

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

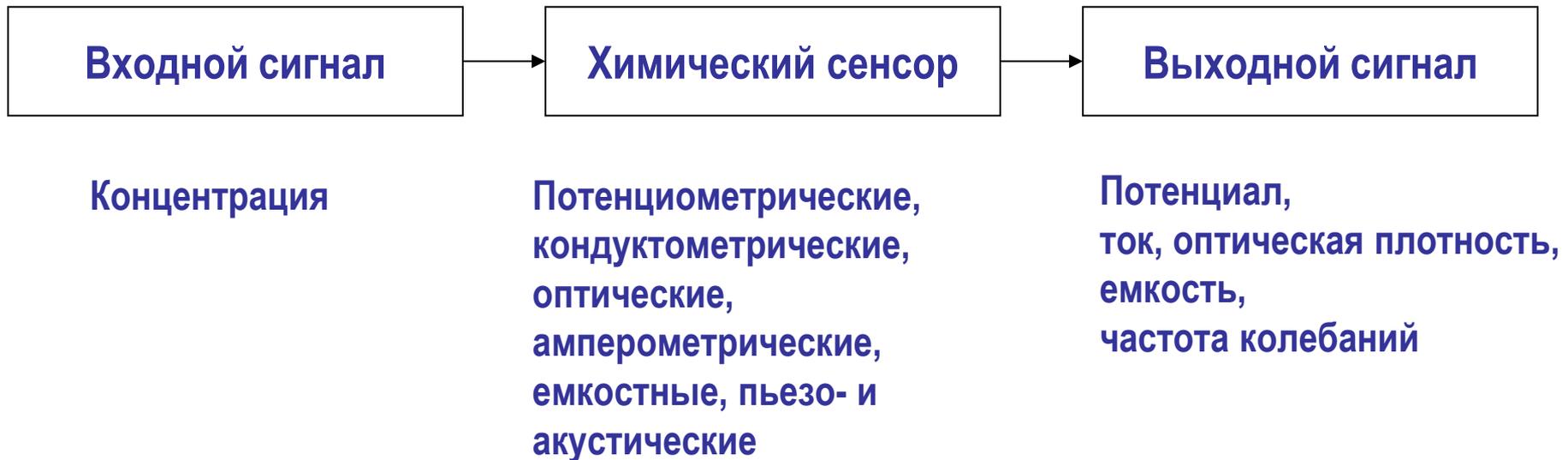


Сенсоры: физические и химические

Физические:

температура, давление, влажность, масса, ускорение

Химические: концентрация аналита



Стеклянный электрод для определения pH

старейший и наиболее важный представитель химических сенсоров

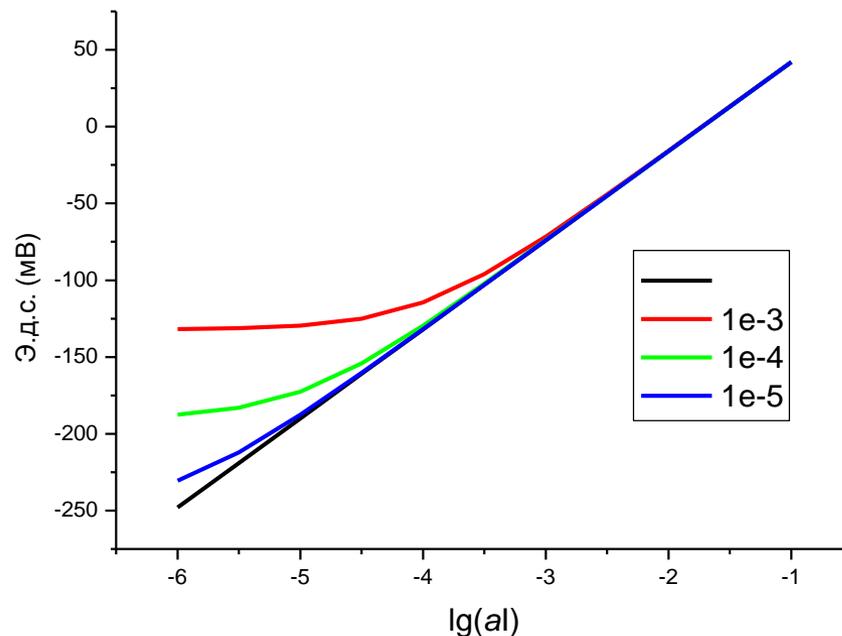


Нернст

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

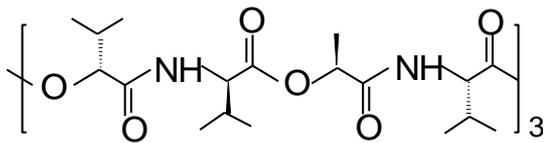
Никольский

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

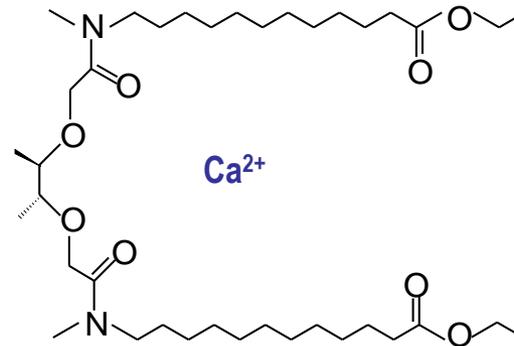


Ионофоры

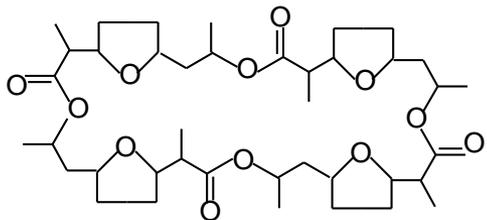
Липофильные молекулы или ионы, способные избирательно и обратимо связывать те или иные аналиты (ионы и молекулы)



