ИОНОСЕЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ

Н. В. ШВЕДЕНЕ

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

ION-SELECTIVE ELECTRODES

N. V. SHVEDENE

This article is devoted to one of the electrochemical methods of analysis – direct potentiometry using ion-selective electrodes (ISE's). A short historical review of the field of ionometric analysis is presented. General principles, possibilities and areas of ISE's application are discussed.

Статья посвящена одному из электрохимических методов анализа – прямой потенциометрии с использованием ионоселективных электродов (ИСЭ). Дан краткий исторический очерк возникновения и развития ионометрии. Обсуждены принципы действия, возможности и области применения ИСЭ.

С середины 60-х годов за рубежом, а с 70-х годов в нашей стране стала бурно развиваться новая область физико-химических методов анализа – ионометрия. Этот метод основан на разработке, изучении и практическом использовании различного рода ионоселективных электродов (ИСЭ).

Все ИСЭ в основе своей конструкции имеют ионочувствительную мембрану, проницаемую для конкретного типа ионов. Отсюда, как правило, появляется возможность высокоселективного определения. Для создания подобных мембранных электродов используют широкий спектр таких электродноактивных веществ, как моно- и поликристаллы, жидкие и твердые иониты, природные и синтетические циклические и ациклические органические соединения, селективно связывающие те или иные ионы. Привлекательной особенностью ионометрии являются относительная простота и дешевизна необходимой аппаратуры, а также высокая экспрессность анализа, что, несомненно, способствует распространению метода.

Что же такое ИСЭ? Каковы основные принципы их функционирования? Прежде всего отметим, что ИСЭ – это разновидность химических сенсоров [1]; датчик, который дает прямую информацию о концентрации анализируемого объекта. ИСЭ отвечают всем основным требованиям, предъявляемым к химическим сенсорам. Это малые габариты, простота эксплуатации, обратимость процессов, возможность непрерывного измерения и автоматизированного использования.

Мембрана – основной компонент любого ИСЭ. Она разделяет внутренний раствор с постоянной концентрацией определяемого иона и исследуемый раствор. Одновременно мембрана служит средством электролитического контакта между ними. Мембрана обладает ионообменными свойствами, причем проницаемость ее к ионам разного типа различна. Таким образом, ИСЭ – это аналитические устройства, позволяющие с помощью ионочувствительной мембраны узнавать конкретный тип ионов и давать информацию об их количестве в виде электрического сигнала – потенциала, который связан с активностью (концентрацией) определяемого иона в анализируемом растворе (рис. 1).

© Шведене Н.В., 1999

Рис. 1. Ионоселективные электроды (ИСЭ)

КРАТКАЯ ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА

Первым представителем ионоселективных электродов является стеклянный электрод [2]. Еще в начале XX столетия Кремером, Габером и Клеменсиевичем была обнаружена способность стеклянной мембраны реагировать на изменение концентрации ионов водорода. Для практического измерения pH-чувствительные стеклянные электроды начали использовать в 20-х годах. Большим вкладом в развитие теории функционирования стеклянных электродов явились работы академика Б.П. Никольского с сотрудниками. В 50-х годах описаны стеклянные электроды, чувствительные к ионам калия, натрия и аммония, среди которых наибольшее значение имеет натрий-селективный электрод.

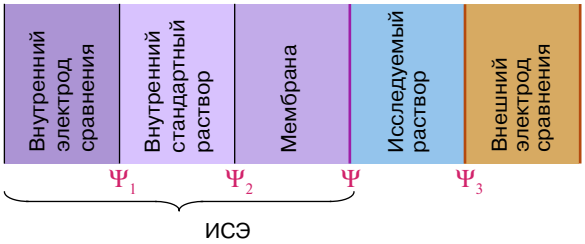
В начале 60-х годов в работах Пунгора, Франта и Росса появились первые сообщения о свойствах мембран на основе кристаллических осадков – галогенидов серебра, распределенных в химически инертном материале, монокристалла фторида лантана. К тому же времени относятся первые публикации о свойствах жидких мембран. Огромный вклад в изучение жидких мембран, содержащих так называемые нейтральные переносчики, в частности природные антибиотики, внесли работы швейцарской школы химиков во главе с Симоном, активно проводимые с середины 60-х годов.

Для улучшения эксплуатационных свойств жидких мембран в последнее двадцатилетие были разработаны ИСЭ с пластифицированной мембраной. В подобных электродах пленочного типа активный компонент (АК), то есть соединение, отвечающее за взаимодействие с определяемым ионом, внедрен в полимерную матрицу, например в поливинилхлоридную [3, 4].

ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ РАБОТЫ ИСЭ

Независимо от типа мембраны поведение ИСЭ подчиняется некоторым общим закономерностям. Различие заключается лишь в деталях механизма переноса иона через границу раздела двух фаз и внутри мембраны. Если чувствительная мембрана помещена между двумя растворами электролита с разной концентрацией, то через нее возможно перемещение ионов только определенного типа в направлении к раствору с меньшей концентрацией подвижного иона. На поверхности мембраны устанавливается динамическое равновесие, при котором возникающий потенциал соответствует величине, необходимой для предотвращения дальнейшего движения ионов.

Если в процессе обмена участвует лишь один вид ионов, то ЭДС гальванического элемента, состоящего из ИСЭ и внешнего электрода сравнения:



является суммой локальных межфазных скачков потенциала (Ψ_1, Ψ_2, Ψ_3) и переменного потенциала Ψ – функции активности (концентрации) определяемого иона в исследуемом растворе и природы мембраны. Если мембрана обратима к определяемому иону, то потенциал данного гальванического элемента описывается уравнением Нернста (T = = 20°C):

$$E = \text{const} + \frac{0{,}058}{Z_A}\lg a_A, \qquad (1)$$

где const – сумма локальных ЭДС, возникающих на границах раздела внутренний электрод сравнения – внутренний стандартный раствор определяемого иона A (Ψ_1); внутренний стандартный раствор – мембрана (Ψ_2); внешний электрод сравнения – исследуемый раствор (Ψ_3); Z_A – заряд определяемого иона.

В более общем случае, если исследуемый раствор содержит два или более ионов (A, B), возможно протекание обменной реакции:

$$\bar{A}^+ + B^+ \rightleftarrows A^+ + \bar{B}^+, \qquad (2)$$

$$K_{B,A} = \frac{a_{\bar{B}} \cdot a_A}{a_B \cdot a_{\bar{A}}},$$

где A^+, B^+ и $\bar{A}^+$, $\bar{B}^+$ – ионы в водном растворе и фазе мембраны соответственно, $K_{B,A}$ – константа равновесия реакции (2). При этом в уравнение (1)

вводят показатель, учитывающий влияние мешающих ионов:

$$E = \text{const} + \frac{0{,}058}{Z_A}\lg\left[a_A + \sum_{a_B} K_{A/B}(a_B)^{\frac{Z_A}{Z_B}}\right], \qquad (3)$$

где a_A – активность определяемого иона; a_B – активность отдельных посторонних ионов; Z_A – заряд определяемого иона; Z_B – заряд постороннего иона; $K_{A/B}$ – потенциометрический коэффициент селективности.

Уравнение (3) содержит основные характеристики ИСЭ – это нернстовская область, то есть тот диапазон концентрации, в котором потенциал линейно зависит от $\lg a_A$, и селективность, определяемая величиной $K_{A/B}$. Нужно отметить, что нернстовская область составляет для хорошего ИСЭ около 4–5 порядков изменения концентрации (рис. 2), а для стеклянного электрода, который во многом уникален, – более 10 порядков. Это дает возможность определять ионометрически как большие, так и весьма малые содержания ионов. Концентрация, при которой электродная функция перестает зависеть от $\lg a_A$, называется пределом обнаружения и определяется экстраполяцией двух прямолинейных участков зависимости $E - \lg a_A$. Коэффициенты селективности для электродов с твердой мембраной и ионной проводимостью зависят от отношения величин произведений растворимости

$$K_{A/B} = \frac{K_S(AX)}{K_S(BX)},$$

где K_S – произведение растворимости малорастворимых соединений с основным (A) и посторонним (B) катионом и одним и тем же анионом (X).

Для жидких мембран коэффициент селективности не является константой и зависит от соотношения активностей определяемого и мешающего иона. Таким образом, коэффициент селективности характеризует отклик электрода к определяемому иону в присутствии мешающего иона: чем меньше величина коэффициента, тем выше селективность электрода. Хорошие ионоселективные электроды обладают коэффициентом селективности 10^{-3}–10^{-5}, то есть тысячекратные и даже большие избытки посторонних ионов не влияют на работу электрода.

