФБК (Na, NH<sub>4</sub>, Cs)



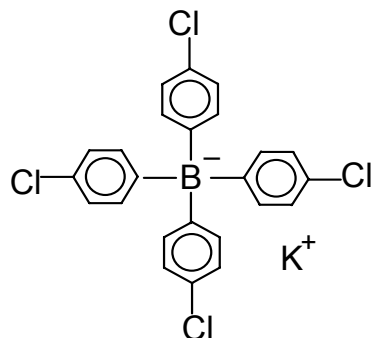
**ПВХ**

**пластификатор**

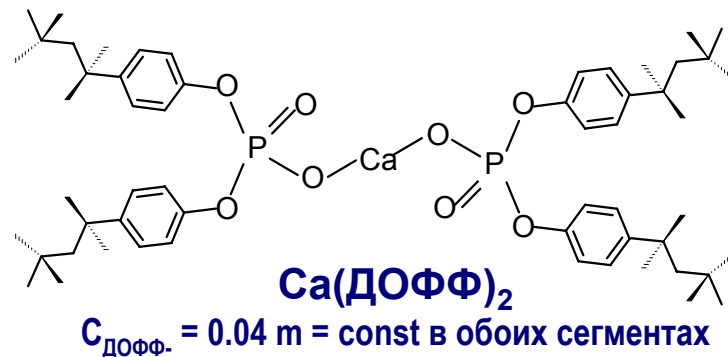
Изучение ассоциации 1:2  
электролита Са(ДОФФ)<sub>2</sub>



**ТпСІФБ<sup>-</sup>**  
 **$C_{ТпХФБ} = 0.01 \text{ m} =$**   
 **$= \text{const}$  в обоих**  
**сегментах**



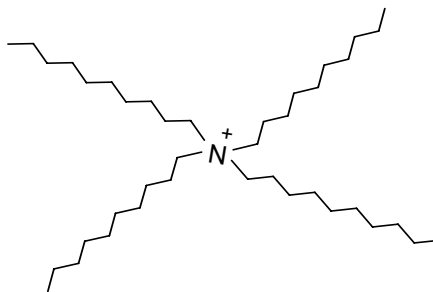
**основной**  
**обменник R<sup>-</sup>**



