

Elektrody jonoselektywne – klasyka i nowe koncepcje

Krzysztof MAKSYMIOUK*, Agata MICHALSKA – Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, Warszawa

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2015, 69, 7, 373–382

Wstęp

Elektrody jonoselektywne należą do najstarszej grupy czujników chemicznych, czyli sensorów potencjometrycznych, dla których wartość mierzonego napięcia (potencjału elektrody) dostarcza informacji o stężeniu określonych związków chemicznych w próbce. Elektrody jonoselektywne, jak wskazuje nazwa, umożliwiają pomiar stężenia, a dokładniej aktywności, określonych jonów w roztworze (nazywanych jonami głównymi) w obecności innych jonów (nazywanych jonami interferenta lub jonami przeszkadzającymi) [1,2]. Najbardziej znanym i najczęściej wykorzystywanym rodzajem elektrody jonoselektywnej jest elektroda szklana służąca do pomiaru pH roztworów wodnych w szerokim zakresie od 0 do 10–12, w zależności od składu membrany. Ideę takiej elektrody opracowano ponad sto lat temu, w 1909 r., a twórcami tej koncepcji byli Fritz Haber i polski uczonec Zygmunt Klemensiewicz.

Obecnie elektrody jonoselektywne stanowią rutynowe narzędzie analizy chemicznej, wykorzystywane m.in. w urządzeniach kontrolnych w przemyśle, w analizie klinicznej do określania stężeń wybranych jonów we krwi, w analizie środowiskowej. Na podobnej zasadzie działa popularna sonda lambda montowana w samochodach – urządzenie mierzące napięcie określa zawartość tlenu w spalinach i na tej podstawie steruje składem mieszanki paliwowo-powietrznej wprowadzanej do silnika.

Zasada pomiaru z użyciem elektrod jonoselektywnych jest bardzo prosta, polega na pomiarze siły elektromotorycznej ogniwa złożonego z dwóch elektrod, zanurzonych w roztworze próbki. Jedną z elektrod, to elektroda wskaźnikowa, czyli jonoselektywna, której potencjał selektywnie zależy od stężenia określonych jonów. Drugą elektrodą, to elektroda odniesienia, której potencjał jest stały, niezależny od składu i stężenia próbki. Istotnym wymogiem dotyczącym miernika napięcia jest jego wysoka oporność wejściowa, znacznie większa niż dla typowych woltomierzy. Jest to istotne ze względu na wysoką zwykle oporność membran elektrod jonoselektywnych, np. szklanych. Miernikami tego typu są m.in. pehametry, przeznaczone do współpracy z wymienionymi wyżej elektrodami szklanymi czułymi na zmiany pH roztworu. Urządzenia te są komercyjnie dostępne w postaci różnych modeli, m.in. jako mierniki stacjonarne lub przenośne.

Zmiany siły elektromotorycznej ogniwa zawierającego elektrodę jonoselektywną można (ze względu na stałość potencjału elektrody odniesienia) przypisać zmianom potencjału elektrody wskaźnikowej. Zależność tego potencjału, E , od stężenia jonów jest określona równaniem Nikolskiego, będącego pochodną klasycznego równania Nernsta:

$$E = E^0 + (2,3RT/zF) \log (c_i + K_{ij} c_j)$$

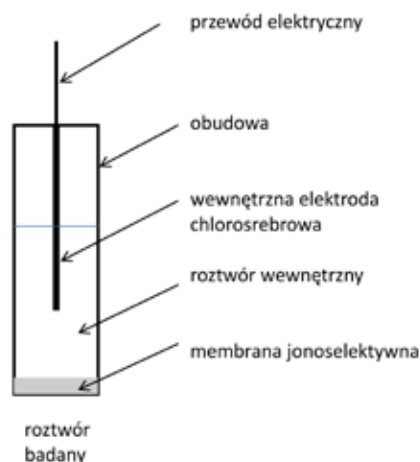
gdzie: c_i jest stężeniem jonów, na które elektroda jest czuła, c_j jest stężeniem jonów przeszkadzających (w równaniu Nikolskiego zakłada się, że jon główny i przeszkadzające mają ten sam ładunek, z). W ści-

słej postaci równania, w miejscu stężeń powinny wystąpić aktywności jonów¹, jednak w przypadku rozcieńczonych roztworów posługiwanie się stężeniami nie wnosi wielkiego błędu. K_{ij} to współczynnik selektywności określający wpływ jonów przeszkadzających na potencjał (współczynnik ten powinien być możliwie jak najmniejszy, przynajmniej $10^{-3} - 10^{-4}$); E^0 jest wielkością stałą charakterystyczną dla danej elektrody; R jest stałą gazową; T temperaturą, w K, F – stałą Faraday'a.

