

Elektrody jonoselektywne ze stałym kontaktem do oznaczania niskich stężeń ołowiu, kadmu, miedzi i cynku

Cecylia Wardak*

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań dotyczące opracowania elektrod jonoselektywnych czułych na jony ołowiu, kadmu, miedzi i cynku charakteryzujących się niską granicą wykrywalności. Opracowano nowy typ elektrod ze stałym kontaktem na bazie elektrody chlorosrebrowej zawierających w polimerowej membranie nowy jonowy składnik cieczy jonową. Wzbogacenie jonoczułej membrany cieczą jonową pozwoliło na obniżenie oporności membrany, obniżenie granicy wykrywalności i poprawę selektywności. Zastosowano cieczy z anionem chlorkowym dzięki czemu zdefiniowany został potencjał elektrody wewnętrznej Ag/AgCl, co z kolei zaowocowało poprawą stabilności i odtwarzalności potencjału uzyskanych czujników.

Wprowadzenie

Elektrody jonoselektywne (ISE ang. Ion-Selective Electrode) to popularne i powszechnie stosowane narzędzie analityczne. W ostatnich latach coraz większym powodzeniem cieszą się elektrody jonoselektywne z polimerową membraną bez elektrolitu wewnętrznego tzw. elektrody ze stałym kontaktem (SCISE ang. Solid Contact Ion-Selective Electrode). Elektrody tego typu w porównaniu do swoich klasycznych odpowiedników z roztworem wewnętrznym mają wiele zalet. Brak roztworu wewnętrznego umożliwia otrzymanie elektrody o znacznie mniejszych rozmiarach i dowolnym kształcie przy jednoczesnym obniżeniu kosztów produkcji. Elektrody ze stałym kontaktem szczególnie dobrze sprawdzają się w pomiarach przeprowadzanych w terenie poza laboratorium, gdyż są znacznie bardziej od-

porne na zniszczenie, prostsze w obsłudze i transporcie. Ponadto SCISEs charakteryzują się często niższą granicą wykrywalności co jest związane z eliminacją wycieku jonu głównego z roztworu wewnętrznego przez membranę do przymembranowej warstwy roztworu próbki [1].

SCISEs to pierwszy krok do opracowania mikroelektrod, gdyż jak wiadomo wyeliminowanie roztworu elektrolitu wewnętrznego jest konieczne do miniaturyzacji elektrod jonoselektywnych. W przypadku elektrod o małych rozmiarach zazwyczaj zwiększa się opór elektrody, co w konsekwencji prowadzi do zwiększenia szumów i niestabilności potencjału. Dlatego tak istotne jest opracowanie SCISEs o niskiej oporności membrany wykazujących stały i stabilny potencjał.

Pierwowzorem SCISEs była konstrukcja typu „coated

wire”, w której jonoczuła polimerowa membrana pokrywała bezpośrednio platynowy drut [2,3]. Problemem w konstrukcji tego typu elektrod jest niestabilność i słaba odtwarzalność potencjału spowodowana nie zdefiniowaną termodynamicznie granicą faz pomiędzy membraną o przewodnictwie jonowym, a elektrodą wewnętrzną o przewodnictwie elektronowym [4, 5]. Badania ostatnich lat wykazały, że przyczyną dryftu potencjału w elektrodach ze stałym kontaktem jest również bardzo cienka warstwa wodna, która może tworzyć się pomiędzy polimerową membraną, a elektrodą wewnętrzną. Skład tej warstwy zmienia się wraz ze zmianą składu próbki i pH, co prowadzi do niestabilności potencjału elektrody [6-8]. W literaturze dotyczącej elektrod ze stałym kontaktem opisane są różne sposoby poprawy stabilności i odtwa-

rzalności potencjału SCISEs. Najczęściej spotykanym rozwiązaniem jest nałożenie odpowiedniej warstwy pośredniej zapewniającej właściwy mechanizm przekazywania ładunku pomiędzy jonoczułą membraną, a przetwornikiem. Jako warstwy pośrednie stosowane są polimery przewodzące o przewodnictwie jonowo-elektronowym [9-12], hydrożele z unieruchomionym elektrolitem wewnętrznym [13], samoorganizujące się warstwy redox [14], nanocząstki metali [15, 16] i nanomateriały węglowe [17-18]. Inny sposób to modyfikacja membrany polegająca na dodaniu składnika przewodzącego np. polimeru przewodzącego lub nanorurek węglowych bezpośrednio do jonoczułej membrany [19, 20].

Nowa koncepcja elektrod ze stałym kontaktem przedstawiona w niniejszej pracy polega na modyfikacji składu



polimerowej membrany poprzez dodatek cieczy jonowej przy jednoczesnym zastosowaniu odpowiedniej warstwy pośredniej. Jako warstwę pośrednią zastosowano plastyfikowany polichlorek winylu (PVC) z kilkuprocentowym dodatkiem cieczy jonowej, który pełnił rolę elektrolitu wewnętrznego. Ta sama ciecz jonowa stosowana była do preparatyki jonoczułej membrany.