**В мембране: в форме тетра-**  
**л-СІ-фенилборатной соли**

**$C_{ТДА}$  варьировалась от 10 до**  
**90% от концентрации ТпХФБ<sup>-</sup>**

**кообменник S<sup>+</sup>**

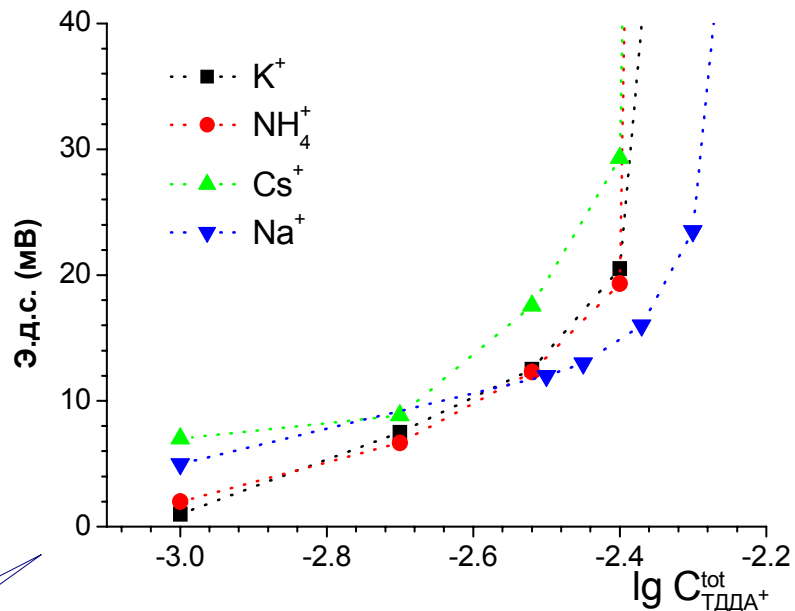
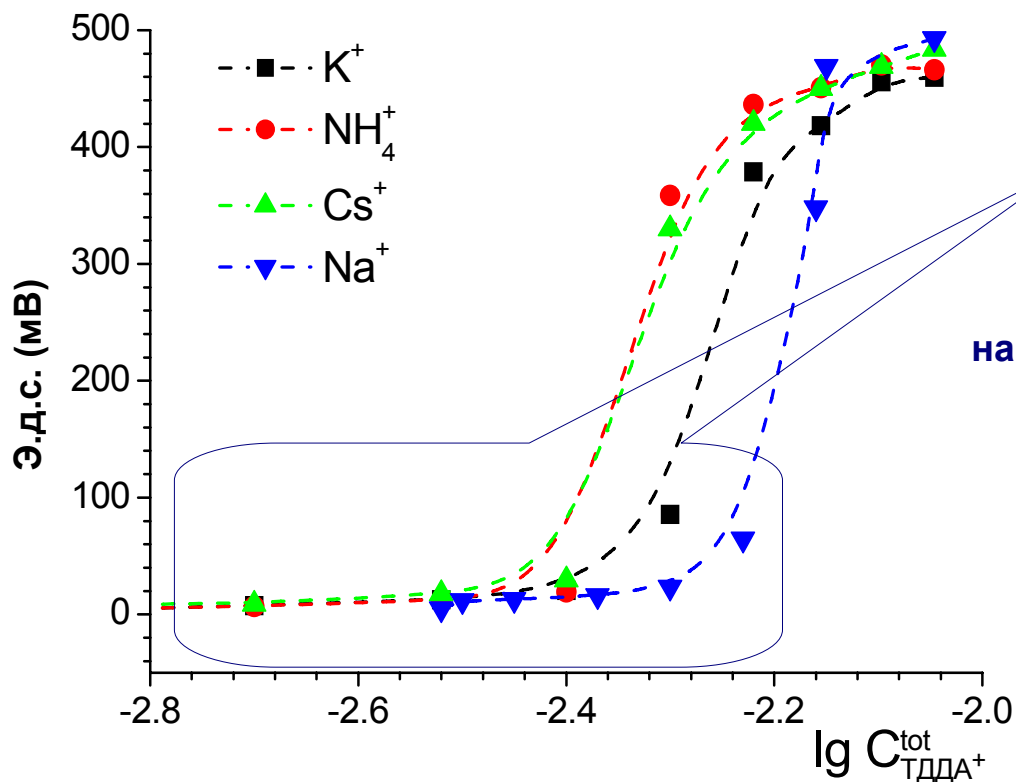