Potencjał elektrody zależy od stężenia jonów wolnych, czyli jonów hydratowanych, niezwiązanych w kompleksy lub osady. Podane równanie Nikolskiego wskazuje też, że czułość elektrod jonoselektywnych, rozumiana jako stosunek zmiany sygnału do odpowiadającej mu zmiany stężenia, nie jest duża. Dla jonów o ładunku ± 1 (np. kationów potasu lub anionów chlorkowych), obniżeniu stężenia do połowy początkowej wartości odpowiada teoretyczna zmiana potencjału elektrody wynosząca 18 mV (w temp. 25°C). Przykładowo, taka zmiana może dotyczyć fizjologicznego stężenia jonów potasu we krwi (norma wynosi od 3 do 6 mmol/dm³). Dla jonów o ładunku ± 2 , np. jonów wapnia, zmiana potencjału towarzysząca obniżeniu stężenia o połowę wynosi zaledwie 9 mV. Jednak w wielu wypadkach nawet ta stosunkowo niska czułość jest wystarczająca, a związane z tym problemy są kompensowane przez prostotę pomiaru i możliwość pracy z oryginalnymi próbkami bez konieczności ich przetwarzania i odpowiedniego przygotowania.

Rozwiązania klasyczne

Typowe elektrody jonoselektywne różnią się konstrukcją i składem poszczególnych komponentów, jednak pewne ich cechy są wspólne (Rys. 1). Elektroda taka zawiera membranę (stałą – szklaną, krystaliczną lub plastyczną – polimerową) oddzielającą roztwór próbki od roztworu wewnętrznego zawierającego zwykle te same jony, na które membrana jest czuła. Dodatkowo roztwór ten ma wyprowadzenie elektryczne, połączone z kablem umożliwiającym podłączenie elektrody do miernika.



Rys. 1. Budowa elektrody jonoselektywnej

¹ Aktywność to iloczyn stężenia i współczynnika aktywności: $c_i f_i$. Dla rozcieńczonych roztworów elektrolitów, zgodnie z teorią Debye'a-Hückla: $-\log f_i = 0,5z_i^2 I^{1/2} / (1 + I^{1/2})$, gdzie z_i to ładunek jonu, a I to siła jonowa roztworu, $I = 0,5 \sum c_i z_i^2$.

W przypadku elektrody szklanej membranę stanowi cienka warstwa szkła, o grubości ok. 50 – 100 μm, która może wymieniać jony wodorowe z roztworem. Wnętrze elektrody wypełnione jest zwykle roztworem kwasu chlorowodorowego (w roztworze wodnym w pełni zdysocjowanego na jony wodorowe i chlorkowe), w roztworze tym zanurzona jest elektroda wyprowadzająca (chlorosrebrowa) w postaci drutu srebrnego pokrytego trudno rozpuszczalnym osadem chlorku srebra. O potencjale elektrody szklanej w takim układzie decyduje suma potencjałów na wszystkich granicach faz. Do tej sumy należy zaliczyć potencjał wewnętrznej elektrody chlorosrebrowej, który zależy od stężenia jonów chlorkowych w roztworze wewnętrznym. Ponieważ stężenie to jest stałe, wymieniony potencjał też jest stały. Kolejnym składnikiem sumy potencjałów jest potencjał membranowy, który jest proporcjonalny do stosunku stężeń jonów wodorowych w roztworze próbki i w roztworze wewnętrznym (w którym stężenie jonów wodorowych jest stałe). Dzięki temu potencjał elektrody szklanej jest proporcjonalny do logarytmu stężenia jonów wodorowych w roztworze, czyli jest liniową funkcją pH.

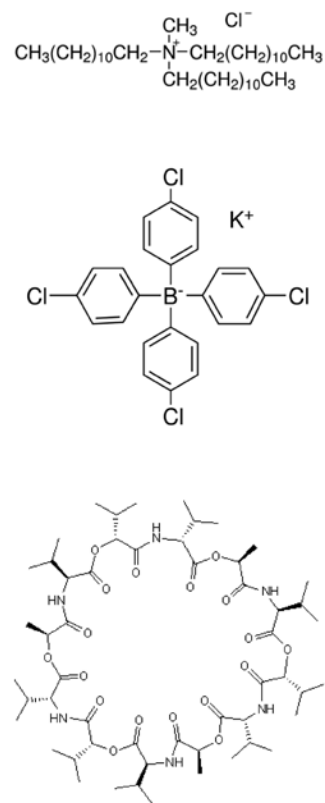
Dość długo elektroda szklana była praktycznie jedyną stosowaną w praktyce elektrodą jonoselektywną. Dopiero w latach 60. XX w. pojawiły się nowe rozwiązania. W grupie opracowanych wtedy sensorów ważne miejsce zajmuje, również dostępna komercyjnie, elektroda czuła na jony fluorkowe, opracowana przez Franta i Rossa. Znaczenie takiej elektrody jest szczególnie duże ze względu na trudność oznaczania stężeń jonów fluorkowych innymi metodami. W tej elektrodzie, w odróżnieniu od szklanej membrany elektrody pehametrycznej, stosuje się membranę w postaci monokryształu fluorku lantanu(III), domieszkowanego fluorkiem europu(II) w celu zwiększenia przewodnictwa. Elektroda wykazuje liniową zależność potencjału od logarytmu stężenia jonów fluorkowych w zakresie od 1 do 10⁶ mol/dm³ i charakteryzuje się bardzo dużą selektywnością. Najistotniejszym interferentem są jony OH⁻, stąd optymalnym zakresem pH jest przedział od 5 do 5,5, zwykle zapewniany przez dodatek buforu octanowego (środowisko nie może być zbyt kwaśne ze względu na protonowanie jonów fluorkowych). Elektroda fluorkowa jest stosowana m.in. do oznaczania fluorków dodawanych jako konserwant do próbek krwi.