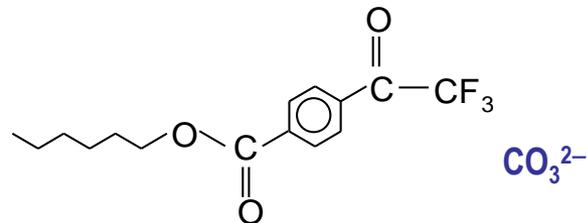
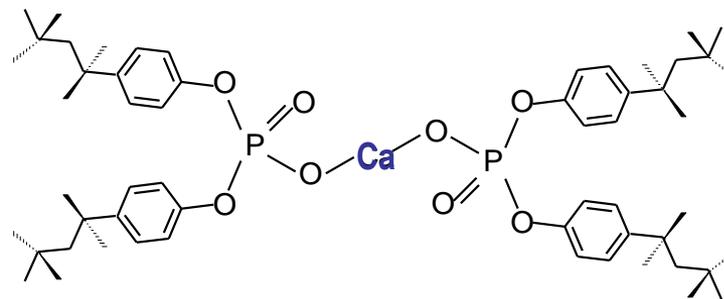
K^+ (Rb^+)



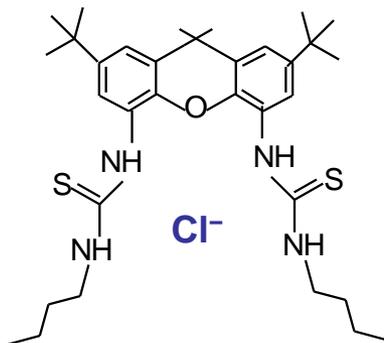
Ca^{2+}



NH_4^+



CO_3^{2-}



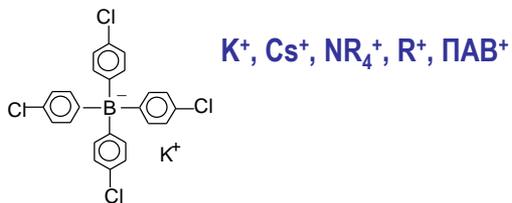
Cl^-

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

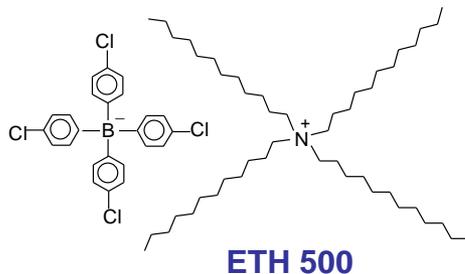
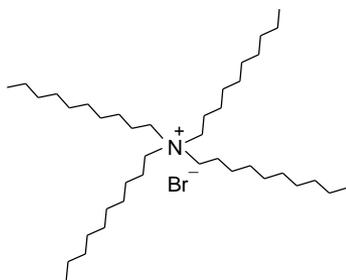
Полимерные пластифицированные мембраны на основе нейтральных и заряженных ионофоров

Поливинилхлорид (ПВХ)
Акрилаты
Силиконовые каучуки

Ионообменники

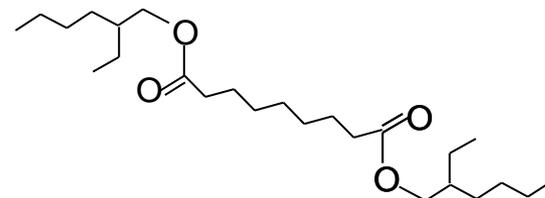


$NO_3^-, ClO_4^-, Br^-, SCN^-, R^-, ПАВ^-$

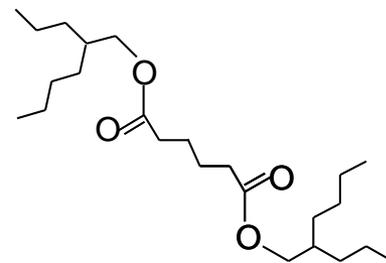


Пластификаторы

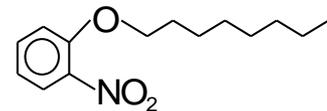
ДОС



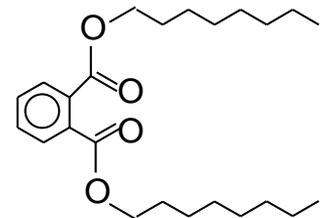
ББПА



оНФОЭ



ДОФ



Сенсоры на основе ионофоров: селективная экстракция

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



Кондуктометрический сенсор (1995, Камманн, Шульга)