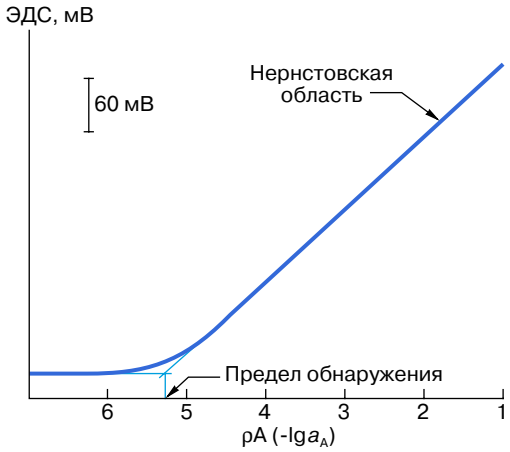
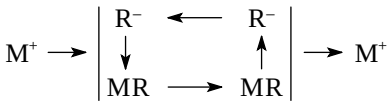


Рис. 2. Общий вид электродной функции для однозарядного катиона A

Процесс переноса иона через мембрану состоит из трех стадий: 1) проникновение иона в мембрану, 2) перемещение иона внутри мембраны, 3) освобождение иона на границе раздела мембрана–водный раствор. Очевидно, что ион, по отношению к которому мембрана проницаема, проникает в нее и перемещается в ней. В то же время для других ионов, по отношению к которым мембрана должна быть непроницаема, создаются условия, обеспечивающие ограниченное перемещение этих ионов в фазе мембраны либо предотвращающие их переход через границу раствор–мембрана.

Существуют несколько механизмов, описывающих перенос ионов в фазе мембраны. Согласно модели подвижных переносчиков, АК (R^-), обусловливающий селективную проводимость мембраны, образует на ее поверхности комплекс с определяемым ионом M^+: $M^+ + R^- = MR$. Полученный нейтральный комплекс диффундирует к противоположной поверхности мембраны и затем диссоциирует, отдавая ион M^+ в водную фазу. Под действием электрического поля R^- возвращается обратно:



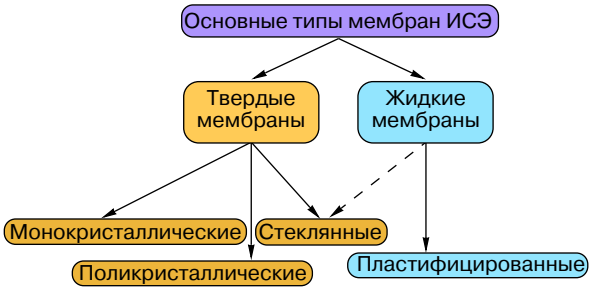
Мембрана

Если переносчик R – незаряженная частица, то в процессе транспорта определяемого иона через мембрану принимают участие и ионы противоположного заряда (противоионы). Схема коллективного ионного транспорта учитывает наличие неединичного переносчика.

Эстафетный механизм предполагает размещение переносчиков поперек мембраны с образованием фиксированных цепей. При этом ионы, перескакивая от одного переносчика к другому, пересекают мембрану вдоль этих цепей. В некоторых случаях ионный перенос осуществляется только в поверхностных слоях мембраны и диффузия в глубь мембранной фазы незначительна. В основе возникновения потенциометрического отклика в мембранных электродах может лежать и процесс селективной сорбции определяемого иона активными центрами поверхности мембраны.

ОСНОВНЫЕ ТИПЫ ИСЭ

Существуют несколько классификаций ИСЭ, наиболее наглядна классификация по физическому состоянию АК-мембраны [3].



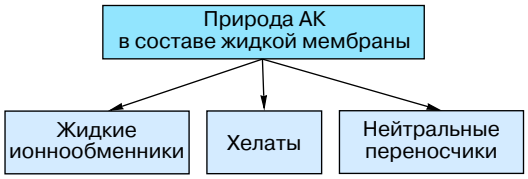
Твердые мембраны изготовлены из монокристаллического или поликристаллического (порошкообразного) вещества, малорастворимого в воде и обладающего ионной проводимостью. В этих мембранах один из двух образующих соль ионов способен перемещаться по дефектам кристаллической решетки под действием электрического поля.

Промежуточное положение между твердыми и жидкими мембранами занимают стеклянные мембраны. Ионообменные процессы протекают в тонком гелеобразном слое стекла, образованном на внешней и внутренней поверхностях стекла после выдерживания (кондиционирования) в соответствующем водном растворе.

Жидкие мембраны представляют собой раствор АК в органическом растворителе, не смешивающемся с водой, удерживаемый пористой перегородкой. В отличие от твердых мембран, где активные центры закреплены в пространстве силами химической связи, в жидких мембранах органофильные АК подвижны в мембранной фазе.

