

Электрохимические и оптические сенсоры на основе ионофоров: практические достижения и фундаментальные неясности

К.Н. Михельсон

Институт Химии СПбГУ

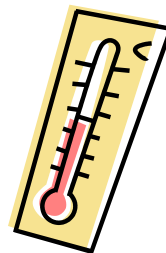
konst@km3241.spb.edu

Сенсоры

Сенсор – устройство, преобразующее интересующую нас информацию о состоянии окружающей среды, или организма, или технологического объекта в сигнал, удобный для регистрации и обработки



В обычной жизни – датчики температуры, влажности, давления

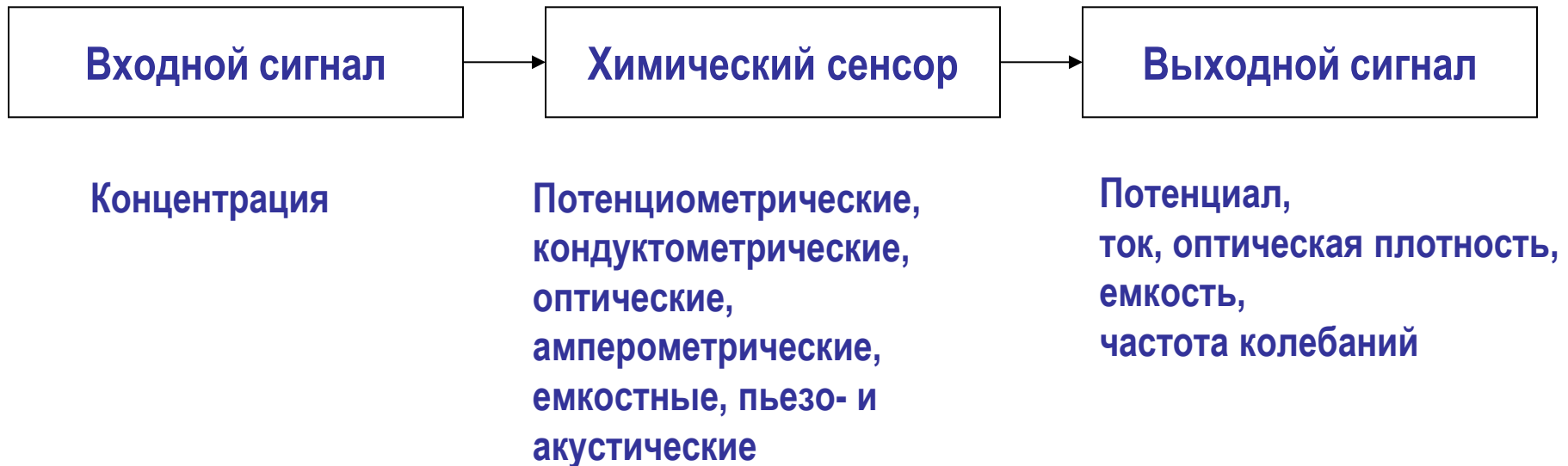


Сенсоры: физические и химические

Физические:

температура, давление, влажность, масса, ускорение

Химические: концентрация аналита



Стеклянный электрод для определения pH

старейший и наиболее важный представитель химических сенсоров

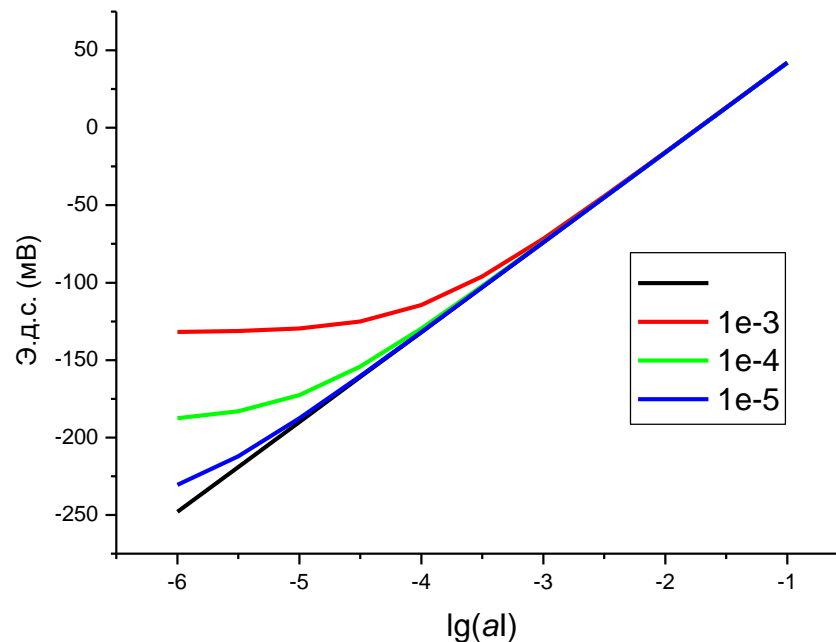


Нернст

$$E = E^0 + \frac{RT}{z_I F} \lg a_I$$

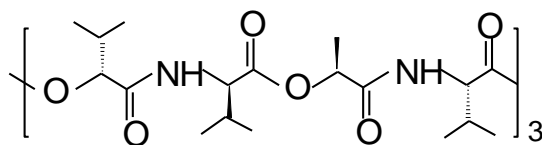
Никольский

$$E = E^0 + \frac{RT}{z_I F} \lg(a_I + K_{IJ} a_J)$$

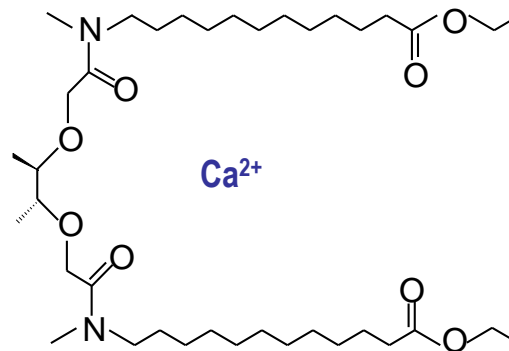


Ионофоры

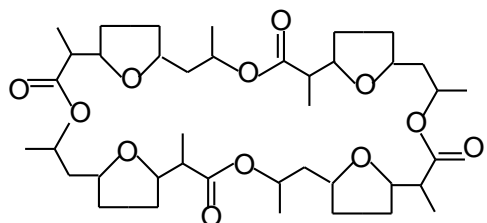
Липофильные молекулы или ионы, способные избирательно и обратимо связывать те или иные аналиты (ионы и молекулы)