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



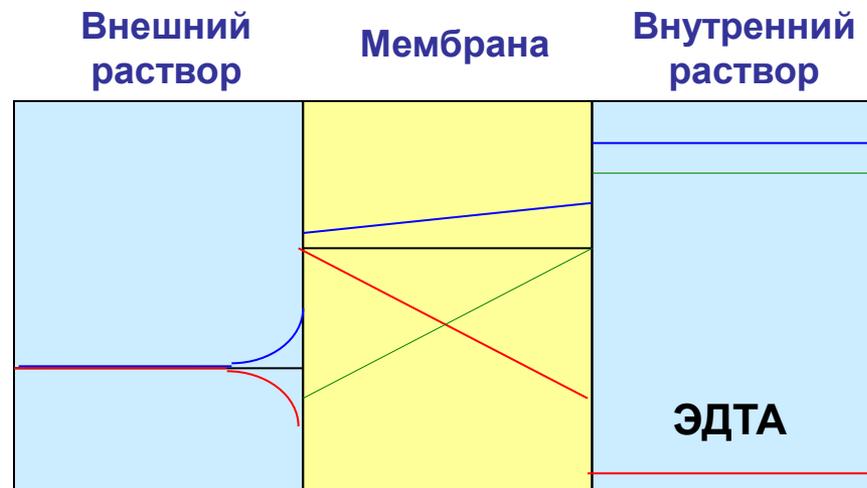
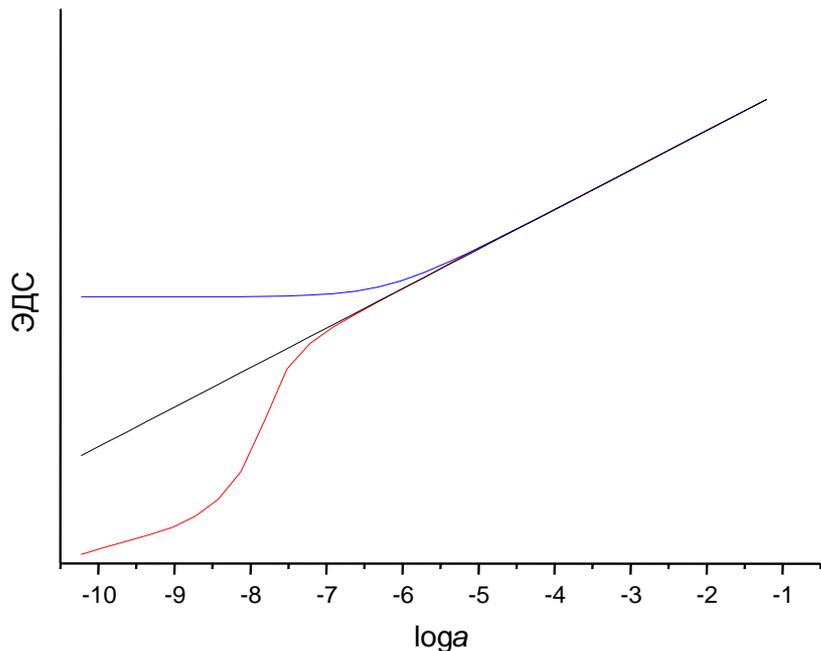
Оптический сенсор – оптод (1988, Морф, Симон)

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



Потенциометрический сенсор (1966, Симон)

Нижний предел электродной функции, эффект Сокальского



Недостаток:

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

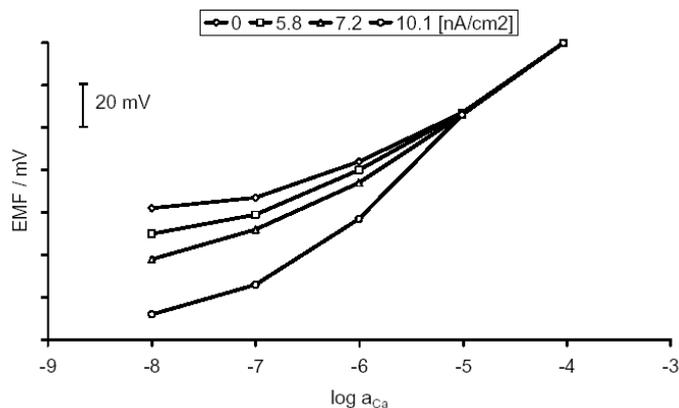
Ca²⁺, Pb²⁺ ИСЭ

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

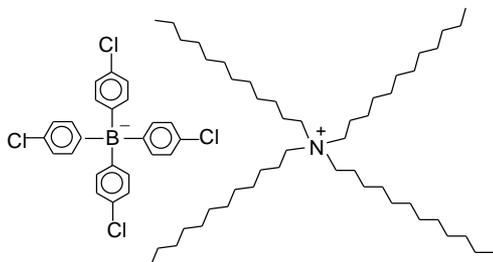
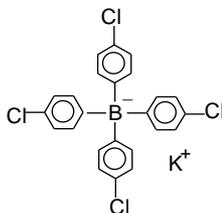
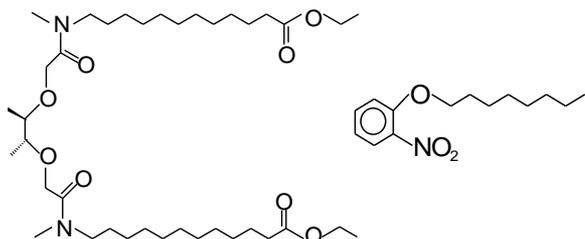
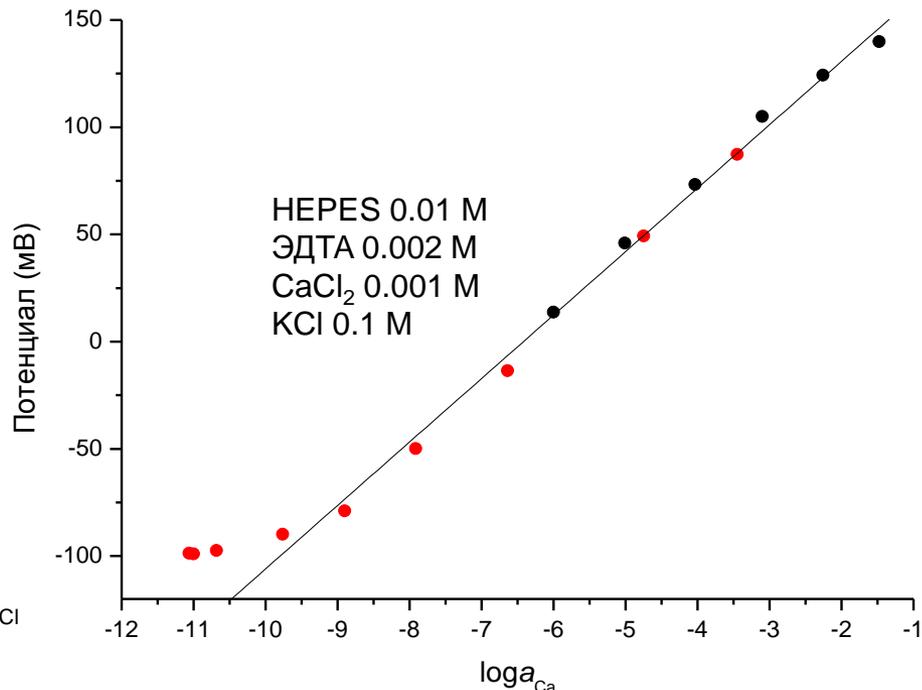
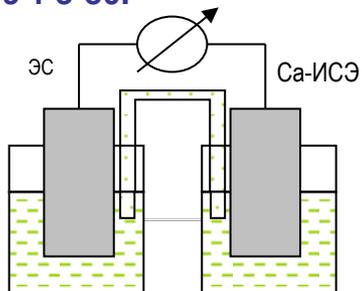
ETH 500 17 ммоль/кг

оНФОЭ, ПВХ

Ag/AgCl

Внутренний раствор: 0.01 M CaCl₂

ЭС: Ag/AgCl в 3.5 M KCl



Диссоциация Н₄ЭДТА:

pK₁ = 2.01 pK₂ = 2.66

pK₃ = 6.18 pK₄ = 10.23

Комплексообразование Са 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 Са²⁺ 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

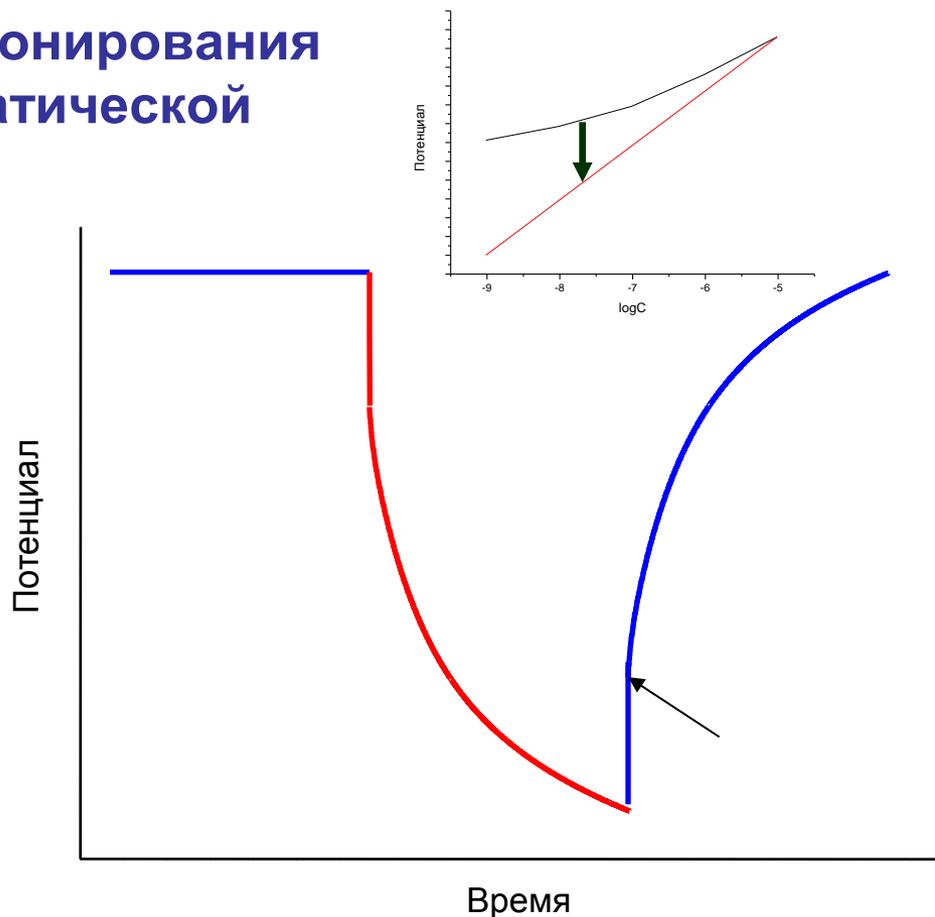
Хронопотенциометрические измерения с помощью потенциостата-гальваностата Autolab 30 с приставкой FRA 2