Ciecze jonowe (IL ang. Ionic Liquid) to organiczne związki chemiczne składające się wyłącznie z jonów, dużego organicznego kationu i mniejszego nieorganicznego lub organicznego anionu. W cieczach jonowych najpopularniejsze obecnie są dwa kationy 1,3-dialkiloimidazoliowy i 1-alkilopirydyniowy. Wśród anionów nieorganicznych najczęściej spotykany jest heksafluorofosforan, tetrafluoroboran, chlorek, di(trifluorometylosulfonylo)amid oraz chlorogliniany. Liczba możliwych kombinacji kation-anion jest ogromna i szacuje się ją na około 10^{18} . Ciecze jonowe to sole, których temperatura wrzenia jest niższa niż temperatura wrzenia wody. Związki te mają wiele ciekawych właściwości, które pozwalają na ich bardzo szerokie zastosowanie praktyczne [21-24].

Z punktu widzenia zastosowania w membranach elektrod jonoselektywnych istotne znaczenie mają takie cechy jak:

- budowa jonowa,
- dobre przewodnictwo prądu elektrycznego,
- stabilność termiczna,
- dobre właściwości ekstrakcyjne,

- nietoksyczność,
- niska prężność par w temperaturze pokojowej,
- niepalność.

Do preparatyki membran SCL-SEs wybrane zostały ciecze jonowe z anionem chlorkowym pochodne 3-metyloimidazolu. Wybrano ciecze z anionem chlorkowym ze względu na rodzaj stosowanej elektrody wewnętrznej, którą była elektroda chlorosrebrowa Ag/AgCl. Założono, że dodanie do fazy membranowej stykającej się bezpośrednio z elektrodą Ag/AgCl cieczy jonowej w postaci chlorkowej w jednoznaczny sposób określi potencjał tej elektrody, a jonowa budowa tych związków poprawi parametry elektryczne membrany. Dalszymi kryteriami wyboru tych związków była ich rozpuszczalność w plastyfikatorach stosowanych do preparatyki membrany oraz dobre właściwości ekstrakcyjne.

Ciecze jonowe dzięki budowie jonowej mogą pełnić w jonoczułej membranie funkcje lipofilowego dodatku jonowego. W elektrodach kationoselektywnych najczęściej stosowane są fenyloborany litowców i ich pochodne np. fenyloboran sodu (NaPB), tetrakis(4-chlorofenylo)boran potasu (KTpClPB), tetrakis[3,5bis-(trifluorometylo)]boran potasu i inne. Sole te spełniają w membranie kilka ważnych funkcji. Po pierwsze ograniczają interferujący wpływ anionów z fazy wodnej, które mogą ulegać koekstrakcji z kationem do membrany jako pary jonowe. Po drugie znacznie obniżają oporność membrany, co korzystnie wpływa na szybkość ustalania

się potencjału [25]. Obecność soli lipofilowej na skutek jej właściwości jonowymiennych zwiększa ekstrahowalność wszystkich kationów, dlatego jej stężenie w membranie musi być starannie dobrane. Zbyt duży dodatek soli o charakterze wymieniaacza jonowego może spowodować utratę selektywności na dany kation [36]. Zawartość soli lipofilowej w membranie zależy od stężenia jonoforu. Stosuje się nie więcej niż 100% [mol] soli lipofilowej w stosunku do ilości jonoforu [25].

Żeby ocenić wpływ cieczy jonowej na parametry elektrody równolegle badano elektrody o takiej samej konstrukcji z membraną zawierającą tradycyjny dodatek jonowy KTpClPB.

Część eksperymentalna

Do preparatyki membran oprócz matrycy z polichloroku winylu (PVC) stosowano następujące składniki:

- ciecze jonowe: chlorek 1-etylo-3-metyloimidazolu (EMImCl), chlorek 1-butylo-3-metyloimidazolu (BMImCl), chlorek 1-heksylo-3-metyloimidazolu (HMImCl), chlorek 1-decylo-3-metyloimidazolu (DMImCl), chlorek 1-benzylo-3-etyloimidazolu (BnMImCl);
- sól lipofilowa: tetrakis(4-chlorofenylo)boran potasu (KTpClPB);
- jonofory: jonofor na jony ołowiu (II)-(tetr-butyllocalix(4) arena-tetrakis(N,N-dimetylotioacetamid)(lead ionophore IV), jonofor na jony kadmu N,N,N',N'tetrabutyl-3,6-dioxaoctanodi(tioamid) (cadmium ionophore I), jonofor na jony miedzi-N,N,N',N'tetracy-

kloheksylo-2,2-tidiacetamid (copper(II) ionophore IV), jonofor na jony cynku- 2-(2'-hydroksynaftylo-1')-1,3,4-tiadiazol;

- plastyfikatory: ftalan dibutylo (DBF), adypinian bis(butylo-pentylo) (BBPA), eter 2-nitrofenylo-2-oktylo (NPOE), ftalan dioktylo (DOP), fosforan tributylu (TBP), fosforan tris(2-etyloheksylo) (TEHP).