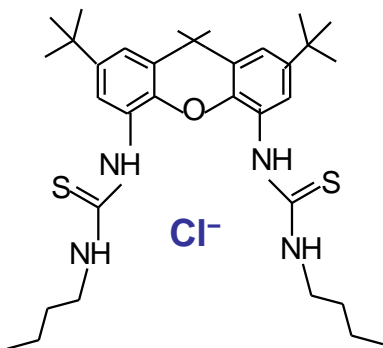
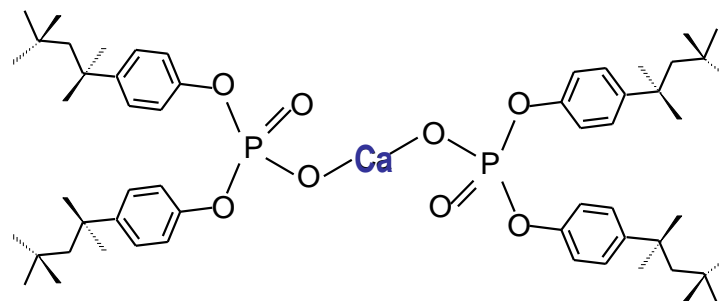
K^+ (Rb^+)



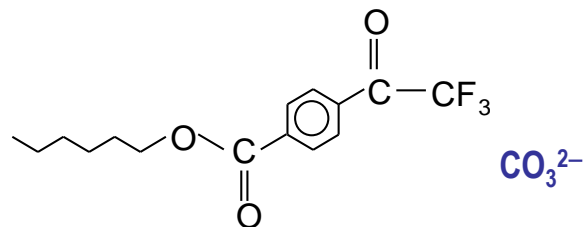
Ca^{2+}



NH_4^+



Cl^-



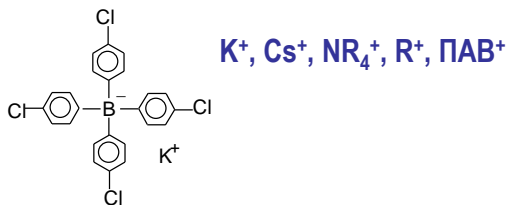
CO_3^{2-}

Липофильность: $\log k_{H_2O}^{n-Octanol}$

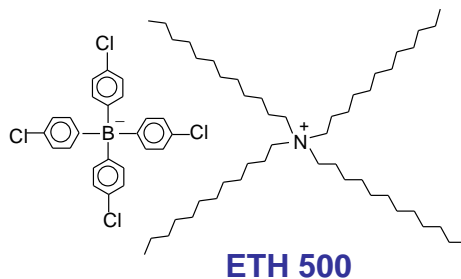
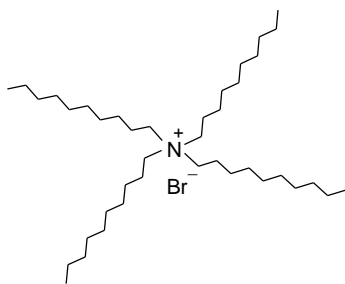
Полимерные пластифицированные мембраны на основе нейтральных и заряженных ионофоров

Поливинилхлорид (ПВХ)
Акрилаты
Силиконовые каучуки

Ионообменники

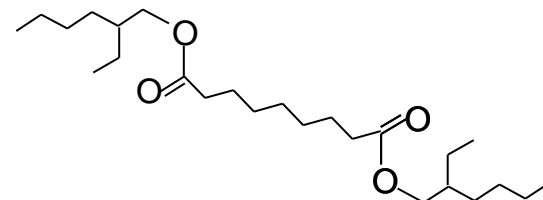


$\text{NO}_3^-, \text{ClO}_4^-, \text{Br}^-, \text{SCN}^-, \text{R}^-, \text{ПАВ}^-$

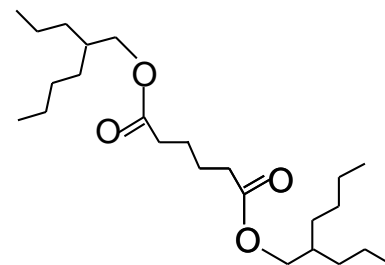


Пластификаторы

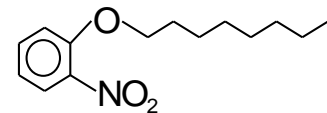
ДОС



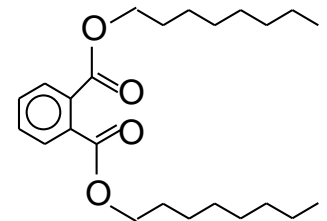
ББПА



оНФОЭ



ДОФ



Сенсоры на основе ионофоров: селективная экстракция

J^+ I^+ X^-	L
-------------------------	-----



Кондуктометрический сенсор (1995, Камманн, Шульга)