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:

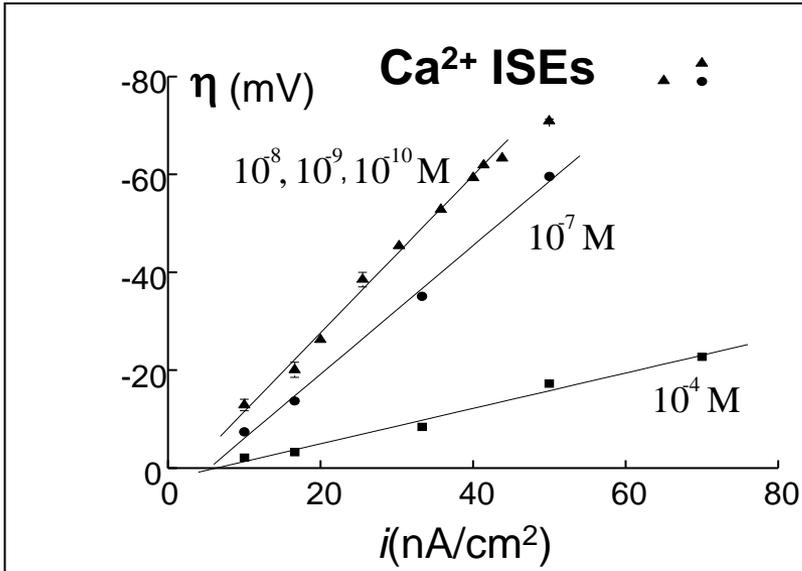
Вместо одного неизвестного (концентрации аналита) имеем две – добавляется оптимальная плотность тока, которую мы не знаем заранее, т.к. она, в свою очередь, зависит от концентрации аналита



Ca²⁺, Cd²⁺

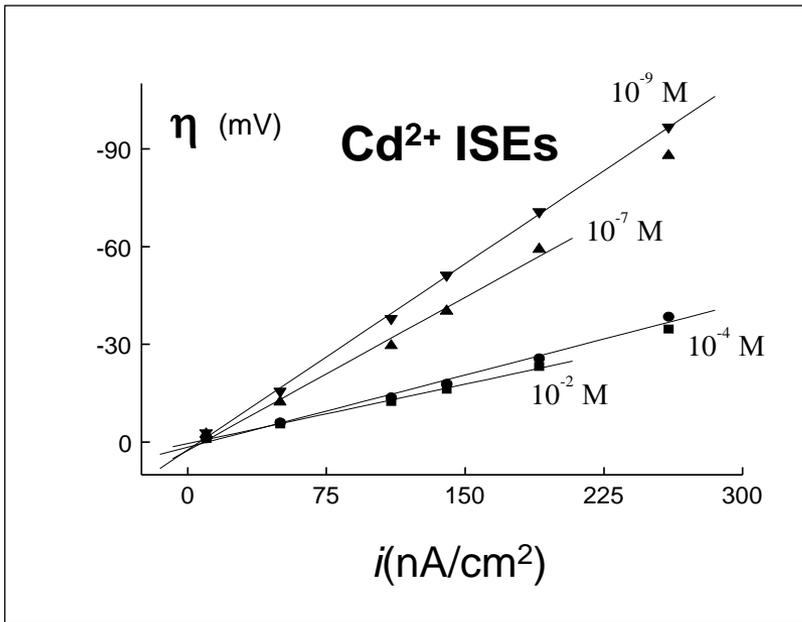
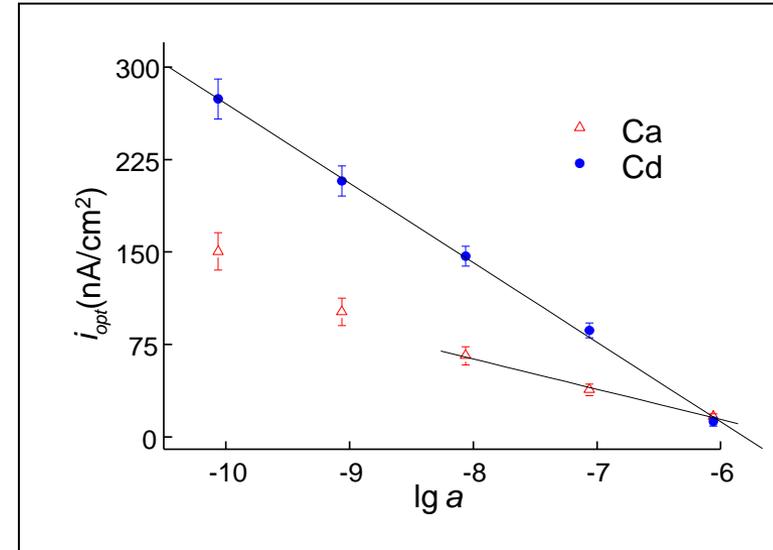