Kolejny przełom w rozwoju elektrod jonoselektywnych, dokonany również w latach 60. ub. w., stanowiło wykorzystanie jonoforów – naturalnych lub syntetycznych ligandów organicznych, zapewniających elektrodzie wysoką selektywność. Wiele spośród syntetycznych jonoforów otrzymano na Politechnice w Zurychu (ETH), w grupie Simona. Z kolei w latach 70. XX w. zaczęto wykorzystywać membrany plastyczne otrzymane z plastyfikowanego polichlorku winylu (PCW) [2,3]. Membrany takie otrzymuje się w dość prosty sposób: należy przygotować roztwór wszystkich składników membrany (łącznie z PCW) w lotnym rozpuszczalniku organicznym, zwykle do tego celu stosuje się tetrahydrofuran; z tak otrzymanego roztworu, nazywanego często (również w literaturze naukowej) koktajlem, odparowuje się rozpuszczalnik i powstaje membrana o grubości ok. 100 – 200 μm. Rozwiązanie to okazało się bardzo trafne, ze względu na łatwość otrzymywania i trwałość membran oraz łatwość dobierania ich składu. Membrany z PCW znalazły zastosowanie w wielu typach elektrod jonoselektywnych, i do tej pory materiał ten stanowi pewien standard w konstrukcji elektrod jonoselektywnych, które można nazwać klasycznymi, czułym m.in. na jony K⁺, Na⁺, NH₄⁺, Ca²⁺, Pb²⁺, Ag⁺.

W klasycznej elektrodzie jonoselektywnej membrana z PCW oddziela roztwór próbki od roztworu wewnętrznego, który jak zwykle zawiera jony główne, na które elektroda jest czuła. Sama membrana ma skład zoptymalizowany z punktu widzenia jej parametrów analitycznych, właściwości mechanicznych i elektrycznych; zawiera ok. 30% wag. polichlorku winylu, ok. 65% wag. plastyfikatora, resztę (po ok. 1–2% wag.) stanowi tzw. wymiennicz jonowy i jonofor. Plastyfikator, którym zwykle jest sebacynian di(2-etyloheksylu) lub eter orto-nitrofenylooktylowy jest rozpuszczalnikiem organicznym,

niemieszającym się z wodą – zapewnia plastyczność membranie, ponieważ sam PCW jest zbyt twardy i kruchy. Wymieniaczem jonowym z kolei jest sól, w której jeden z jonów (kation lub anion) jest dużym jonem organicznym o rozbudowanej strukturze (Rys.2), charakteryzujący się dużą lipofilowością, dzięki czemu praktycznie nie jest wymywany do roztworu wodnego, ani roztworu próbki, ani wewnętrznego roztworu elektrody. Przeciwnym jest natomiast prosty jon hydrofilowy (zwykle Na⁺, K⁺ lub Cl⁻). Elektrody czułe na kationy zawierają wymiennicz kationowy, czyli sól z organicznym anionem, elektrody czułe na aniony mają wymiennicz anionowy (sól z organicznym kationem). Wymiennicz jonowy pełni podwójną rolę – zapewnia elektroobojętność membrany, np. gdy kationy główne z roztworu wiążą się z obojętnym jonoforem, do roztworu uwalniane są mobilne kationy wymiennicza jonowego. Ponadto wymiennicz jonowy zwiększa przewodnictwo elektryczne (jonowe) membrany. Jednak nawet w obecności wymiennicza jonowego oporność takiej membrany jest dość wysoka, na poziomie 10⁵, a czasem nawet 10⁶ Ω.

Jonofor, jak już wcześniej wspomniano, jest organicznym ligandem, który szczególnie w środowisku lipofilowym silnie wiąże analizowane jony i dzięki temu zapewnia selektywność membrany. Typowym przykładem naturalnego jonoforu jest walinomycyna, wiążąca selektywnie jony potasu (Rys.2).



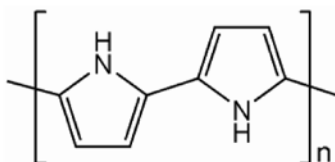
Rys.2. Wzory strukturalne (od góry): wymiennicza anionowego (chlorek tridodecylometyloamoniowy), wymiennicza kationowego (tetrakis(4-chlorofenyl)boran potasu) i jonoforu (walinomycyna)

Znane dotychczas jonofory wiążą przede wszystkim kationy. W przypadku anionów wybór dostępnych jonoforów jest bardzo ograniczony i w takiej sytuacji czynnikiem decydującym o selektywności jest powinowactwo do organicznego środowiska membrany, czyli lipofilowość anionów. Anionami nieorganicznymi o dużej lipofilowości są jony ClO₄⁻ lub NO₃⁻, natomiast małą lipofilowością charakteryzują się m.in. aniony SO₄²⁻ i F⁻.

