

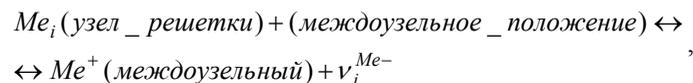
Рязанов Р. Н., Баршутин С. Н.

РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ИЗМЕРИТЕЛЬНОЙ ЯЧЕЙКЕ

Работа выполнена под руководством к.т.н., доц. Баршутина С. Н.

ГТУ, Кафедра «Материалы и технология»

Электрохимические процессы в ионоселективных ячейках в которых ионоселективная мембрана изготовлена из оксидных полупроводников можно рассматривать аналогично тому, как Бак [1] рассматривал принцип работы стеклянных электродов, содержащих гетерогенные центры. В случае оксидных полупроводников со структурой шпинели так же имеются дефекты кристаллической решетки (вакансии), которые участвуют в образовании мембранного потенциала. Как и в случае стеклянных электродов с гетерогенными центрами, в шпинелях образование дефектности происходит следующим образом:



где v_i^{Me-} - вакансии для ионов Me^+ .

Детальное рассмотрение теории, предложенное Баком [1], позволило установить связь между электродным потенциалом и входным параметром – концентрацией.

В электрохимии, как правило, вместо концентрации ионов в растворе оперируют значением активности ионов в растворе, определяемым соотношением

$$a_i = c_i \cdot \gamma_i, \quad (1)$$

где a_i – средняя активность ионов, c_i – концентрация ионов, γ_i – коэффициент активности ионов. Поэтому в дальнейшем при разработке математической модели будем оперировать активностью ионов в растворе.

Опираясь на приведенные выше положения была составлена схема распределения потенциалов в измерительной ячейки, приведенная на рис.1.

В этой схеме электрод сравнения и мембрана в совокупности составляют цепь известных потенциалов. Потенциал E_M ионоселектив-

ной пленки (мембранный потенциал) пропорционален активности a определяемого иона, т.е. $a = f(E_M)$.

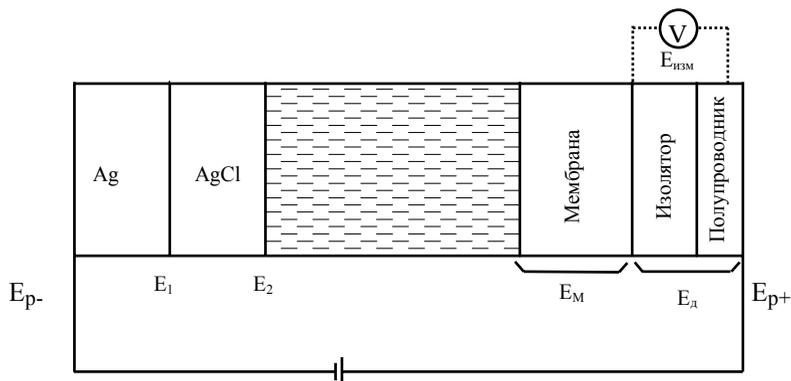


Рис. 1. Схема распределения потенциалов.

E_{p-}, E_{p+} - потенциалы питания ($E_{p+} = -E_{p-}$);
 $(E_1 + E_2)$ – стандартный потенциал хлорсеребряного электрода;
 E_M – мембранный потенциал;
 E_d – потенциал над диэлектриком;
 $E_{изм}$ – измеряемый потенциал.

При выявлении этой функциональной зависимости на процесс измерения

налагались общепринятые условия [2]:

1. В мембране отсутствуют градиенты давления и температуры. Единственными движущими силами, которые следует учитывать, являются разности концентраций и электрических потенциалов. Между мембраной и каждым из внешних растворов на соответствующих фазовых границах устанавливается термодинамическое равновесие.

2. Локальные коэффициенты активности одинаковы для всех ионов в мембране, или коэффициенты активности отдельного иона в мембране одинаковы, соответственно, для всех катионов и для всех анионов.