Закономерности поляризации ИСЭ



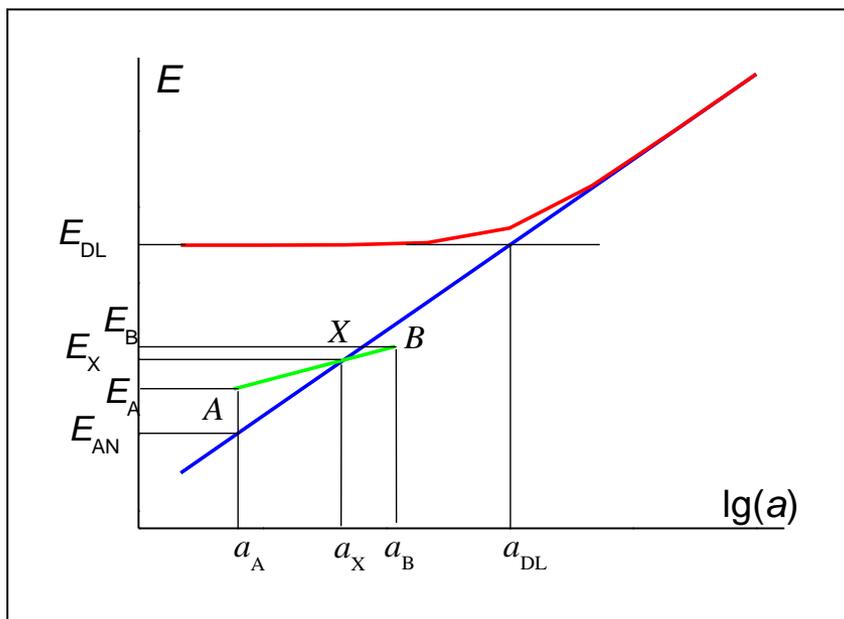
Омическое поведение: $\eta = \alpha i$ (1)

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



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

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

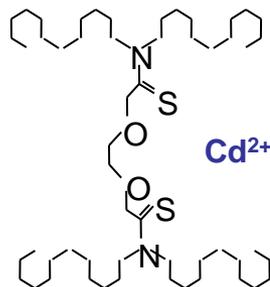
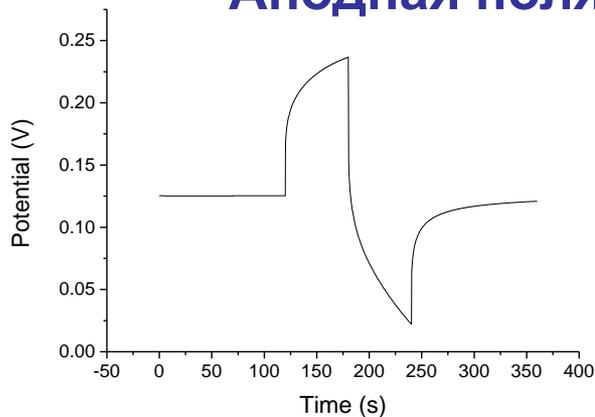
M.A. Peshkova, T. Sokalski, K.N. Mikhelson, A. Lewenstam, *Anal. Chem.* 80 (2008) 9181.

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

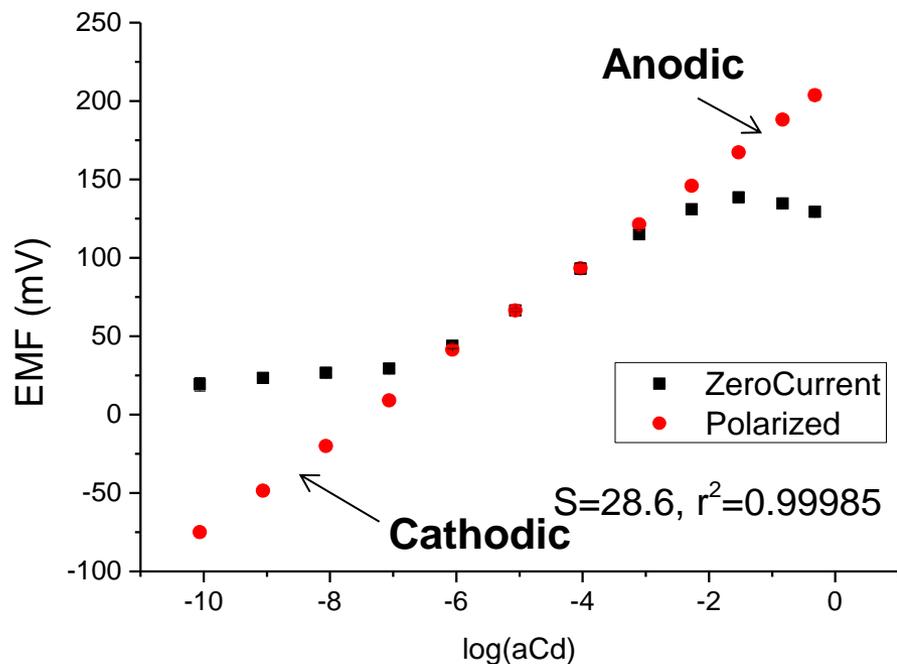
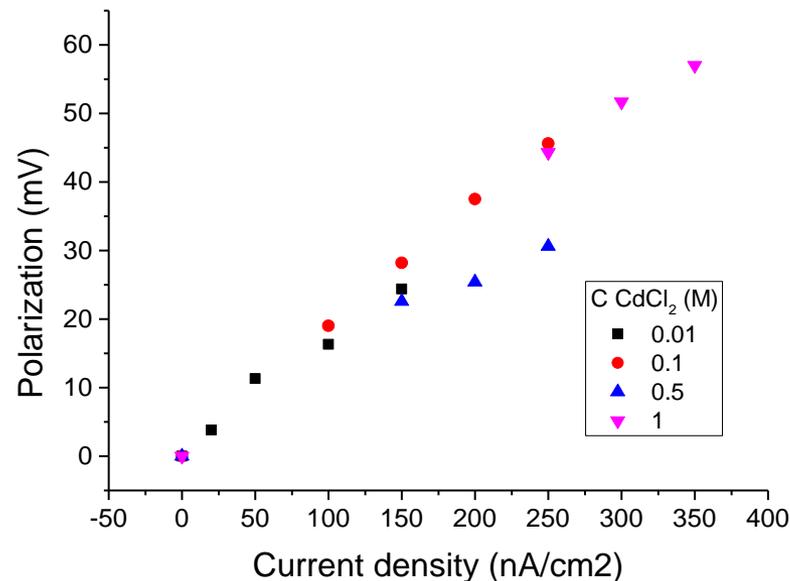
G. Lisak, T. Sokalski, J. Bobacka, L. Harju, K. Mikhelson, A. Lewenstam, *Anal. Chim. Acta* 707 (2011) 1.