Nowe rozwiązania

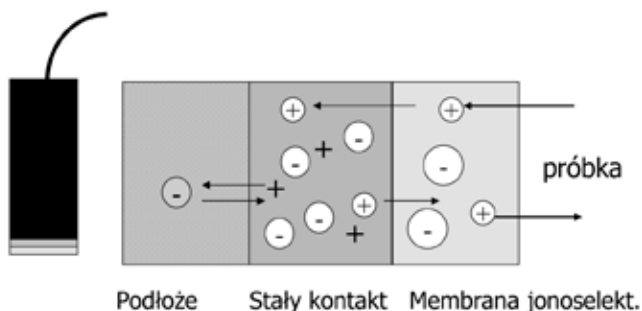
Dotychczas opisywane elektrody charakteryzują się bardzo dobrymi parametrami użytkowymi – analitycznymi, liniowym zakresem odpowiedzi w zakresie stężeń zwykle 1 – 10⁻⁵ (10⁻⁶) mol/dm³, sta-

bilnością rejestrowanego potencjału, szybkością odpowiedzi i przede wszystkim dużą selektywnością. Jednak dość istotnym mankamentem takich elektrod jest obecność roztworu wewnętrznego co wymaga pionowego ustawienia elektrody, aby zapobiec wyciekowi; roztwór taki trzeba uzupełniać, co stwarza problemy przy miniaturyzacji elektrod czy modyfikacji ich kształtu. Logicznym rozwiązaniem wydawało się skonstruowanie elektrody bez roztworu wewnętrznego. Najprostszym sposobem, zaproponowanym na początku lat 70. XX w. było nałożenie plastycznej membrany jonoselektywnej bezpośrednio na powierzchnię stałej elektrody – platynowej, złotej lub węglowej. Jednak takie uproszczenie konstrukcyjne doprowadziło do mniejszej stabilności rejestrowanego potencjału i gorszej powtarzalności. Przyczyną tego był bezpośredni kontakt dwóch ośrodków o znacznie różniących się właściwościach elektrycznych – membrany charakteryzującej się dość niskim przewodnictwem jonowym i podłoża elektrodowego będącego przewodnikiem elektronowym. Oba ośrodki nie miały wspólnych nośników ładunku i na ich styku powstawała tzw. zablokowana granica faz o małej pojemności elektrycznej. W wyniku tego, nawet tak minimalne przepływy prądu, jakie są charakterystyczne dla pomiaru napięcia, mogły spowodować znaczące zmiany potencjału. Przyczyną obserwowanej niestabilności mogło być też tworzenie się cienkiej warstwy roztworu elektrolitu między membraną i podłożem o składzie zmieniającym się w trakcie pomiaru.



Rys.3. Wzór polipirolu

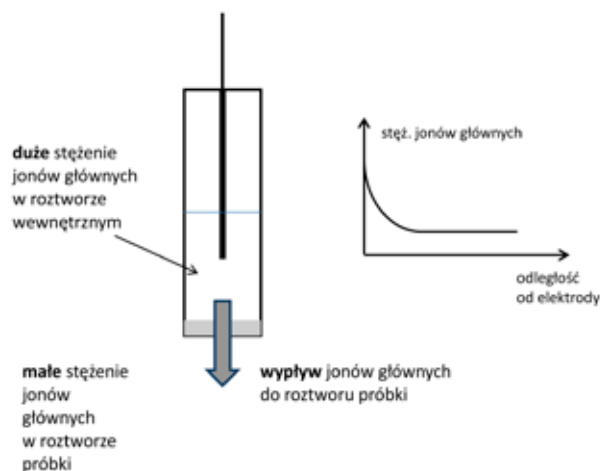
Kolejny, istotny przełom dotyczący konstrukcji i parametrów użytkowych elektrod jonoselektywnych nastąpił w latach 90. XX w. Wtedy też zaproponowano rozwiązanie polegające na umieszczeniu między podłożem i membraną tzw. stałego kontaktu [4]. Materiałem stałego kontaktu był polimer przewodzący, polipirol (Rys.3), który dzięki obecności sprzężonych wiązań podwójnych, po utlenieniu (i wygenerowaniu w łańcuchu takiego polimeru ładunków dodatnich) jest dość dobrym przewodnikiem elektronowym. Jednocześnie, ponieważ ładunek dodatni w strukturze takiego polimeru jest kompensowany przez aniony, materiał ten charakteryzuje się też przewodnictwem jonowym. W rezultacie polimer przewodzący jest jednocześnie przewodnikiem elektronowym i jonowym, czyli może wymieniać jony z membraną jonoselektywną i elektrony z podłożem elektrodowym (Rys.4). Dzięki temu nie ma tu zablokowanej granicy faz i taka elektroda jonoselektywna (nazwana elektrodą *all-solid-state*) może charakteryzować się podobnymi do typowej elektrody z roztworem wewnętrznym parametrami analitycznymi. Dobre rezultaty dało też zastosowanie innych polimerów przewodzących.