J^+ H^+	$I^+ L$ R^- C
----------------	-------------------------



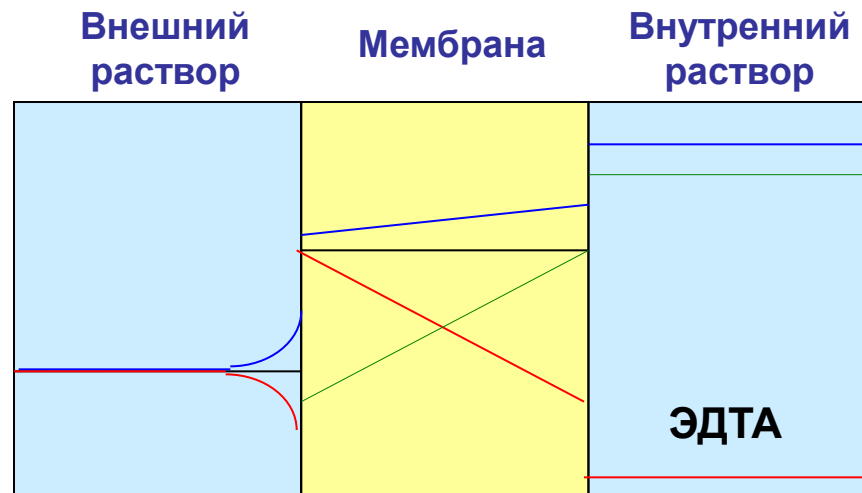
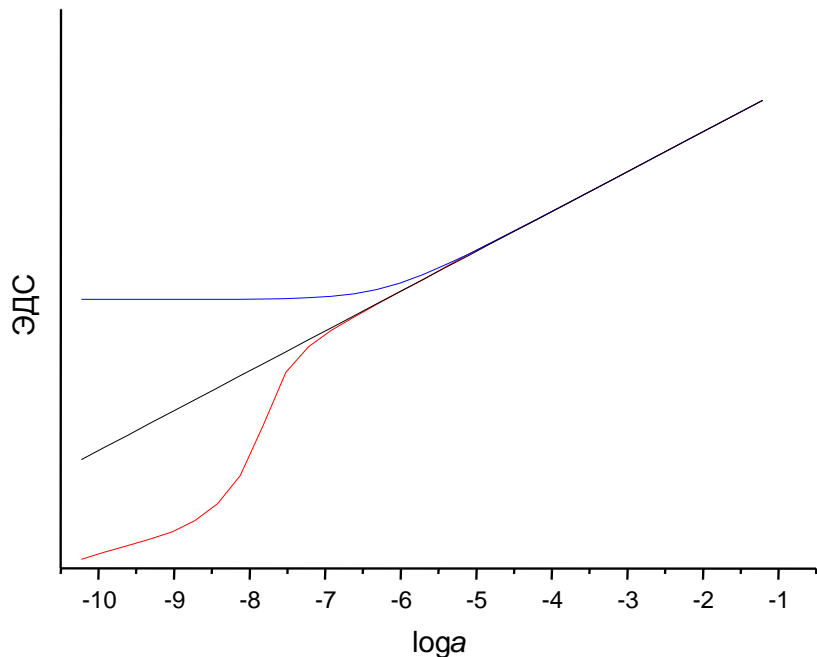
Оптический сенсор – оптод (1988, Морф, Симон)

J^+ I^+ X^-	$I^+ L$ R^-
-------------------------	------------------



Потенциометрический сенсор (1966, Симон)

Нижний предел электродной функции, эффект Сокальского



Ca^{2+} , Pb^{2+} ИСЭ

Недостаток:

фактически, продление линейной функции незначительно, далее следует область супер-Нернстовского отклика

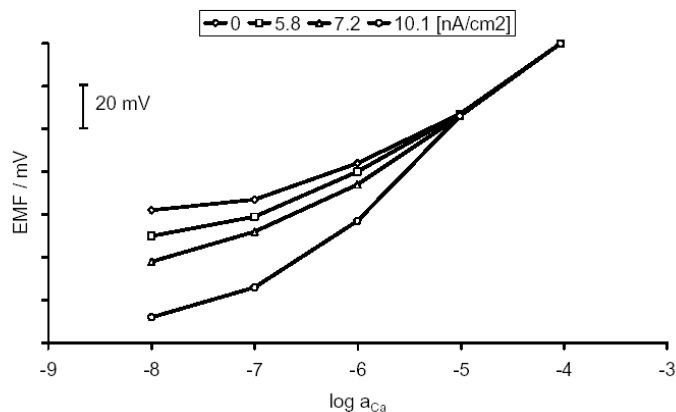


T. Sokalski, A. Ceresa, T. Zwickl, E. Pretsch
J. Amer. Chem. Soc. 119 (1997) 11347.

Расширение пределов функционирования ИСЭ путем гальваностатической поляризации



1. E. Lindner, R.E. Gyurcsanyi, R.P. Buck *Electroanalysis* 1999 11 10-11 695.
2. W. E. Morf, M. Badertscher, T. Zwickl, N.F. de Rooij, E. Pretsch *J. Electroanal. Chem.* 2002 526 19.
3. A. Michalska, J. Dumanska, K. Maksymiuk *Anal. Chem.* 2003 75 19 4964.
4. A. Michalska *Electroanalysis* 2005 17 5-6 400.
5. I. Bedlechowicz, T. Sokalski, A. Lewenstam, M. Maj-Zurawska *Sens. Act. B* 2005 108 6 836.
6. I. Bedlechowicz-Sliwakowska, P. Lingenfelter, T. Sokalski, A. Lewenstam, M. Maj-Zurawska *J. Anal. Bioanal. Chem.* 2006 385 1477.
7. I. Bedlechowicz-Sliwakowska, E. Bakker, E. Pretsch *Pittcon* 2007.
8. L. Hofler, I. Bedlechowicz, T. Vigassy, R.E. Gyurcsanyi, E. Bakker, E. Pretsch *Anal. Chem.* 2009, 81, 3592.



Проблемы:

1. Не существует единого значения плотности тока, пригодного для компенсации трансмембранного потока в широком диапазоне концентраций
2. Регистрация потенциала проводится при пропускании тока, добавляется проблема омического скачка



Потенциометрические измерения в чистых и буферных растворах

J. Moody, J.D.R. Thomas

Ion-Selective Electrode Rev. 1979 1 3-30.