Konstrukcja elektrody i preparatyka membrany

W oparciu o wymienione wyżej związki skonstruowano elektrody jonoselektywne. Faza membranowa badanych elektrod składa się z warstwy wewnętrznej, w której umieszczona jest wewnętrzna elektroda wyprowadzająca Ag/AgCl oraz z właściwej membrany, która obok składników warstwy wewnętrznej zawiera dodatkowo jonofor. W celu przygotowania warstwy wewnętrznej odważono składniki (PVC, plastyfikator, ciecz jonowa lub sól lipofilowa), dokładnie wymieszano w łaźni ultradźwiękowej, odpowietrzono pod próżnią i napełniano nią teflonowy czujnik elektrody aż do pokrycia elektrody chlorosrebrowej. Tak przygotowany czujnik umieszczano w temperaturze ok. 90-110°C na okres 10 minut. Do przygotowania warstwy zewnętrznej sporządzono odważki składników w takim samym stosunku wagowym jak w warstwie wewnętrznej lecz z dodatkiem odpowiedniego jonoforu. Tak przygotowaną mieszaninę odpowietrzano i nakładano na żelowaną warstwę wewnętrzną, a następnie

ponownie umieszczano w suszarce w temperaturze 90°C na około 5 min. Czujnik teflonowy montowano następnie do korpusu elektrody i kondycjonowano w roztworze jonu głównego o stężeniu 1×10^{-3} mol L⁻¹. Konstrukcja elektrod opisana jest dokładniej we wcześniejszych pracach [27-30]. Pomiarów SEM dokonywano wobec chlorosrebrowej elektrody odniesienia Orion 90-02 w temperaturze pokojowej, w roztworach mieszanych mieszałem mechanicznym z użyciem 16-kanalowego systemu zbierania danych (Lawson Labs. Inc. USA) sprzężonego z komputerem. Pomiar pH wykonano przy użyciu elektrody szklanej Orion 82-72.

Wyniki

Pierwszym etapem weryfikacji pracy elektrod było sprawdzenie takich parametrów jak granica wykrywalności, zakres pomiarowy, czułość, selektywność, zakres pH, czas odpowiedzi i oporność. W drugim etapie badań porównywano stabilność, odtwarzalność i odwracalność potencjału elektrod oraz testowano elektrody na obecność warstwy wodnej.

Granica wykrywalności i nachylenie charakterystyki elektrod

Odpowiedź elektrod zawierających ciecz jonową w membranie zależy od rodzaju tej cieczy oraz od rodzaju plastyfikatora użytego do preparatyki membrany. W większości badanych układów elektrody zawierające ciecz jonową w membranie wykazywały niższą o ponad 1 rząd wielkości granicę wykrywalności i lepszą czułość niż takie same elektrody bez cieczy jonowej. W przypadku elektrod ołowiowych poprawę parametrów w wyniku zamiany KTpCIPB na ciecz jonową uzyskano dla elektrod zawierających w membranie jako plastyfikatory NPOE oraz mieszaninę NPOE i (BBPA) 1:1 ww. [31]. W przypadku Cd-SCISEs badano membrany zawierające trzy plastyfikatory NPOE, ftalan dioktylowy (DOP) i BBPA+NPOE (3:1 w/w). Obniżenie granicy wykrywalności i zwiększenie czułości w stosunku do elektrod bez cieczy jonowej w membranie uzyskano dla następujących kombinacji IL- plastfikator: EMIm-NPOE, BMImCl-NPOE, EMIm-DOP, BMImCl-DOP,

HMImCl-DOP, DMImCl-DOP, BnMImCl-DOP. Dla elektrod z membraną opartą na plastyfikatorze BBPA+NPOE (3:1 ww.) uzyskano ponadnernstowskie nachylenie charakterystyki bez zauważalnej poprawy granicy wykrywalności [28].

Podobne badania nad optymalizacją składu membran elektrod selektywnych w stosunku do jonów cynku wykazały, że wyraźne obniżenie granicy wykrywalności z zachowaniem nernstowskiego nachylenia charakterystyki wykazywały elektrody zawierające w membranie plastyfikator NPOE i ciecz jonową BMImCl lub HMImCl oraz plastyfikator TBP+TEHP (1:1 ww.) i ciecz jonową EMImCl lub BMImCl [29].

Dla Cu-SCISEs badano jako plastyfikator tylko NPOE. Spośród badanych cieczy jonowych znaczącą poprawę granicy wykrywalności (prawie 2 rzędy wielkości w porównaniu do elektrody bez IL w membranie) i teoretyczne nachylenie charakterystyki uzyskano dla elektrody zawierającej EMImCl. Elektrody, których membrana zawierała BMImCl i HMImCl wykazywały

ponadnernstowskie nachylenie krzywej kalibrowania oraz niższą o około pół rzędu granicę wykrywalności w porównaniu do elektrody z membraną o tradycyjnym składzie [30]. Porównanie parametrów elektrod zawierających w membranie ciecz jonową z parametrami elektrod zawierających w membranie KTpCIPB przedstawiono w tabeli 1.

Wbrew oczekiwaniom usunięcie roztworu wewnętrznego nie spowodowało znaczącej poprawy granicy wykrywalności. Membrany SCISEs kondycjonowane w roztworze jonu głównego o stężeniu 10^{-3} M zawierają ten jon na stosunkowo wysokim poziomie. Występuje w tym przypadku analogiczne zjawisko jak w klasycznych ISEs, czyli wyciek jonu głównego z membrany do przymembranowej warstwy roztworu [32]. Skutkiem tego w rozcieńczonych roztworach próbki stężenie jonu głównego w przymembranowej warstwie roztworu jest wyższe niż w głębi i obserwujemy zawyżoną granicę wykrywalności. Badania dotyczące elektrod ze stałym kontaktem wykazały, że na granicę wykrywalności tych elektrod istotny wpływ ma skład i stężenie roztworu kondycjonującego [33]. Dlatego dla opracowanych SCISEs sprawdzano możliwości obniżenia granicy wykrywalności. Stosując różne procedury kondycjonowania elektrod uzyskano zgodnie z oczekiwaniem niższe granice wykrywalności na poziomie 10^{-8} - 10^{-9} M. Zestawienie optymalnych procedur