Rys.4. Budowa elektrody jonoselektywnej ze stałym kontaktem (po lewej) i schemat wymiany ładunku na granicach faz takiej elektrody

W kolejnych latach podejmowano następne próby uproszczenia konstrukcji, zmierzające m.in. do otrzymania tanich elektrod jednorazowego użytku. Zaproponowano rozwiązania typowe dla technologii półprzewodnikowych, polegające na wytwarzaniu płaskich elektrod jonoselektywnych z membraną na podłożu krzemowym [3,5], zaproponowano też wytwarzanie elektrod metodą sitodruku [6,7]. Autorzy niniejszego opracowania również zaproponowali dwa nowe rozwiązania. Jedno z nich, to tanie jednorazowe elektrody plastikowe, gdzie na podłożu z folii nanosi się zawiesinę polimeru przewodzącego [8]. Po wyschnięciu uzyskuje się warstwę polimeru przewodzącego, który pełni jednocześnie rolę elektronowo przewodzącego podłoża i stałego kontaktu. Drugi rodzaj elektrod (opisany w publikacji [9]), to elektroda typu *all-solid-state*, gdzie wszystkie składowe są nakładane metodą napyłania (*spray coating*) na podłożu z folii. W obu przypadkach otrzymane elektrody charakteryzowały się bardzo dobrymi parametrami analitycznymi.

Lata 90. XX w. przyniosły też prawdziwy przełom w zrozumieniu mechanizmów funkcjonowania elektrod jonoselektywnych, co przyczyniło się do znacznego obniżenia granicy wykrywalności tych sensorów (do granicy 10^{-9} , a niekiedy 10^{-12} mol/dm³, co jest już typowe dla niektórych znacznie bardziej kosztownych metod spektroskopowych). Współtwórcą tego przełomu był dr Tomasz Sokalski z Uniwersytetu Warszawskiego, we współpracy z prof. Pretschem z ETH w Zurichu, który zwrócił uwagę na decydującą rolę przepływów jonów w warunkach bezprądowych [10,11]. Gdy elektroda jest zanurzona w roztworze o bardzo małym stężeniu analizowanych jonów, może nastąpić samorzutny przepływ tych jonów z roztworu wewnętrznego (zawierającego zwykle duże stężenie tych jonów), poprzez membranę, do roztworu próbki (Rys.5). W rezultacie, w warstwie przyelektrodowej roztworu próbki stężenie analizowanych jonów jest większe niż w głębi roztworu próbki, co prowadzi do sztucznego zawyżenia wyniku i jest źródłem obserwowanej granicy wykrywalności na poziomie 10^{-5} – 10^{-6} mol/dm³. Zaproponowano rozwiązanie polegające na buforowaniu jonów w roztworze wewnętrznym, np. przez wprowadzenie ligandów, które będą wiązały jony, prowadząc do znacznego obniżenia stężenia wolnych jonów głównych w roztworze wewnętrznym.



Rys.5. Schemat ilustrujący przyczynę podwyższonej granicy wykrywalności elektrody jonoselektywnej

Nowe rozwiązania dotyczyły też materiału membrany jonoselektywnej. Pojawiły się publikacje w których proponowano zastąpienie dotychczas stosowanego polichlorku winylu m.in. przez materiały poliakrylanowe [12]. Zaletą poliakrylanów jest duża różnorodność monomerów, co pozwala łatwiej dobierać właściwości membrany. Membrany takie łatwo otrzymuje się na drodze fotopolimeryzacji, bezpośrednio na podłożu elektrodowym; materiały te w niektórych przypadkach nie wymagają dodatku plastyfikatora. Jest to istotna zaleta ze względu na możliwość wymywania plastyfikatora do badanego roztworu dla typowych membran z PCW. Kolejną zaletą poliakrylanów jest znacznie

mniej ruchliwość jonów w fazie takiej membrany, w porównaniu z PCW. Prowadzi to wprawdzie z jednej strony do zwiększenia oporności membrany, ale z drugiej – zmniejsza szybkość przepływu jonów, co (jak opisano wyżej) jest korzystne z punktu widzenia uzyskania niższej granicy wykrywalności.

Ostatnie lata w naukach przyrodniczych i technicznych przyniosły ogromne zainteresowanie nanostrukturami i nanotechnologią. Nanostruktury i nanocząstki zaczynają być też wykorzystywane w konstrukcji elektrod jonoselektywnych. Mogą być m.in. zastosowane jako dodatek do membran jonoselektywnych – np. dość ciężkie (w skali molekularnej) nanocząstki złota związane z jonoforem pozwalają na unieruchomienie cząsteczki jonoforu w membranie [13]. Inny przykład, to dodanie nanocząstek platyny do membrany poliakrylanowej powodujące znaczące obniżenie jej oporności [14]. Dzięki temu zachowane zostają korzyści związane z niskim współczynnikiem dyfuzji i wynikającym z tego obniżeniem granicy wykrywalności, a z drugiej strony mniejsza oporność wpływa na zwiększenie stabilności rejestrowanego sygnału potencjałowego.