ETH 1001 23 ммоль/кг

КТСІФБ 16 ммоль/кг

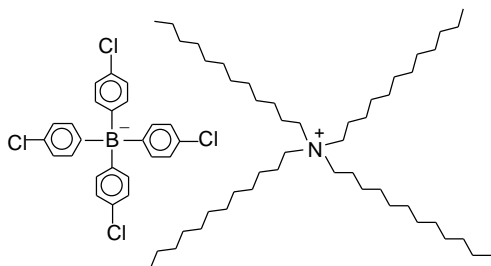
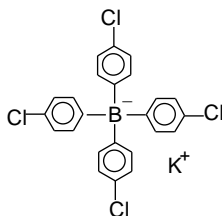
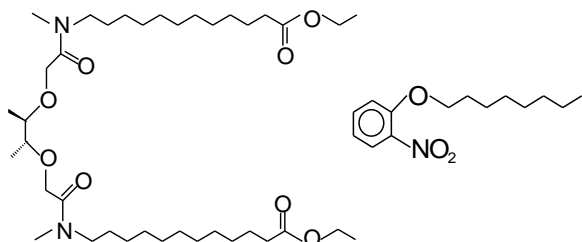
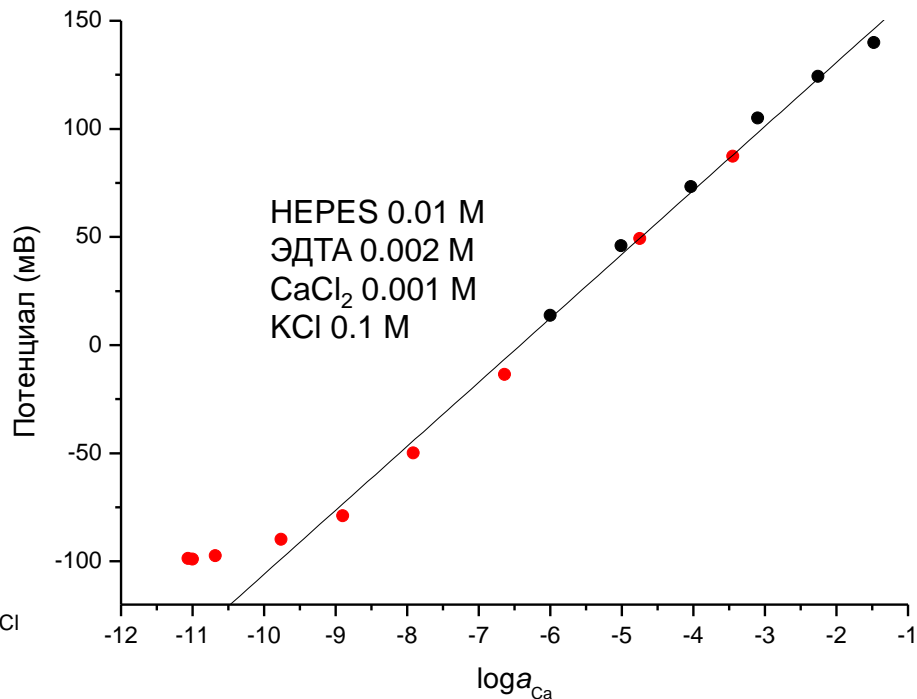
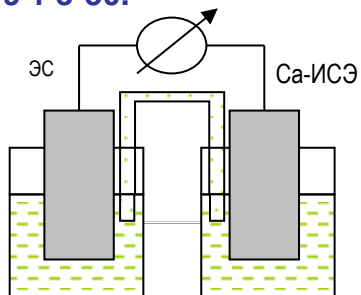
ETH 500 17 ммоль/кг

оНФОЭ, ПВХ

Ag/AgCl

Внутренний раствор: 0.01 M CaCl₂

ЭС: Ag/AgCl в 3.5 M KCl



Диссоциация H₄ЭДТА:

pK₁ = 2.01 pK₂ = 2.66

pK₃ = 6.18 pK₄ = 10.23

Комплексообразование Ca с ЭДТА

log K_{CaHL} = 3.51; log K_{CaL} = 10.59

G. Anderegg, Critical survey of stability constants of EDTA complexes
IUPAC Chem. data series #14

Если активность Ca²⁺ в образце искусственно зафиксирована, то ИСЭ работает по крайней мере до 10⁻⁹ M

Расширение пределов функционирования электродов путем гальваностатической поляризации

Деионизованная вода ELGA Purelab Ultra, удельное сопротивление 18.2 МОм·см

Последовательное десятикратное разбавление с помощью Metrohm 700 Dosino под контролем Metrohm 711 Liquino Controller

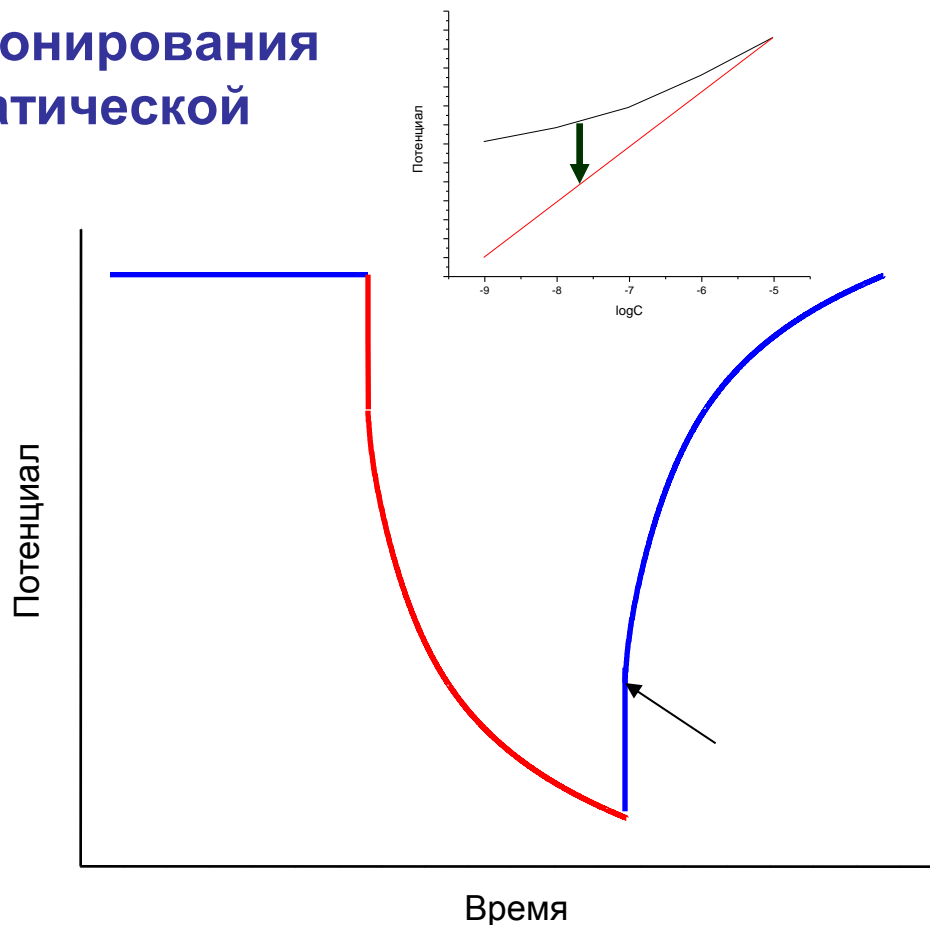
Хронопотенциометрические измерения с помощью потенциостата-гальваностата Autolab 30 с приставкой FRA 2