**В мембране: в форме**  
**бромидной соли**

**$C_{ТДА}$  варьировалась от 10 до**  
**90% от концентрации ДОФФ<sup>-</sup>**

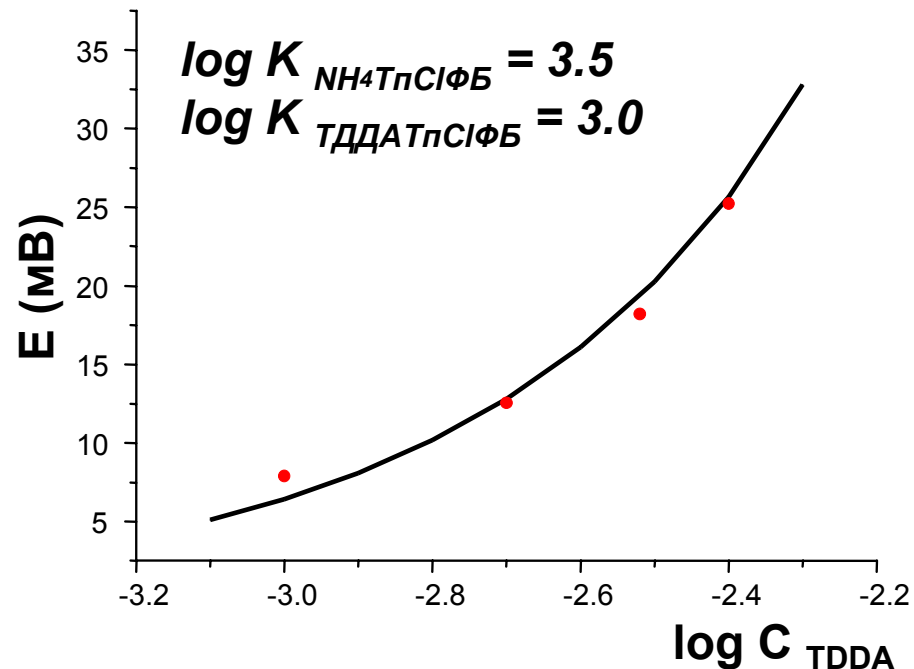
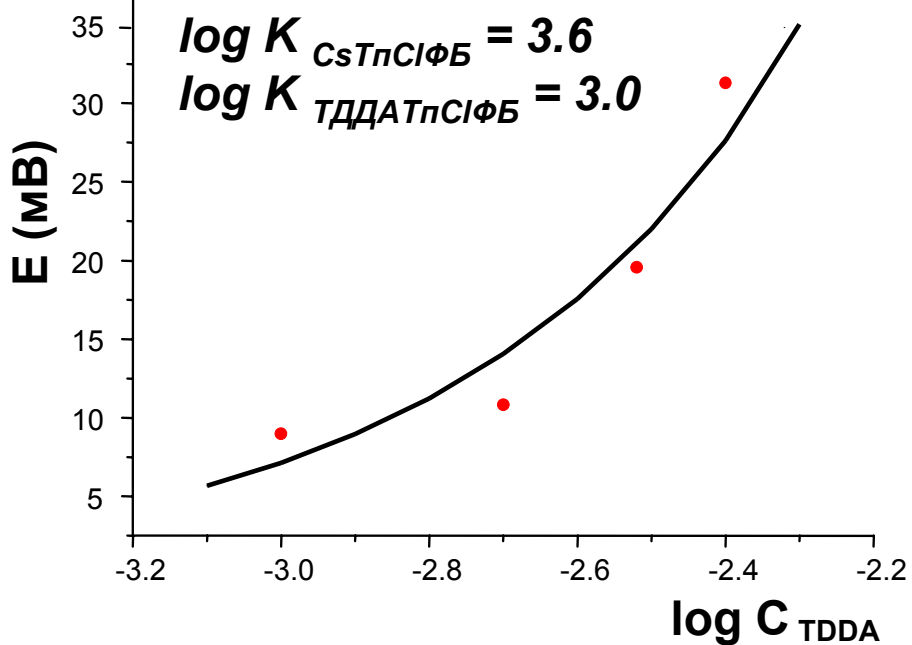
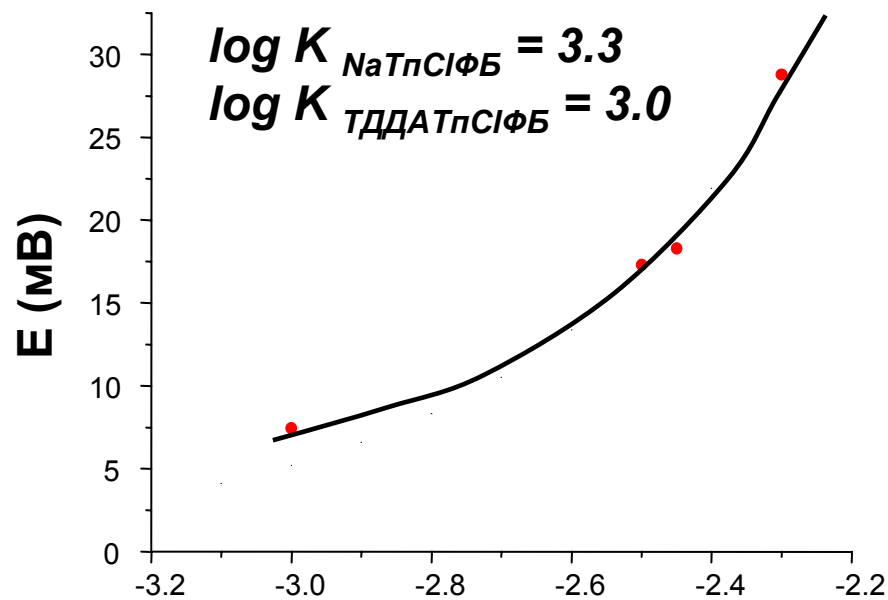
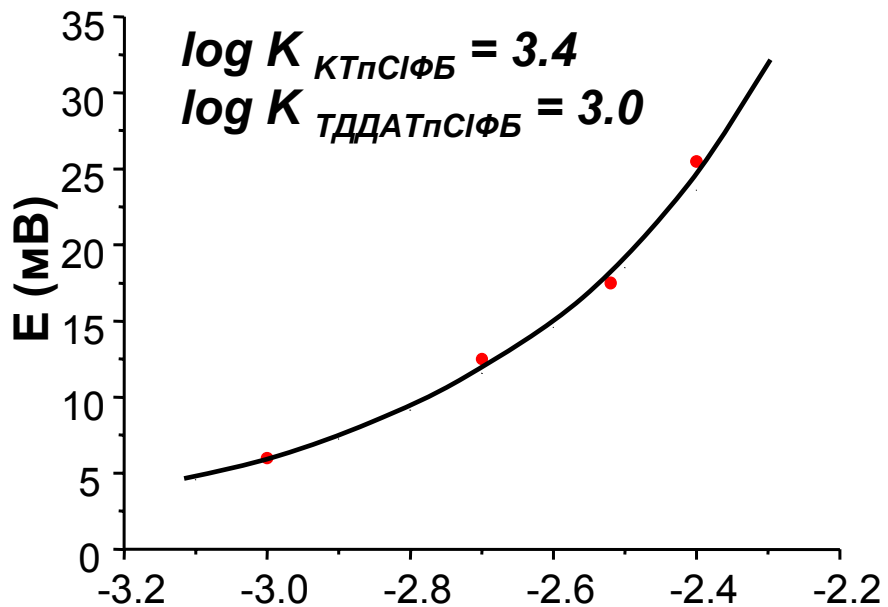
# Результаты эксперимента