Dzięki dużemu stosunkowi powierzchni do objętości nanocząstek metali szlachetnych lub węgla (np. nanorurek węglowych), granica faz warstwy nanocząstek z roztworem elektrolitu lub materiałem membrany charakteryzuje się dużą pojemnością elektryczną. Dlatego wymienione nanostruktury mogą stanowić alternatywę dla typowych stałych kontaktów z polimerów przewodzących. Również w opracowanej przez autorów metodzie wytwarzania elektrod jonoselektywnych metodą *spray coating* [9], wykorzystano nanorurki węglowe w podwójnej roli podłoża elektrodowego i stałego kontaktu.

Jeszcze inna możliwość zastosowań nanostruktur, to modyfikacja, np. nanocząstek złota lub grafenu, odpowiednimi ligandami oddziałującymi z kationami metali. W ten sposób można otrzymać alternatywną membranę jonoselektywną o niskiej oporności i obiecujących parametrach analitycznych [15].

Polaryzacja prądowa elektrod jonoselektywnych

Dotychczas opisane elektrody były zwykle wykorzystywane w pomiarach napięciowych (bezprądowych). Jednak już od początku XXI w. w odniesieniu do elektrod jonoselektywnych coraz częściej wykorzystuje się typowe elektrochemiczne metody prądowe, przede wszystkim polaryzację galwanostatyczną. Oczywiście komplikuje to cały pomiar i zwiększa koszt koniecznej aparatury, jednak uzyskiwane korzyści wydają się bardzo istotne. Pierwotnie polaryzację galwanostatyczną wykorzystano do obniżenia granicy wykrywalności elektrod jonoselektywnych. Przyjmując, że przyczyną podwyższonej granicy wykrywalności jest samorzutny wypływ kationów z roztworu wewnętrznego, przez membranę, do roztworu próbki, narzucenie odpowiedniego prądu katodowego może wymusić przepływ kationów w przeciwnym kierunku, skompensować samorzutny wypływ i doprowadzić do obniżenia granicy wykrywalności [16]. Niestety, słabym punktem tej metody jest trudność przewidzenia optymalnej wartości prądu.

Później zaproponowano jednak lepsze rozwiązania. Polaryzacja galwanostatyczna w postaci pulsów prądowych okazała się pomocna przy oznaczaniu stężeń jonów organicznych (oligopeptydów lub sacharydów) o dużym ładunku elektrycznym [17]. Przykładami takich analitów mogą być heparyna i protamina, których obecność ma znaczenie dla procesów krzepnięcia krwi. Z równania Nikolskiego wynika, że dla jonów o dużym ładunku, nachylenie zależności potencjału (w warunkach równowagowych) od logarytmu stężenia jest bardzo małe, czyli zastosowanie elektrod jonoselektywnych nie daje dobrych rezultatów analitycznych. W rzeczywistości jednak, nachylenie takiej zależności jest dość duże, ponieważ jony organiczne (o dużej lipofilowości) są samorzutnie ekstrahowane do membrany. Zachodzi proces nieodwracalny prowadzący jednak do tego, że krzywa zależności potencjału od stężenia zmienia się w czasie.

W tej sytuacji pomocna okazała się pulsowa polaryzacja prądowa, w sposób kontrolowany wymuszająca określony przepływ jonów, zapewniająca w rezultacie stabilną w czasie charakterystykę analityczną o dużym nachyleniu.

Polaryzacja prądowa pomaga też przezwyciężyć teoretyczną granicę czułości potencjometrii, wyznaczoną przez nachylenie zależności potencjału od logarytmu stężenia nieprzekraczające 59 mV dla jonów o ładunku ± 1 w temp. 25°C. Zastosowanie polaryzacji katodowej pozwala w sposób kontrolowany obniżyć stężenie kationów w warstwie przyelektrodowej (w stosunku do głębi roztworu) i uzyskać tzw. efekt ponadnernstowski, czyli nachylenie zależności potencjału od logarytmu stężenia wyższe od teoretycznego.

Polaryzacja prądowa może być wykorzystywana nie tylko do bezpośredniego wpływania na granicę wykrywalności, bądź czułość. Można ją wykorzystać do kontrolowanej zmiany składu membrany i w rezultacie do poprawy parametrów analitycznych w warunkach bezprądowych. Do niedawna uważano (i taką procedurę stosowano w warunkach klasycznych), że stabilne zależności analityczne uzyskuje się dla w pełni wysyczonej membrany jonoselektywnej. Przez pełne wysycenie rozumie się, że ładunek centrów wymiany jonowej (czyli organicznych jonów lipofilowych wymieniających jonowego) jest w pełni skompensowany przez jony główne. Jednak w takiej sytuacji łatwiej o uwalnianie tych jonów do roztworu próbki i podwyższenie granicy wykrywalności. Okazało się, że korzystniejszą (niższą) granicę wykrywalności można uzyskać, gdy wysycenie membrany nie jest pełne, tzn. ładunek części miejsc wymiany jonowej jest kompensowany przez inne jony niż jony główne. Dogodnym sposobem kontrolowanego, przez dobór ładunku, wprowadzania określonych jonów do membrany okazała się polaryzacja galwanostatyczna [18].