Tabela 1. Porównanie parametrów elektrod zawierających w membranie ciecz jonową (optymalny skład) z parametrami elektrod zawierających w membranie tradycyjny dodatek jonowy KTpCIPB

| Rodzaj SCISE | Rodzaj dodatku jonowego | Nachylenie charakterystyki, mV/pa | Granica wykrywalności, M | Zakres pomiarowy, M |
|--------------|-------------------------|-----------------------------------|--------------------------|---|
| Pb-SCISE | BMImCl | 29,0 | $4,8 \times 10^{-7}$ | 1×10^{-6} - 1×10^{-1} |
| Pb-SCISE | KTpCIPB | 22,2 | $1,8 \times 10^{-6}$ | 1×10^{-5} - 1×10^{-1} |
| Cd-SCISE | EMImCl | 30,8 | $2,9 \times 10^{-7}$ | 1×10^{-6} - 1×10^{-1} |
| Cd-SCISE | KTpCIPB | 23,7 | $3,6 \times 10^{-6}$ | 1×10^{-5} - 1×10^{-1} |
| Cu-SCISE | EMImCl | 28,6 | $3,5 \times 10^{-7}$ | 1×10^{-6} - 1×10^{-1} |
| Cu-SCISE | KTpCIPB | 33,6 | $2,9 \times 10^{-5}$ | 1×10^{-4} - 1×10^{-1} |
| Zn-SCISE | BMImCl | 28,7 | $2,9 \times 10^{-7}$ | 1×10^{-6} - 1×10^{-1} |
| Zn-SCISE | KTpCIPB | 30,5 | $4,9 \times 10^{-6}$ | 1×10^{-5} - 1×10^{-1} |



kondycjonowania i osiągniętych granic wykrywalności dla poszczególnych elektrod przedstawia tabela 2.

Selektywność

Jednym z najważniejszych parametrów elektrody jest jej selektywność, której ilościową miarą jest potencjometryczny współczynnik selektywności. Selektywność elektrody determinowana jest przez jonofor, który odpowiada za wybiórczą i odwracalną ekstrakcję jonu głównego do membrany. Na selektywność elektrody wpływ mają także pozostałe składniki membrany: sól lipofilowa, plastyfikator oraz poli-merowa matryca.

Wpływ cieczy jonowych na selektywność badanych elektrod sprawdzono wyznaczając ich współczynniki selektywności i porównując ze współczynnikami selektywności elektrod zawierających w membranie ten sam jonofor i plastyfikator oraz sól lipofilową KTpCIPB. Wartości współczynników selektywności wyznaczano metodą roztworów oddzielnych [34]. W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że elektrody zawierające w membranie ILs z anionem chlorkowym wykazywały lepszą selektywność niż elektrody z membraną o tradycyjnym składzie [27-30]. Poprawę selektywności zaobserwowano dla wszystkich elektrod zawierających ciecz jonową w membranie. Było to zaskakujące biorąc pod uwagę fakt, że stężenie ILs w membranie było ponad pięciokrotnie większe (>500% mol) niż stężenie jonoforu. Dlatego kolejnym etapem ba-

Tabela 2. Optymalne procedury kondycjonowania oraz osiągnięte granice wykrywalności badanych SCISEs

| Rodzaj SCISE | Procedura kondycjonowania elektrody | Granica wykrywalności, M |
|--------------|--|--------------------------|
| Pb-SCISE | 1x10 ⁻³ M Pb(NO ₃) ₂ + 1x10 ⁻⁴ M HNO ₃ (6 h) następnie 1x10 ⁻⁷ M Pb(NO ₃) ₂ + 1x10 ⁻⁴ M HNO ₃ (24 h) | 4,3x10 ⁻⁹ |
| Cd-SCISE | 1x10 ⁻³ M Cd(NO ₃) ₂ (12 h) następnie 1x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ Cd(NO ₃) ₂ + 1x10 ⁻² mol L ⁻¹ NaNO ₃ + 1x10 ⁻³ mol L ⁻¹ Na ₂ EDTA pH=5,0 (24h) | 1,4x10 ⁻⁹ |
| Cu-SCISE | 1x10 ⁻³ M Cu(NO ₃) ₂ + 1x10 ⁻⁴ M HNO ₃ (24 h) następnie 1x10 ⁻⁷ M Cu(NO ₃) ₂ + 1x10 ⁻⁴ M HNO ₃ (24 h) | 3,2x10 ⁻⁸ |
| Zn-SCISE | 1x10 ⁻³ M Zn(NO ₃) ₂ + 1x10 ⁻⁴ M HNO ₃ (24 h) następnie 1x10 ⁻⁷ M Zn(NO ₃) ₂ + 1x10 ⁻⁴ M HNO ₃ (24 h) | 6,9x10 ⁻⁸ |