Для выявления аналитической зависимости потенциалов измерительной ячейки и активности определяемых ионов по схеме распределения потенциалов (рис.1) составлено уравнение:

$$E_{p-} = E_1 + E_2 + E_M + E_d, \quad (2)$$

в свою очередь $E_d = -E_{p+} - E_{изм}$, тогда уравнение (2) приобретает вид:

$$E_{p-} = E_1 + E_2 + E_M - E_{p+} - E_{изм}, \quad (3)$$

$$E_{изм} = E_1 + E_2 + E_M - 2E_p. \quad (4)$$

Показано [2], что мембранный потенциал E_M является основополагающей величиной и описывается зависимостью

$$E_M = \frac{R \cdot T}{z_i \cdot F} \ln \left(\frac{a_i'}{a_i''} \right), \quad (5)$$

где z_i – заряд иона в единицах заряда протона; T – температура; R – универсальная газовая постоянная; F – число Фарадея; a_i' – активность ионов в измеряемом растворе; a_i'' – активность ионов в насыщенном растворе. После объединения постоянных величин E_1 , E_2 , $2E_p$ в один потенциал E_i^o и с учетом уравнения (5) формула (4) приобретет вид:

$$E_{изм} = E_i^o + \frac{R \cdot T}{z_i \cdot F} \ln \left(\frac{a_i'}{a_i''} \right) \quad (6)$$

Уравнение (6) позволяет по измеренным значениям $E_{изм}$ вычислить искомое значение активности ионов a_i' .

Представленная аналитическая зависимость справедлива для идеальных мембран, которые реагируют только на один тип иона. Однако на практике обычно не достигается идеальной селективности мембраны. Поэтому, как правило, рассматриваются дополнительные вклады в общую величину активности, которые появляются в результате присутствия мешающих ионов в исследуемом растворе. Поведение твердых мембран в реальных системах наиболее близко описывает расширенное уравнение Никольского [1]

$$E = E_i^o + \frac{R \cdot T}{z_i \cdot F} \cdot \ln \left[a_i' + \sum_{j \neq i} K_{i,j}^{Iom} (a_j')^{z_i/z_j} \right], \quad (7)$$

где a_j' – активность мешающего иона в растворе; $K_{i,j}^{Iom}$ – коэффициент селективности; j – индекс для мешающего иона.

Как показывает практика в представленное уравнение (7) необходимо ввести коэффициент b_e , величина которого зависит от типа материала, используемого в качестве ионоселективной мембраны, а также зависит от типа контролируемого иона. Тогда уравнение (7) приобретет вид

$$E = E_i^o + \frac{b_e \cdot R \cdot T}{z_i \cdot F} \cdot \ln \left[a_i' + \sum_{j \neq i} K_{i,j}^{Iom} (a_j')^{z_i/z_j} \right], \quad (8)$$

Величины $K_{i,j}^{Iom}$ и E_i^o в большинстве случаев определяются экспериментальным путем и напрямую зависят от материала ионоселективной мембраны и от типа электрода сравнения.

Дальнейшее преобразование электродного потенциала проводится посредством полевой структуры.

Список литературы

1. Морф В.Е. Принципы работы ионоселективных электродов и мембранный транспорт. –М: Мир, 1985. –280 с.
2. А. с. 842547 СССР, МКИ G01N 27/30. Пленочный мембранный ионоселективный электрод / А.Б. Малиновский, И.А. Зайденман, А.М. Капустин и др. (СССР), – № 2819288/18-25; Заявл. 21.09.79; Опубл. 30.06.81, Бюл. № 24.
3. А. с. 1599752 СССР, МКИ G01N 27/416. Способ Блаженко-Дубровского измерения химического состава среды и устройство для его осуществления / М.П.Блаженко, В.В.Дубровский (СССР), – № 4314422/31-25; Заявл. 05.08.87; Опубл. 15.10.90, Бюл. № 38.
4. А. с. 1658062 СССР, МКИ G01N 27/414. Устройство для измерения электрохимического потенциала активности ионов в растворах / А.В.Грибунин (СССР), – № 4487701/25; Заявл. 30.08.88; Опубл. 23.06.91, Бюл. № 23.
5. А. с. 1775658 СССР, МКИ G01N 27/414. Устройство для регистрации изменения потенциала мембраны химического сенсора на основе полевого транзистора/ Ю.Г.Власов, А.А.Кручинин, Ю.А.Тарантов (СССР), – № 4902077/25; Заявл. 11.01.91; Опубл. 15.11.92, Бюл. № 42.
6. Пат. 2097755 РФ, МКИ G01N27/414. Ионоселективный полевой транзистор / Н.Г.Ванифатова, Н.В.Исакова, Н.В.Кольчева и др. (РФ).– № 95106578/25; Заявл. 25.04.95; Опубл.29.11.97.
7. А. с. 1509719 СССР, МКИ G01N 27/30. Устройство для измерения концентрации ионов в растворах электролитов / Б.И.Подлепецкий, С.В.Фоменко, В.Д.Селиванов и др. (СССР), – № 4155702/31-25; Заявл. 04.12.86; Опубл. 23.09.89, Бюл. № 35.