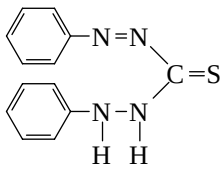
К жидким близки пластифицированные мембраны, полученные в результате введения жидкого АК в инертную, например поливинилхлоридную, матрицу, эластичность и механическую прочность которой придает присутствие пластификаторов – эфиров фталевой, фосфорной, себациновой и других кислот. Если используется пластифицированная мембрана, то можно отказаться от внутреннего жидкостного электрода сравнения. В этом случае платиновая, серебряная или медная проволока покрывается пленкой поливинилхлорида (ПВХ), содержащей АК-мембраны и пластификатор. Жидкую активную фазу можно зафиксировать и на графитовой поверхности. Полученные таким образом ИСЭ, в конструкции которых отсутствует жидкостная система электрода сравнения, называются твердоконтактными. Важную роль в формировании потенциала таких электродов играет материал токоотвода. Достоинством подобных датчиков является миниатюрность и, следовательно, возможность анализа малых объемов жидкостей (около 0,1 мл).

Природа АК-компонента, входящего в состав жидких либо пластифицированных мембран, может быть различной. В основном многообразие АК представлено схемой

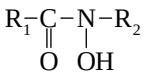


АК жидкой мембраны могут быть ионообменники – ионные или ионогенные соединения, такие, как гидрофобные диэфиры фосфорной кислоты, основания, соли. Мембраны на основе соединений с заряженными ионогенными группами обычно используют для определения противоположно заряженных ионов. Например, мембрана, содержащая в качестве АК такой катионообменник, как тетрафенилборат $(C_6H_5)_4B^-$ или аналогичные анионы, пригодна для определения катионов. Для изготовления электродов на анионы в мембрану вводят четвертичные аммониевые соли – R_4N^+, где R – алкильный радикал; C_nH_{2n+1}. Отметим, что, поскольку взаимодействие ионов имеет электростатический характер, селективность подобных мембран, как правило, невысока и определяется энергией гидратации определяемых ионов и природой (полярностью и сольватирующей способностью) мембранного растворителя. Наибольшую селективность подобные мембраны проявляют к крупным липофильным органическим ионам.

В качестве АК жидкой мембраны могут быть использованы хелаты – циклические соединения ионов металлов с полидентатными органическими лигандами. В этом случае определяемый ион связан с АК мембраны не только электростатически, но и координационными связями, что может существенно повысить селективность определения. Так, для создания катион-селективных жидких мембран, обратимых к ионам Cu^{2+}, Hg^{2+}, Pb^{2+}, используются их хелаты с дитизоном (*а*), а также гидроксамовыми кислотами (*б*):



а



б

В последнее десятилетие наиболее интенсивно развивается область ионометрии, связанная с использованием нейтральных переносчиков, как природных, так и синтетических. Электронейтральные природные липофильные соединения, образующие комплексы с катионами, ведут себя как ионофоры, то есть способны избирательно переносить ионы

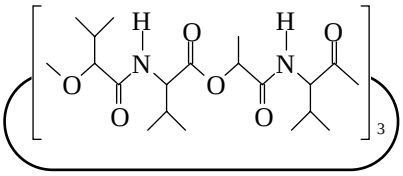
через гидрофобную мембрану из одного водного раствора в другой. Такие нейтральные переносчики – основные компоненты природных, биологических транспортных систем. Высокая селективность комплексообразования с ионами щелочных металлов подсказала возможность использования этих соединений в мембранах ИСЭ.

В 60-х годах были выделены и исследованы циклические природные антибиотики – валиномицин [5], макротетралиды (нонактин, монактин), способные селективно связывать ионы K^+ и NH_4^+ соответственно. Попадая во внутреннюю полость таких соединений, катионы удерживаются внутри за счет ион-дипольных взаимодействий с такими полярными группами, как эфирные, сложноэфирные, амидные. Введение данных нейтральных переносчиков в состав искусственных мембран позволило получить лучшие из известных ИСЭ на ионы калия и аммония.

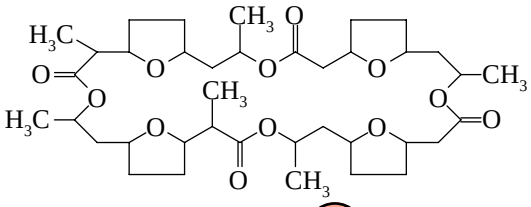
Селективность связывания различных ионов, а следовательно, и селективность работы ИСЭ на основе подобных нейтральных переносчиков в значительной степени определяются размером цикла АК. Так, электрод на основе валиномицина чрезвычайно селективен к ионам калия благодаря очень удачному соответствию ионного радиуса металла и размера макроцикла валиномицина.