dań było sprawdzenie potencjałotwórczych właściwości ILs. W tym celu skonstruowano tzw. „puste elektrody”, których membrany zawierały oprócz plastyfikatora i PVC tylko ciecz jonową lub KTpCIPB (bez jonoforu), a następnie sprawdzono ich odpowiedź w roztworach Pb(NO₃)₂, Cd(NO₃)₂, Cu(NO₃)₂, i Zn(NO₃)₂ oraz NaNO₃, NaCl, Na₂SO₄ i NaClO₄. W wyniku tych pomiarów stwierdzono, że elektrody zawierające tylko ciecz jonową w membranie bez jonoforu charakteryzują się bardzo małą czułością rzędu kilku mV/dekadę w stosunku do badanych jonów metali oraz nie wykazują czułości na aniony. Natomiast elektrody zawierające w membranie KTpCIPB bez jonoforu wykazywały czułość na wszystkie badane kationy. Nachylenie krzywych kalibracyjnych tych elektrod wynosiło ponad 20 mV/dekadę. Stąd wniosek, że badane ILs wykazują znacznie słabsze właściwości jonowymienne niż tradycyjna sól lipofilowa KTpCIPB. Lepsze wartości współczynników selektywności uzyskane dla elektrod opartych na cieczy jonowej w porównaniu do współczynników selektyw-

ności elektrod opartych na KTpCIPB są wynikiem różnicy we właściwościach jonowymiennych. Obecne w membranie ciecze jonowe na skutek bardzo słabych właściwości jonowymiennych nie zwiększają ekstrahowalności jonów interferujących, a zwiększając siłę jonową w membranie ułatwiają ekstrakcję jonu głównego. Zawartość IL w membranie może znacznie przewyższać stężenie jonoforu i nie powoduje to utraty selektywności. Z kolei sól lipofilowa o właściwościach jonowymiennych zwiększa ekstrakcję wszystkich kationów zmniejszając selektywność elektrody. Efekt ten zależy oczywiście od stężenia soli lipofilowej w membranie. Badania Cu-SCISE zawierających w membranie odpowiednio

0,5% i 3% w/w KTpCIPB wykazały, że zwiększenie stężenia soli lipofilowej w membranie spowodowało utratę selektywności elektrody. Taka sama zawartość procentowa cieczy jonowej (3% ww.) pozwala na uzyskanie korzystniejszych wartości współczynników selektywności.

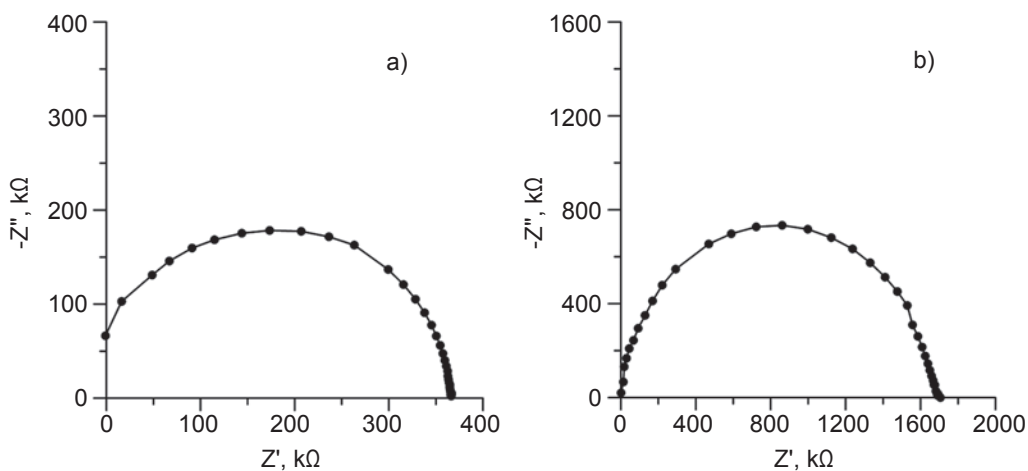
Zakres pH

Zastąpienie w membranie soli lipofilowej o charakterze wymienniczy jonowego obojętną cieczą jonową zmniejszyło również interferujący wpływ jonów wodorowych. Elektrody zawierające w membranie ciecz jonową charakteryzowały się szerszym zakresem optymalnego pH w porównaniu do elektrod z KTpCIPB. Zależność tę przedstawia tabela 3.

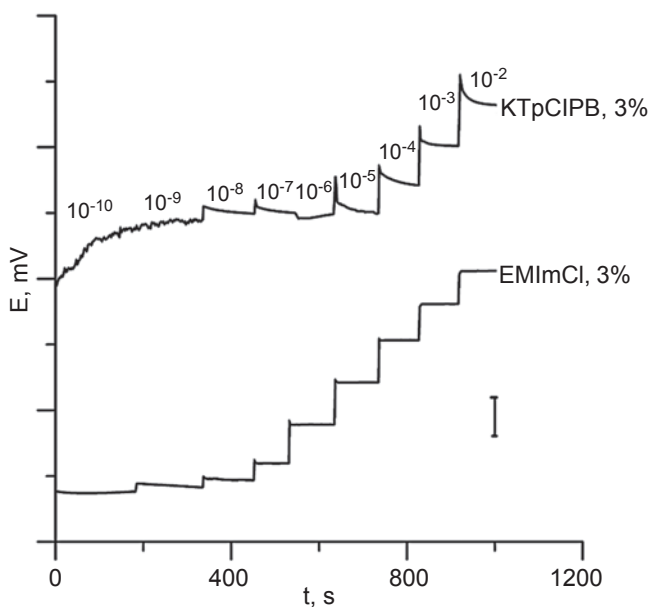
Tabela 3. Optymalne procedury kondycjonowania oraz osiągnięte granice wykrywalności badanych SCISEs

| Rodzaj SCISE | Zakres pH elektrody z cieczą jonową w membranie | Zakres pH elektrody z KTpCIPB w membranie |
|--------------|---|---|
| Pb-SCISE | 4,7-7,1 | 3,5-7,3 |
| Cd-SCISE | 5,0-8,0 | 3,8-8,0 |
| Cu-SCISE | 4,5-6,0 | 2,5-6,0 |
| Zn-SCISE | 5,0-7,8 | 3,8-8,0 |