To tylko niektóre przykłady spośród bogatych możliwości, jakie daje zastosowanie elektrochemicznych technik prądowych w odniesieniu do elektrod jonoselektywnych. Badania takie są intensywnie rozwijane i stanowią obiekt zainteresowania wielu grup badawczych na świecie. Badania dotyczące tej grupy sensorów prowadzone są także w Polsce, m.in. na Politechnice Warszawskiej i Uniwersytecie Warszawskim oraz w Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie i na Politechnice Gdańskiej.

Podsumowanie

Elektrody jonoselektywne, to uznane i skomercjalizowane narzędzie analizy chemicznej. Sensory te są od dawna powszechnie stosowane w praktyce, jednocześnie w ich długiej – bo blisko stuletniej – historii kilkakrotnie pojawiały się przełomowe idee, które wytyczały nowe kierunki rozwoju tych sensorów: synteza jonoforów, membrany plastyczne, obniżenie granicy wykrywalności, konstrukcje bez roztworu wewnętrznego, nowe polimerowe materiały membranowe, metody prądowe. Wydaje się, że z jednej strony czujniki te będą nam w dalszym ciągu w rutynowy sposób towarzyszyć w różnych dziedzinach działalności praktycznej, ale z drugiej strony nauki podstawowe nie powiedziały tu swego ostatniego słowa. Rozwój innych dziedzin chemii, a także postęp w elektronice i nanotechnologii, może przyczynić się nowych etapów rozwoju sensorów jonoselektywnych.

Podziękowanie

Artykuł powstał w ramach projektu badawczego sfinansowanego ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji numer DEC-2013/09/B/ST4/00098.

Literatura

1. Camman K.: *Zastosowanie elektrod jonoselektywnych*. WNT, Warszawa 1977.
2. Mikhelson K.N.: *Ion-Selective Electrodes*. Springer, Berlin, Heidelberg 2013.
3. Brzózka Z. (red.): *Miniaturyzacja w analityce*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2005.

4. Cadogan A., Gao Z., Lewenstam A., Ivaska A., Diamond D.: *All-solid-state sodium-selective electrode based on a calixarene ionophore in a poly(vinyl chloride) membrane with a polypyrrole solid contact*. *Analytical Chemistry* 1992, **64**, 2496–2501.
5. Wyglądacz K., Malinowska E., Jaźwiński J., Brzózka Z.: *Design of miniaturized nitrite sensors based on silicon structure with back-side contacts*. *Sensors and Actuators B—Chemical* 2002, **83**, 109–114.
6. Koncki R., Tymecki Ł., Zwierkowska E., Głab S.: *Screen-printed copper ion-selective electrodes*. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 2000, **367**, 393–395.
7. Vazquez M., Danielsson P., Bobacka J., Lewenstam A., Ivaska A.: *Solution-cast films of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) as ion-to-electron transducers in all-solid-state ion-selective electrodes*. *Sensors and Actuators B—Chemical* 2004, **97**, 182–189.
8. Michalska A., Maksymiuk K.: *All-plastic, disposable, low detection limit ion-selective electrodes*. *Analytica Chimica Acta* 2004, **523**, 97–105.
9. Jaworska E., Scarpa G., Schmidt M., Maksymiuk K., Michalska A.: *Spray-coated all-solid-state potentiometric sensors*. *Analyst* 2014, **139**, 6010–6015.
10. Sokalski T., Ceresa A., Zwickl T., Pretsch E.: *Large improvement of the lower detection limit of ion-selective polymer membrane electrodes*. *Journal of American Chemical Society* 1997, **119**, 11347–11348.
11. Sokalski T., Zwickl T., Bakker E., Pretsch E.: *Lowering the detection limit of solvent polymeric ion-selective electrodes. I. Modeling the influence of steady-state ion fluxes*. *Analytical Chemistry* 1999, **71**, 1204–1209.
12. Heng L.Y., Hall E.A.H.: *Methacrylate-acrylate based polymers of low plasticizer content for potassium ion-selective membranes*. *Analytica Chimica Acta* 1996, **324**, 47–56.
13. Jagerszki G., Grun A., Bitter I., Toth K., Gyurcsanyi R.: *Ionophore-gold nanoparticle conjugates for Ag⁺-selective sensors with nanomolar detection limit*. *Chemical Communications* 2010, **46**, 607–609.
14. Jaworska E., Kisiel A., Maksymiuk K., Michalska A.: *Lowering the resistivity of polyacrylate ion-selective membranes by platinum nanoparticles addition*. *Analytical Chemistry* 2011, **83**, 438–445.
15. Woźnica E., Wójcik M.M., Wojciechowski M., Mieczkowski J., Bulska E., Maksymiuk K., Michalska A.: *Dithizone modified gold nanoparticles films for potentiometric sensing*. *Analytical Chemistry* 2012, **84**, 4437–4442.
16. Pergel E., Gyurcsanyi R.E., Toth K., Lindner E.: *Picomolar detection limits with current-polarized Pb²⁺ ion-selective membranes*. *Analytical Chemistry* 2001, **73**, 4249–4253.
17. Shvarev A., Bakker E.: *Reversible electrochemical detection of nonelectroactive polyions*. *Journal of American Chemical Society* 2003, **125**, 11192–11193.
18. Pawłowski P., Kisiel A., Michalska A., Maksymiuk K.: *Potentiometric responses of ion-selective electrodes after galvanostatically controlled incorporation of primary ions*. *Talanta* 2011, **84**, 814–819.