## Изучение ассоциации фенолборатов

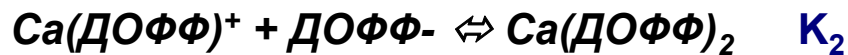


начальный участок

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



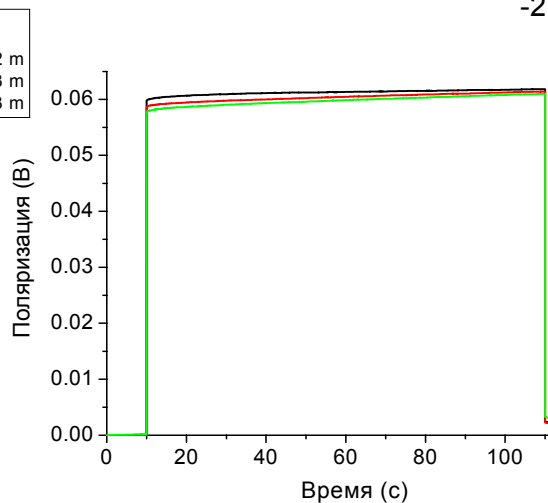
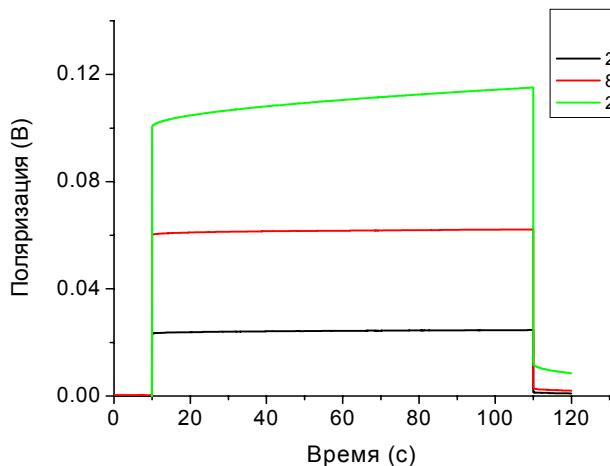
# Изучение ассоциации Ca(ДОФФ)<sub>2</sub>