Próbka 1 – Woda wodociągowa dostarczana za pomocą rur miedzianych
Próbka 2 – Woda wodociągowa dostarczana za pomocą rur PVC



Rys. 1. Widmo impedancyjne Zn-SCISEs z membraną zawierającą BMImCl(a) oraz z membraną zawierającą KTpCIPB (b)



Rys. 2. Krzywe odpowiedzi dynamicznej Cu-SCISE z membraną zawierającą ciecz jonową EMImCl oraz Cu-SCISE z membraną zawierającą sól lipofilową KTpCIPB

Oporność i czas odpowiedzi
Ważną cechą elektrody jonoselektywnej określającą w pewnym stopniu jej przydatność do pomiarów jest oporność. Elementem elektrody o największej oporności jest membrana. Oporność membrany ma wpływ na takie parametry elektrody jak szybkość ustalania się potencjału czyli czas odpowiedzi, dryft potencjału w czasie, przebieg

charakterystyki elektrody i dokładność wyznaczenia granicy wykrywalności. Oporność skonstruowanych elektrod wyznaczano dwiema metodami. Początkowo stosowano metodę pomiaru oporności opracowaną przez Sykuta [35], która polega na pomiarze czasu ładowania kondensatora prądem płynącym przez badaną elektrodę do określonego napięcia. Oporność

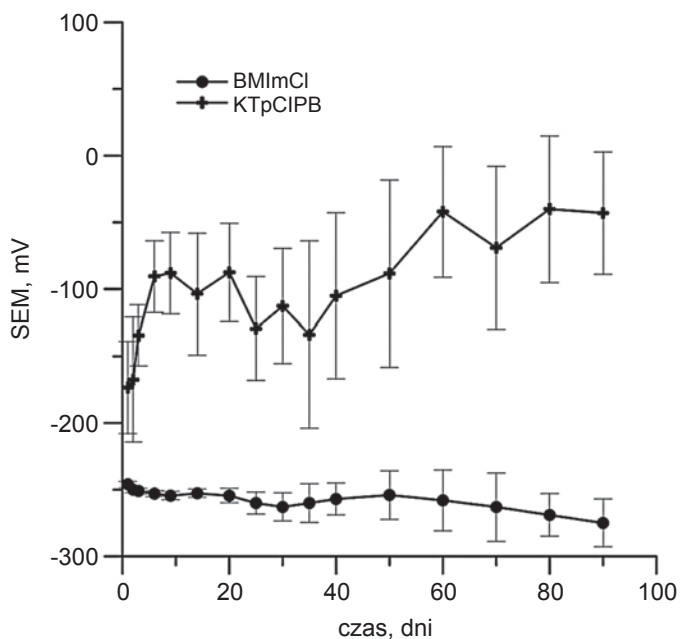
niższa oporność elektrod z cieczą jonową w membranie ma swoje konsekwencje w postaci krótszego czasu odpowiedzi oraz lepszej stabilności i odtwarzalności potencjału. Czas ustalania się potencjału dla elektrody z cieczą jonową w membranie w każdym przypadku był około dwa razy krótszy niż dla elektrody z membraną o tradycyjnym składzie. Efekt ten ilustrują krzywe odpowiedzi dynamicznej dla Cu-SCISEs przedstawione na rysunku 2.

Obecność warstwy wodnej w opracowanych SCISEs

Wykazano doświadczalnie [6-8] i teoretycznie [14], że w SCISEs pomiędzy jonoczułą membraną, a elektrodą wewnętrzną może tworzyć się bardzo cienka warstwa wodna. W takim przypadku czujnik zachowuje się jak klasyczna ISE z bardzo małą objętością roztworu wewnętrznego, którego skład zmienia się wraz ze zmianą składu próbki w wyniku czego zmienia się potencjał międzyfazowy po wewnętrznej stronie membrany. Dowodem na tworzenie się warstwy wodnej jest dodatni dryft potencjału elektrody w wyniku zamiany jonu głównego na jon interferujący w roztworze próbki oraz ujemny dryft potencjału wywołany zamianą jonu interferującego na jon główny. Badania powstawania warstwy wodnej w opracowanych elektrodach przeprowadzono według procedury zaproponowanej przez Pretsch i współpracowników [36], która polega na pomiarze potencjału elektrody w roztworze

elektrody jest wtedy proporcjonalna do czasu ładowania kondensatora. Wartości oporności elektrod określono na podstawie krzywej kalibracyjnej wyznaczonej dla oporników wzorcowych o ustalonej oporności nominalnej. W nowszych badaniach przeprowadzono badania elektrod metodą spektroskopii impedancyjnej, która min. pozwala na dokładniejsze określenie oporności membrany. Przykładowe widma impedancyjne dla Zn-SCISE przedstawia rysunek 1.