В начале 70-х годов Педерсеном были синтезированы макроциклические полиэфиры – краун-эфиры. Несколько позже появились макроциклы с различными гетероатомами (кислород, азот, сера). Эти соединения широко используются в мембранах ИСЭ, так как обладают хорошими ионоселективными свойствами, которые могут меняться в зависимости от размера макроцикла и природы донорных атомов лиганда [6]. Макроциклические полиэфиры, содержащие донорные атомы кислорода, проявляют селективность к катионам щелочных и щелочноземельных элементов. Лиганды с донорными атомами азота и серы селективно связывают катионы серебра и *d*-переходных элементов.

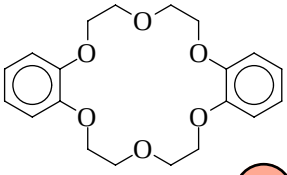
Иногда в качестве АК-мембран используются ациклические аналоги краун-эфиров: ациклические диамиды и другие поданды – открытоцепочечные олигоэфиры. Эти соединения содержат полиэфирную цепочку и концевые группы с электронодонорными атомами. При взаимодействии с определенными ионами замыкается цикл, при этом



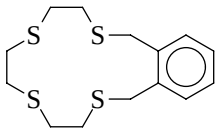
Валиномицин K^+



Нонактин NH_4^+

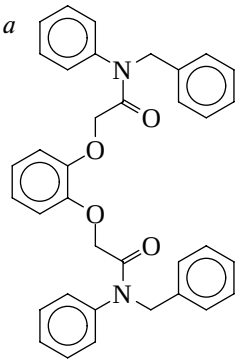


Дибензо-18-краун-6 K^+

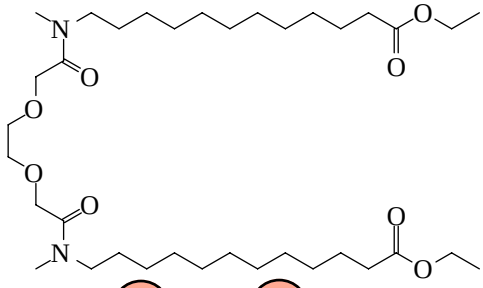


Тиакраун-эфир Cu^{2+}

а



б



Ациклические диамиды *а*) Na^+ *б*) Ca^{2+}

селективность связывания существенно зависит от длины полиэфирной цепи и природы донорных центров.

Структурные формулы некоторых нейтральных переносчиков приведены на с. 64 (в кружке показан ион, по отношению к которому мембрана на основе данного лиганда проявляет селективные свойства).

Недавно появились первые публикации по использованию макроциклических соединений и их ациклических аналогов для ионометрического определения органических ионов: протонированных аминов, гуанидина, катионных поверхностно-активных веществ [7].

Области применения ИСЭ чрезвычайно разнообразны. С помощью потенциометрических сенсоров можно решать как прикладные, так и фундаментальные задачи. Это изучение сложных равновесий, термодинамики растворов электролитов (определение коэффициентов активности), мониторинг конкретных ионов в проточных системах для автоматизированного контроля производственных процессов и объектов окружающей среды. Существенной особенностью ионометрии является определение активности ионов, что в сочетании с возможностью неразрушающего воздействия на анализируемый объект делает этот метод уникальным при проведении медико-биологических исследований. Будущее ионометрии связано с разработкой селективных датчиков для определения органических ионов, компонентов биологических жидкостей, разнообразных лекарственных препаратов, при этом весьма перспективны дальнейшие усилия по конструированию микроэлектродов пригодных для работы с очень малыми объемами растворов, в том числе и для внутриклеточных измерений.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Будников Г.К.* Что такое химические сенсоры // Соросовский Образовательный Журнал. 1998. № 3. С. 72–76.

2. *Шульц М.М.* Стеклянный электрод: Теория и применение // Там же. № 1. С. 33–39.

3. *Камман К.* Работа с ионоселективными электродами. М.: Мир, 1980. 283 с.

4. *Морф В.* Принцип работы ионоселективных электродов и мембранный транспорт. М.: Мир, 1985. 280 с.

5. *Антонов В.Ф.* Мембранный транспорт // Соросовский Образовательный Журнал. 1997. № 6. С. 14–20.

6. Макроциклические соединения в аналитической химии / Под ред. Ю.А. Золотова, Н.М. Кузьмина. М.: Наука, 1993. 319 с.

7. *Shvedene N.V.*, *Nemilova M.Yu.*, *Pletnev I.V. et al.* // Sensors and Actuators. 1995. Vol. 27, № 1/3. P. 372–376.

* * *

Наталья Викторовна Шведене, кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии химического факультета МГУ. Область научных интересов – электрохимические методы анализа, ионоселективные электроды, ионометрическое определение органических ионов. Автор 11 изобретений и около 100 научных публикаций.