3-х электродная ячейка, рабочий электрод: Са-ИСЭ, электрод сравнения: Ag/AgCl, 3.5 М KCl, поляризующий электрод: стеклоуглерод

Чистый СаCl₂ или с фоном 0.001 М KCl

Проблема:

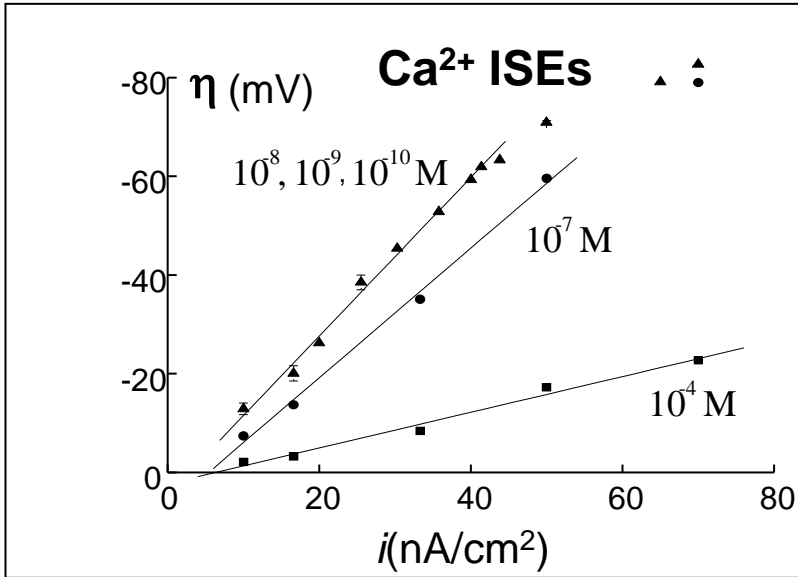
Вместо одного неизвестного (концентрации аналита) имеем две – добавляется оптимальная плотность тока, которую мы не знаем заранее, т.к. она, в свою очередь, зависит от концентрации аналита



Ca²⁺, Cd²⁺

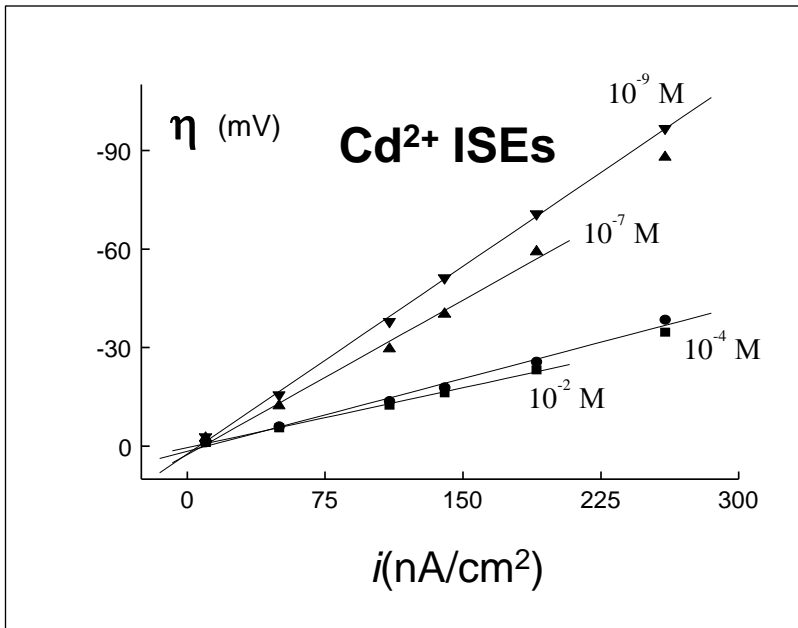
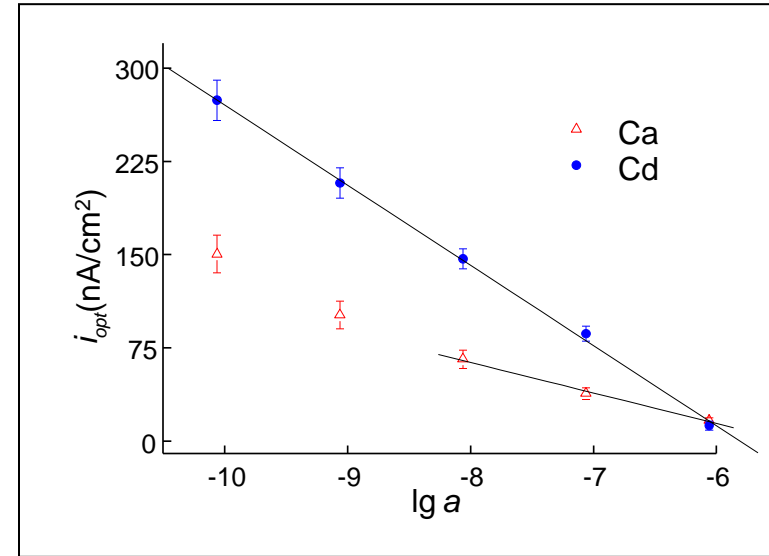