Miarą oporności membrany jest średnica półokręgu na widmie impedancyjnym. Jak wynika z analizy rysunku 2 zastąpienie w membranie tradycyjnej soli lipofilowej KTpCIPB cieczą jonową powoduje obniżenie oporności membrany ponad cztery razy. Podobnie pozostałe SCISEs zawierające w membranie ciecz jonową wykazywały kilkakrotnie mniejszą oporność niż takie same elektrody z solą lipofilową KTpCIPB. Zależność taką uzyskano dla wszystkich konstruowanych elektrod niezależnie od stosowanej tech-



Rys. 3. Stabilność i odtwarzalność potencjału Zn-SCI-SEs [29]

jonu głównego (ok. 24 h), następnie w rozworze jonu interferującego przez kilka godzin po czym znowu w roztworze jonu głównego przez kilkadziesiąt godzin. Badane SCISEs zawierające w membranie ciecz jonowa nie wykazywały dryftu potencjału w trakcie przeprowadzonego testu co dowodzi, że w tego typu elektrodach nie tworzy się warstwa wodna pomiędzy membraną a elektrodą wewnętrzną.

Stabilność i odtwarzalność potencjału opracowanych SCISEs
Zdefiniowana ścieżka przewodzenia ładunku, zredukowana oporność membrany oraz brak warstwy wodnej w elektrodach z membraną opartą na cieczy jonowej pozwalają na uzyskanie lepszej stabilności i odtwarzalności potencjału. Efekt ten ilustrują wyniki pomiarów potencjału trzech identycznych Zn-SCI-

SEs w 0,1 M $Zn(NO_3)_2$ przedstawione na rysunku 3.

Na wykresie podana jest średnia wartość potencjału trzech czujników oraz odchylenie standardowe od wartości średniej. Przedstawione pomiary potencjału w czasie pokazują znacznie lepszą stabilność i odtwarzalność potencjału elektrody z cieczą jonową w membranie w porównaniu do takiej samej elektrody z KTpCIPB bez cieczy jonowej.

Zastosowanie praktyczne opracowanych SCISEs

Dobre parametry analityczne opracowanych elektrod szczególnie niska granica wykrywalności, dobra selektywność oraz stabilność i odtwarzalność potencjału sprawiają że mogą one być z powodzeniem stosowane do oznaczania jonów na które są czułe czyli ołowiu, kadmu, miedzi i cynku. Przydatność analityczną opracowanych elektrod potwierdzono



Pomiary absorbancji, fluorescencji i luminescencji



Praca w warunkach sterylnych



Wytrząsanie, wirowanie i mieszanie



Biologia molekularna



Przechowywanie i zamrażanie



Pipetowanie



Hodowla roślin i owadów



Hodowle komórkowe



www.biogenet.com.pl

BIOGENET ul. Parkingowa 1
05-420 Józefów k. Otwocka
tel.: +48 22 463 80 40 do 49
e-mail: biogenet@biogenet.com.pl

doświadczalnie stosując je do oznaczania ołowiu [27], kadmu [28], cynku [29] i miedzi w rzeczywistych próbkach wody wodociągowej i wody rzecznej oraz w ściekach. Oznaczenia przeprowadzono metodą dodatku roztworu standardowego do próbki. Miarodajność wyników oznaczeń z użyciem opracowanych elektrod sprawdzono porównując wyniki uzyskane dla tej samej próbki metodą woltamperometrii strippingowej lub analizując certyfikowany materiał odniesienia. W każdym przypadku uzyskano zadowalającą zgodność wyników, co potwierdza przydatność analityczną opracowanych elektrod.

Przykładowe wyniki oznaczania miedzi w wodzie wodociągowej z zastosowaniem opracowanej Cu-SCISE przedstawia tabela 3.

Wnioski

Zastosowanie cieczy jonowych pochodnych imidazolu w membranach elektrod jonoselektywnych pozwoliło na opracowanie nowych elektrod ze stałym kontaktem czułych na jony ołowiu, kadmu, miedzi i cynku o lepszych parametrach analitycznych niż elektrody z membraną o konwencjonalnym składzie. Dodatek cieczy jonowej do membrany powoduje obniżenie granicy wykrywalności i poprawę selektywności elektrod. Badane cieczy jonowe pochodne 3-metyloimidazolu z anionem Cl^- nie wykazują właściwości jonowymiennych, więc nie powodują zwiększenia ekstrakcji jonów interferujących do fazy mem-

brany. Zastosowanie cieczy jonowej z anionem Cl^- do preparatyki fazy membranowej elektrod na bazie elektrody Ag/AgCl zapewnia stałe stężenie jonów chlorkowych, co wpływa na stałość i stabilność potencjału tej elektrody i pozwala na uzyskanie dobrej odtwarzalności potencjału opracowanych SCISEs. Dodatek cieczy jonowej do membrany powoduje znaczne obniżenie oporności membrany, co skutkuje krótkim czasem odpowiedzi elektrod i lepszą stabilnością potencjału. Krótki czas ustalania się potencjału oraz długookresowa stabilność potencjału opracowanych SCISEs są także efektem tego, że nie są one podatne na tworzenie się warstwy wodnej pomiędzy jonoczułą membraną i stałym kontaktem. Opracowane elektrody ze stałym kontaktem wykazują bardzo dobre parametry analityczne, co pozwala na zastosowanie ich do analizy próbek rzeczywistych.