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

Анодная поляризация – для улучшения верхнего предела



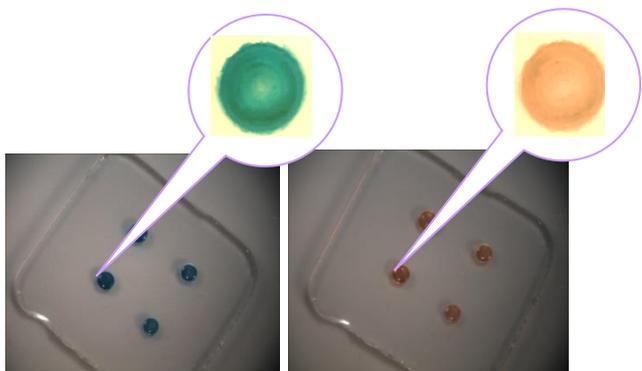
Cd^{2+} -ИСЭ, ЕТН 5435, КСИРВ, ДОС, ПВХ



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

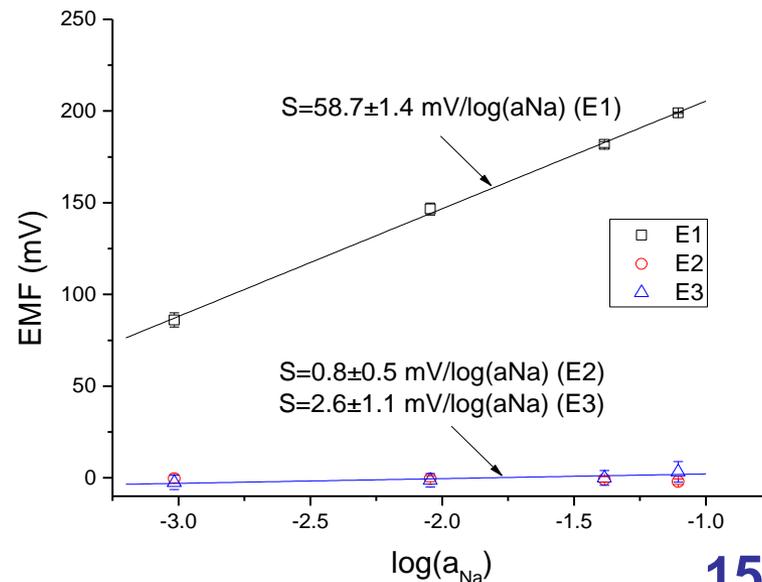
$$\frac{a_I}{a_H} = K_{exch}^{-1} \frac{\alpha}{1-\alpha} \cdot \frac{R_T^- - (1-\alpha)C_T}{L_T - (R_T^- - (1-\alpha)C_T)}$$