Закономерности поляризации ИСЭ



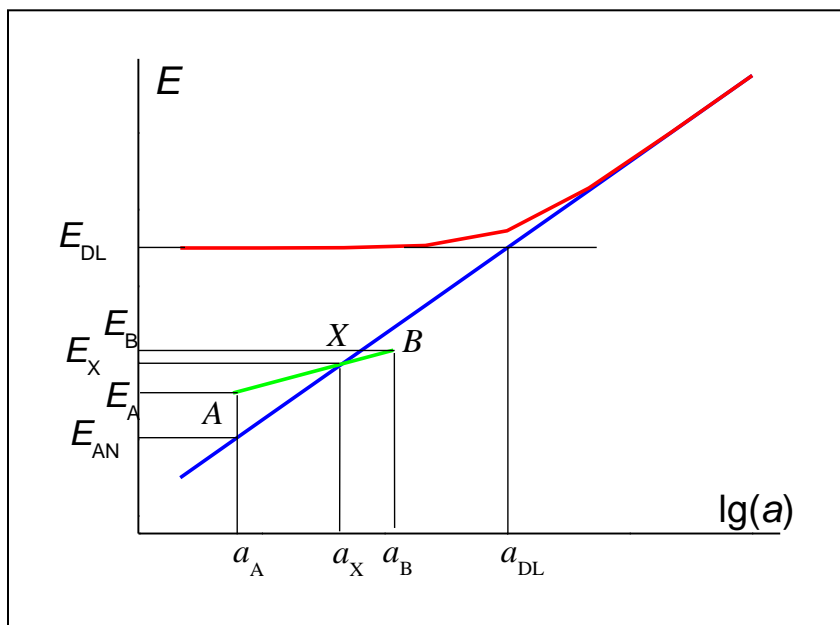
Омическое поведение: $\eta = \alpha i$ (1)

$$i_{opt} = i \frac{S_N}{S} \quad (2)$$



$$i_{opt} = \beta (\lg a - \lg a_{DL(Classic)}) \quad (3)$$

Аналитическая процедура: решение проблемы двух неизвестных



$$E_A = E_{DL(Classic)} + \alpha i_{Aopt} \quad (1)$$

$$E_X = E_{DL(Classic)} + \alpha i_{Xopt} \quad (2)$$

$$\left. \begin{aligned} i_{Aopt} &= \beta(\lg a_A - \lg a_{DL(Classic)}) \\ i_{Xopt} &= \beta(\lg a_X - \lg a_{DL(Classic)}) \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

$$E_A = E_X + \alpha\beta(\lg a_A - \lg a_X) \quad (4)$$

$$E_B = E_X + \alpha\beta(\lg a_B - \lg a_X) \quad (5)$$

Cation	Target value (log(a))	Measured value (log(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

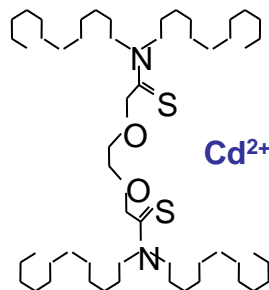
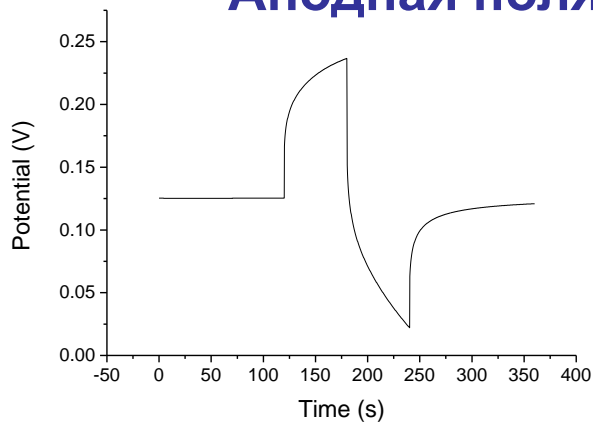
M.A. Peshkova, T. Sokalski, K.N. Mikhelson, A. Lewenstam, *Anal. Chem.* 80 (2008) 9181.

M.A. Peshkova, K. N. Mikhelson, *Electrochimica Acta* 110 (2013) 829.

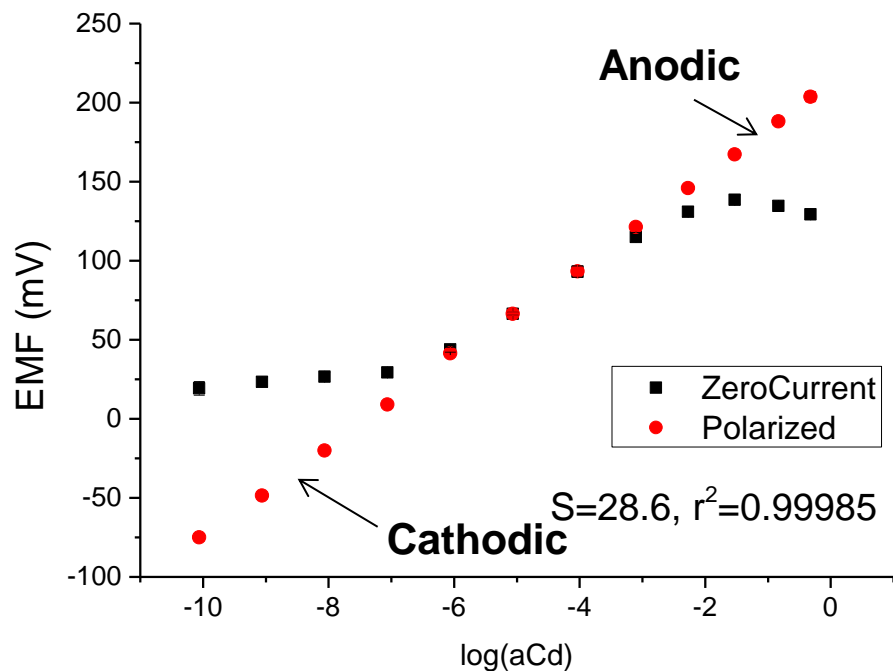
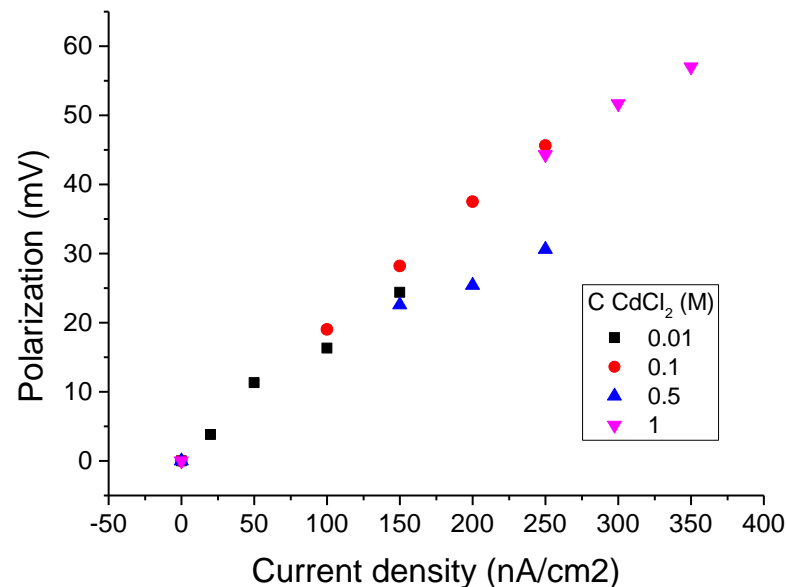
G. Lisak, T. Sokalski, J. Bobacka, L. Harju, K. Mikhelson, A. Lewenstam, *Anal. Chim. Acta* 707 (2011) 1.