Literatura

[1] J. Sutter, E. Lindner, R. E. Gyurcsányi, E. Pretsch, *Anal. Bioanal. Chem.* 380 (2004) 7.
 [2] R.W. Cattrall, H. Freiser, *Anal. Chem.* 43 (1971) 1905.
 [3] R.W. Cattrall, D.M. Drew, I.C. Hamilton, *Anal. Chim. Acta* 76 (1975) 269.
 [4] A. Hulanicki, M. Trojanowicz, *Anal. Chim. Acta* 87 (1976) 411.
 [5] C. Hauser, D.W.L. Chiang, G.A. Wright, *Anal. Chim. Acta* 302 (1995) 241.
 [6] M. Fibbioli, W.E. Morf, M. Badertscher, N.F. De Rooij, E. Pretsch, *Electroanalysis* 12 (2000) 1286.

[7] T. Lindfors, F. Sundfors, L. Höfler, R. E. Gyurcsányi, *Electroanalysis* 21 (2009) 1914.
 [8] T. Lindfors, F. Sundfors, L. Höfler, R. E. Gyurcsányi, *Electroanalysis* 23 (2011) 2156.
 [9] A. Cadogan, Z. Gao, A. Lewenstam, A. Ivaska, *Anal. Chem.* 64 (1992) 2496.
 [10] S. Anastasova-Ivanova, U. Mattinen, A. Radu, J. Bobacka, A. Lewenstam, J. Migdalski, M. Danielewski, D. Diamond, *Sensor. Actuat. B-Chem.* 146 (2010) 199.
 [11] A. Michalska, M. Wojciechowski, W. Jędral, E. Bulska, K. Maksymiuk, J. Solid State Electrochem. 13 (2009) 99.
 [12] M. Guziński, G. Lisak, T. Sokalski, J. Bobacka, A. Ivaska, M. Bocheńska, A. Lewenstam, *Anal. Chem.* 85 (2013) 1555.
 [13] R.E. Gyurcsányi, N. Rangisetty, S. Clifton, B.D. Pendley, E. Lindner, *Talanta* 63 (2004) 89.
 [14] M. Fibbioli, K. Bandyopadhyay, S.G. Liu, L. Echogoyen, O. Enger, F. Diederich, P. Buhlmann, E. Pretsch, *Chem. Commun.* (2000) 339.
 [15] E. Grygolowicz-Pawlak, K. Plachecka, Z. Brzózka, E. Malinowska, *Sensor. Actuat. B-Chem.* 123 (2007) 480.
 [16] B. Paczosa-Bator, L. Cabaj, R. Piech, K. Skupień, *Analyst* 137 (2012) 5272.
 [17] G.A. Crespo, S. Macho, F.X. Rius, *Anal. Chem.* 80 (2008) 1316.
 [18] E.J. Parra, G.A. Crespo, J. Riu, A. Ruiz, F.X. Rius, *Analyst* 134 (2009) 1905.
 [19] R. Toczyłowska, R. Pokrop, A. Dybko, W. Wróblewski, *Anal. Chim. Acta* 540 (2005).
 [20] Z. Mousavi, A. Teter, A. Lewenstam, M. Maj-Zurawska, A. Ivaska, J. Bobacka, *Electroanalysis* 23 (2011) 1352.

[21] P. Sun, D.W. Armstrong, *Anal. Chim. Acta* 661 (2010) 1.
 [22] D. Wei, A. Ivaska, *Anal. Chim. Acta* 607 (2008) 126.
 [23] C. Coll, R.H. Labrador, R.M. Mañez, J. Soto, F. Sancenón, M.-J. Seguí, E. Sanchez, *Chem. Commun.* (2005) 3033.
 [24] J. Pernak, M. Niemczak, K. Materna, K. Marcinkowska, T. Praczyk, *Tetrahedron*, 69 (2013), 4665.
 [25] P.C. Meier, W.E. Morf, M. Laubli, W. Simon, *Anal. Chim. Acta* 156 (1984) 1.
 [26] R.D. Armstrong, G. Horvai, *Electrochim. Acta*, 35 (1990) 1.
 [27] C. Wardak, J. Hazar, *Mater.* 186 (2011) 1131.
 [28] C. Wardak, *Electroanalysis* 24 (2012) 85.
 [29] C. Wardak, *Cent. Eur. J. Chem.* 12 (2014) 354.
 [30] C. Wardak, J. Lenik, *Sensor. Actuat. B-Chem.* 189 (2013) 52.
 [31] C. Wardak, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 89 (2009) 735.
 [32] T. Sokalski, A. Ceresa, T. Zwickl, E. Pretsch, *J. Am. Chem. Soc.*, 119 (1997) 11347.
 [33] A. Konopka, T. Sokalski, A. Lewenstam, M. Maj-Zurawska, *Electroanalysis* 18 (2006) 2232.
 [34] E. Bakker, E. Pretsch, P. Buhlman, *Anal. Chem.* 72 (2000) 1127.
 [35] K. Sykut, R. Dumkiewicz, J. Dumkiewicz, *Ann. Univ. M. Curie Skłodowska sec. AA. XIII* (1978) 1.
 [36] M. Fibbioli, W.E. Morf, M. Badertscher, N.F. De Rooij, E. Pretsch, *Electroanalysis* 12 (2000) 1286.

* UMCS, Wydział Chemii, Zakład Chemii Analitycznej i Analizy Instrumentalnej, Lublin.