*Prof. dr hab. Krzysztof MAKSYMIOUK pracuje na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego od ukończenia studiów w 1983 r. Tytuł profesora uzyskał w 2009 r. Jego zainteresowania naukowe dotyczą różnych aspektów elektrochemii, właściwości i zastosowań polimerów przewodzących, m.in. w czujnikach elektrochemicznych, a także badania mechanizmów funkcjonowania, optymalizacji konstrukcji i parametrów analitycznych elektrod jonoselektywnych. Opublikował ok. 100 prac naukowych.
e-mail: kmaks@chem.uw.edu.pl

Prof. dr hab. Agata MICHALSKA pracuje na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego od ukończenia studiów w 1989 r. Tytuł profesora uzyskała w 2012 r. Jej zainteresowania naukowe dotyczą czujników elektrochemicznych i optycznych, analitycznych zastosowań polimerów przewodzących, zastosowania mikro- i nanostruktur w analizie chemicznej, przede wszystkim w elektrodach jonoselektywnych i nanosensorach fluorometrycznych. Opublikowała ok. 90 prac naukowych.
e-mail: agatam@chem.uw.edu.pl

Aktualności z firm

News from the Companies

Bayer MaterialScience pod nowym szyldem

Koncern Bayer ogłosił, iż od 1 września br. spółka Bayer MaterialScience zmieni nazwę na Covestro. Najpóźniej w połowie 2016 r. Bayer wprowadzi ją na giełdę. Plan przekształcenia Bayer MaterialScience w odrębną spółkę ogłoszono we wrześniu 2014 r. (kk)
(<http://www.plastech.pl>, 1.06.2015)

ZMIANY PERSONALNE

Nowy członek zarządu Radpolu

Rada nadzorcza Radpolu podjęła decyzję o powołaniu na stanowisko członka zarządu Rafała Trzeciaka, dotychczasowego dyrektora operacyjnego grupy oraz prezesa spółki Finpol Rohr. Tym samym zarząd Radpolu będzie działał w składzie trzyosobowym, oprócz Trzeciaka zasiada w nim także dotychczasowy prezes Radpolu, Daniel Dajewski, oraz wiceprezes Andrzej Sielski.

Rafał Trzeciak z firmą Radpol związany jest od listopada 2014 r. Zajmuje stanowisko dyrektora operacyjnego grupy Radpol, a od 30 marca 2015 r. również prezesa wchodzącej w skład grupy spółki Finpol Rohr. Rafał Trzeciak posiada wieloletnie doświadczenie w zarządzaniu procesami operacyjnymi w znanych międzynarodowych firmach jak: Hutchinson Poland Sp. z o.o., Eaton Truck Components Sp. z o.o. czy Philips Lighting Poland SA. Przed przyjściem do Radpolu, w latach 2008–2014, w Hutchinson Poland kompleksowo zarządzał produkcją

tworząc jeden z najlepszych zakładów w grupie pod kątem organizacji produkcji i osiągania kluczowych wskaźników operacyjnych. W Eaton Truck Components w latach 2005–2008 pełnił funkcję szefa zakładu, dyrektora jakości oraz kierownika jakości produkcji. W Philips Lighting Poland od 2004 r. do 2005 r. zajmował stanowisko *quality managera* w regionie Europy Środkowej i Wschodniej. W spółce Meblomak, z którą związany był w latach 2002–2004, pracował jako kierownik ds. jakości i logistyki oraz pełnomocnik zarządu do spraw zarządzania jakością. Rafał Trzeciak jest absolwentem Wydziału Zarządzania i Ekonomii Politechniki Gdańskiej. Ukończył także liczne kursy i szkolenia, m.in. z zakresu zarządzania, zarządzania produkcją i zarządzania zasobami ludzkimi. (kk)

(<http://www.plastech.pl>), 10.06.2015)

Zarząd Brenntag AG powiększa swoje grono

Zgodnie z wcześniejszymi zapowiedziami Stefana Zuschke, przewodniczącego Rady Nadzorczej Brenntag AG, z dniem 1 lipca 2015 r. zarząd firmy zmieni swój skład. Z końcem czerwca br. obecny członek zarządu William Fidler odchodzi na emeryturę, a do Stevena Hollanda (CEO) oraz Georga Müllera (CFO) dołączają: Karsten Beckmann, Markus Klähn oraz Henri Nejade. (kk)

(<http://www.brenntag.pl>), 15.06.2015)

Dokończenie na stronie 382