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

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

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

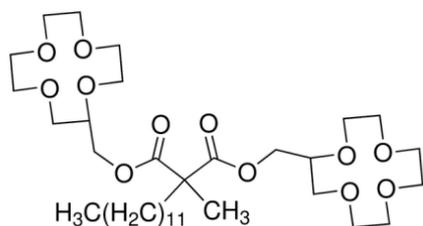
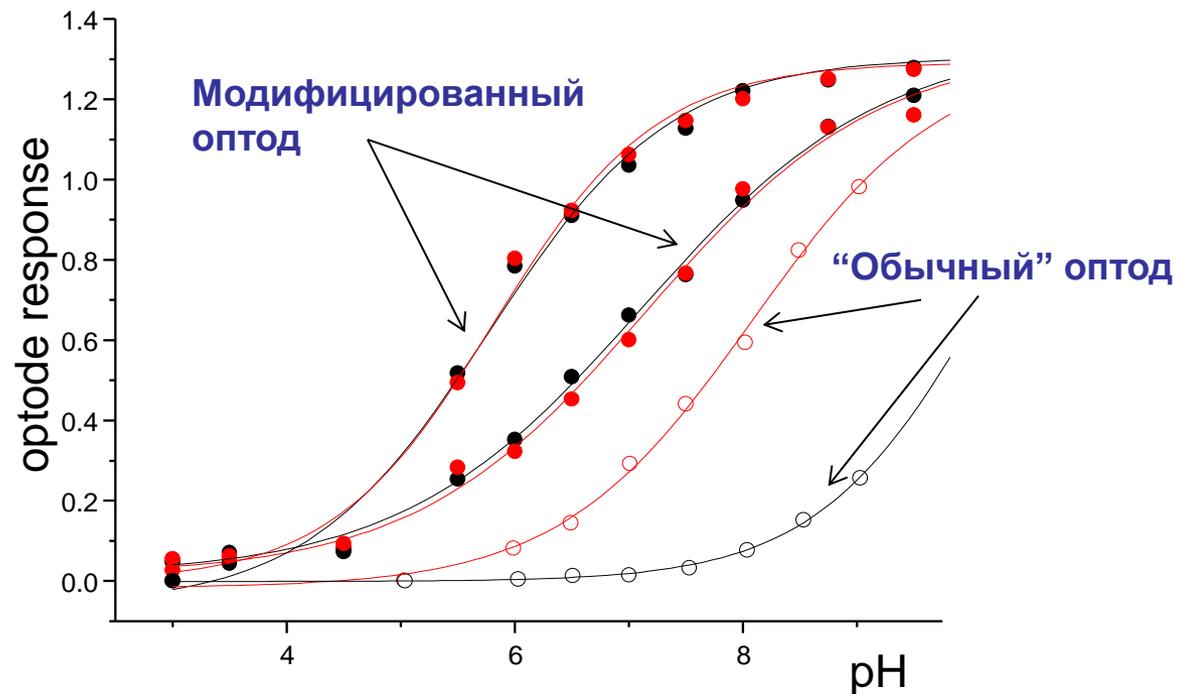
S. Anastasova-Ivanova, U. Mattinen, A. Radu, J. Bobacka, A. Lewenstam, J. Migdalski, M. Danielewski, D. Diamond, *Sens. & Actuat. B* 146 (2010) 199.



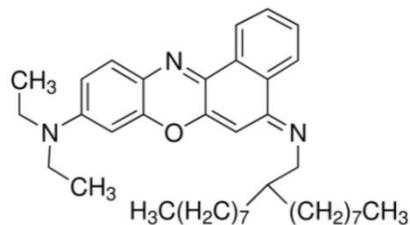
Оптод для оценки активности отдельного иона (pH)



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



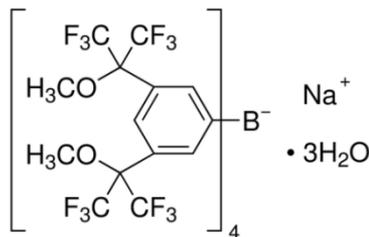
Na⁺ ионофор VI



Хромоионофор III

ПВХ, ДОС

ТВАТВВ



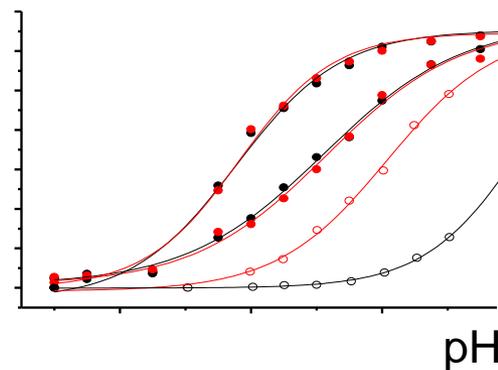
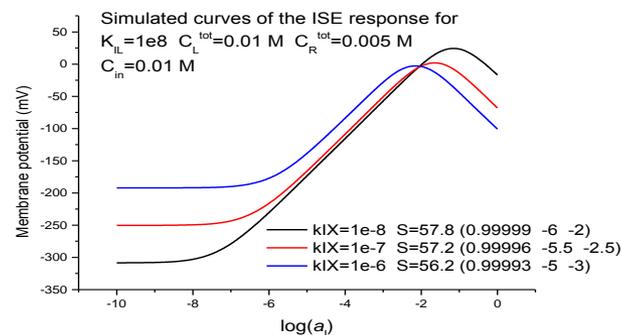
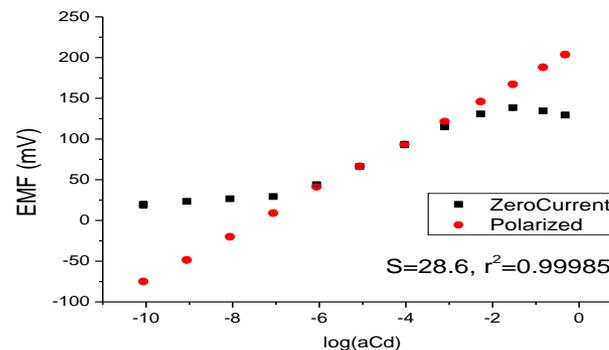
NaHFPB

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!