G. Lisak, F. Ciepiela, J. Bobacka, T. Sokalski, L. Harju, A. Lewenstam, *Electroanalysis* 25 (2013) 123

Анодная поляризация – для улучшения верхнего предела



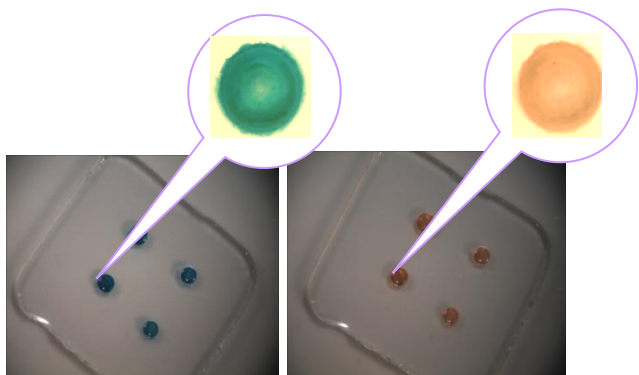
Cd^{2+} -ИСЭ, ЕТН 5435, КСИРВ, ДОС, ПВХ



Cd^{2+} ИСЭ подвержены влиянию анионов Cl^- уже в 0.01 M CdCl_2

Применение поляризации позволяет расширить рабочий диапазон до 1 M CdCl_2

Проблема создания оптода с откликом на индивидуальный ион



CH⁺ – синий C – оранжевый



$\alpha = [C]/C_T$ – доля депротонированного хромоинофора, определяет цвет оптода

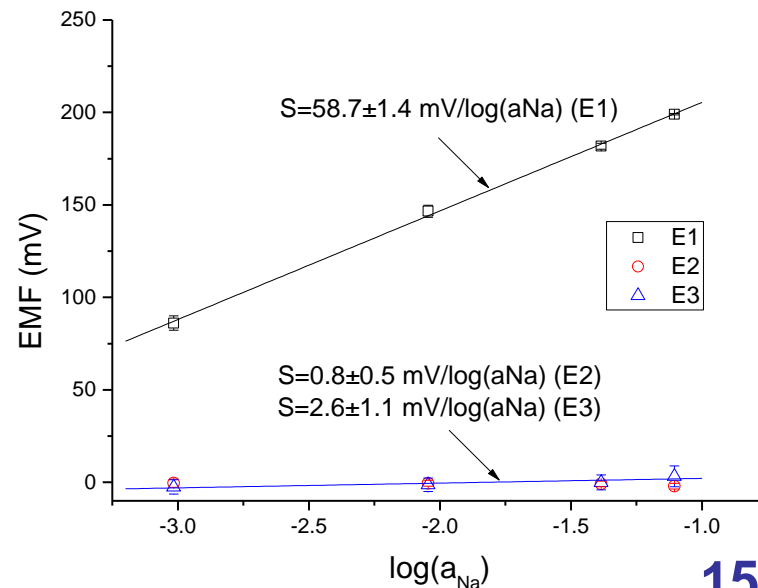
$$\frac{a_I}{a_H} = K_{exch}^{-1} \frac{\alpha}{1-\alpha} \cdot \frac{R_T^- - (1-\alpha)C_T}{L_T - (R_T^- - (1-\alpha)C_T)}$$

$$\ln\left(\frac{1-\alpha}{\alpha}\right) = \ln a_H + \ln(K_{IL} K_{exch}^{-1}) + \ln(C_I/a_I)$$

$$\varphi^{aq} - \varphi^{org} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{k_{TBA} a_{TBA} C_{TBB}}{k_{TBB} a_{TBB} C_{TBA}} \approx Const$$