## Метод составных мембран:

$$E = \frac{RT}{2F} (2 \ln C_S^{\text{tot}} + \ln K_2 - \ln C_R^{\text{tot}})$$

## Хронопотенциометрия:

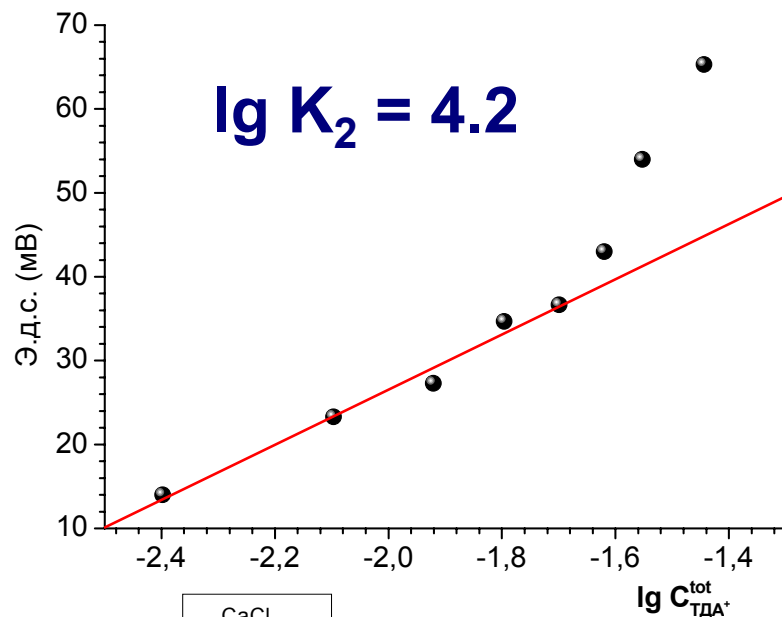


$$D = \frac{\pi}{128} i^{-2} \rho^{-2} \left( \frac{d\eta}{d\sqrt{t}} \right)^2$$

$$C = \frac{64RT}{F^2 \pi} i^2 \rho \left( \frac{d\eta}{d\sqrt{t}} \right)^{-2}$$



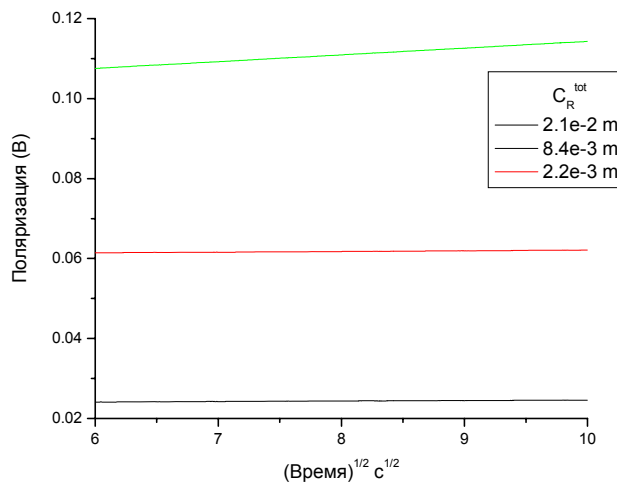
**lg D = -7.7 ± 0.5**  
**lg K<sub>2</sub> = 4.8 ± 0.7**



**lg K<sub>2</sub> = 4.2**

CaCl<sub>2</sub>  
 — 0.1 M  
 — 0.01 M  
 — 0.001 M

**D<sup>+</sup> ≈ D<sup>-</sup> = D**



## Почему измерение констант ассоциации менее надежно, чем констант устойчивости комплексов?

- информативный участок в случае изучения ассоциации относится к области низких концентраций, и примеси, присутствия которых в реальных мембранах невозможно избежать, могут влиять на результаты
- большой градиент концентрации заряженных частиц вызывает большой диффузионный потенциал, что не может не влиять на результаты измерений

### Выводы:

- сделаны оценки констант ассоциации тетра(*л*-хлорфенил)борат-аниона с катионами  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $NH_4^+$  и  $Cs^+$  в сравнительно малополярных мембранах. Определена константа ассоциации бис[4-(1,1,3,3-тетраметилбутил)фенил]фосфат-аниона с катионом кальция по второй ступени. Эта же величина оценена при помощи хронопотенциометрии, данные находятся в удовлетворительном соответствии.
- в целом, модифицированный метод составных мембран применим для оценки констант ассоциации в реальных мембранах, но к результатам нужно относиться с большей осторожностью, чем при оценке констант комплексообразования.

*Vladimir V.Egorov, Peter L. Lyaskovski, Irina V. Il'inchik, Valentin A. Nazarov, Determination of Ion Association Constants of Physiologically Active Amines with Cation Exchangers, International Conference on Electrochemical Sensors Matrafured 08, October 5-10 2008, Dobogoko, Hungary, p. 60.*

## Авторы благодарят:

Доктора Б. Захау-Кристиансен, Radiometer, Copenhagen, Denmark – за ультрачистые реактивы для опытов с Са-селективными мембранами

Доктора Э. Линднера, University of Memphis, USA – за доступ к прибору Autolab PGstat

Программу «Ведущие Научные Школы», грант НШ-5557.2006.3 – за частичную материальную поддержку

**Спасибо за внимание!**