U. Mattinen, J. Bobacka, A. Lewenstam, *Electroanalysis* 21 (2009) 1955.

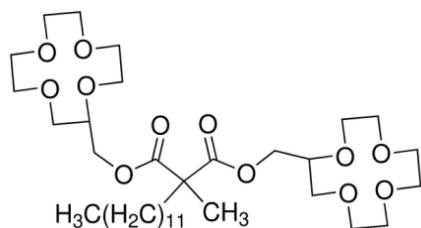
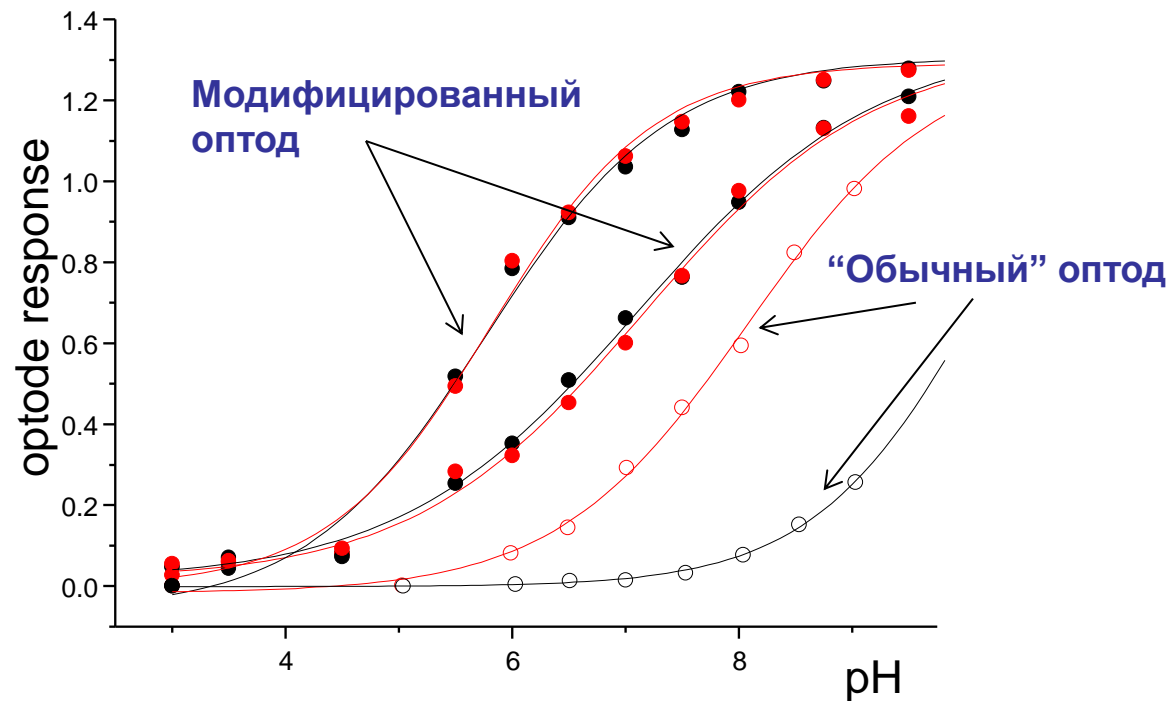
S. Anastasova-Ivanova, U. Mattinen, A. Radu, J. Bobacka, A. Lewenstam, J. Migdalski, M. Danielewski, D. Diamond, *Sens. & Actuat. B* 146 (2010) 199.



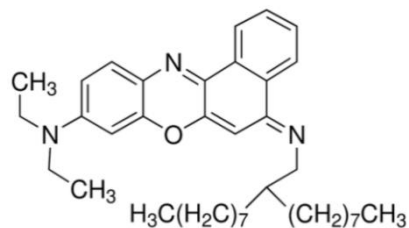
Оптод для оценки активности отдельного иона (pH)



red: $C(\text{NaCl}) = 200 \text{ mmol}$ black: $C(\text{NaCl}) = 1 \text{ mmol}$



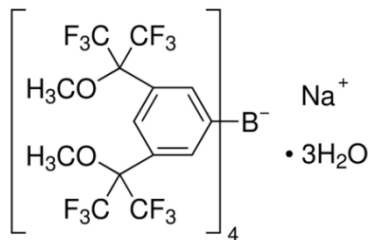
Na⁺ ионофор VI



Хромоионофор III

ПВХ, ДОС

ТВАТВВ



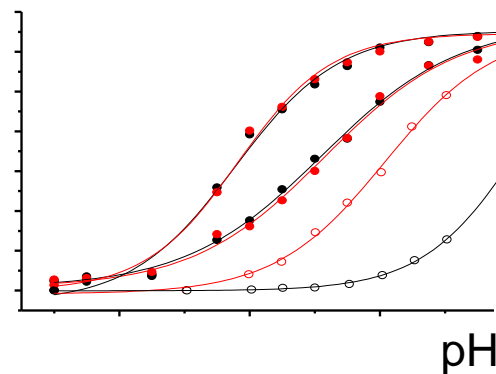
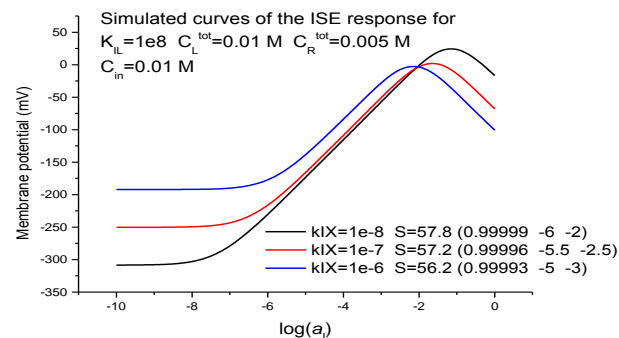
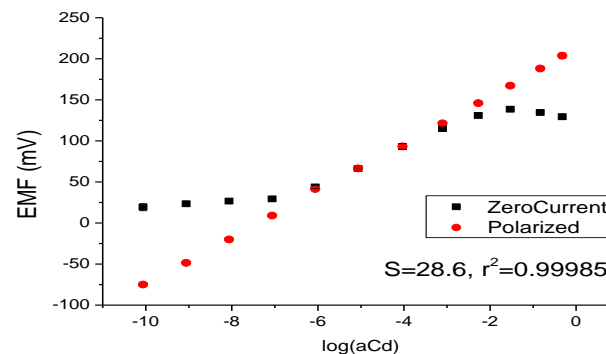
NaHFPB

Сигнал оптода зависит почти исключительно от pH, влияние Na⁺ подавлено

Рукопись подана в
Sensors & Actuators B Chemical

Выводы

- Оптимизированная гальваностатическая поляризация позволяет расширить рабочий диапазон ИСЭ как в сторону низких, так и высоких концентраций
- Очень простая модель дает единое описание отклонений потенциалов ИСЭ в разбавленных и концентрированных растворах, объясняет неполную функцию в линейной области
- Стабилизация межфазного потенциала позволяет создать оптический сенсор активности отдельного иона



Спасибо за внимание!

