

Strona czasopisma: <http://analit.agh.edu.pl/>

Optymalizacja działania czujnika na jony tiocyjanianowe

Optimising of the thiocyanate ions sensor

Bartosz Bartoszewicz^[a], Andrzej Lewestam^[a]

[a] AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki

ABSTRAKT: W pracy przedstawione zostały teoretyczne podstawy konstrukcji i materiałów stosowanych w budowie elektrod wskaźnikowych i odniesienia do pomiarów potencjometrycznych. Następnie przeprowadzony został szereg eksperymentów mających zbadać wpływ takich czynników jak zastosowanie zeolitu w membranie, grubość membrany, grubość kontaktu stałego oraz rodzaj tego kontaktu. Przeprowadzono również pomiar w roztworach jonach chlorkowych aby sprawdzić działanie elektrod w roztworach jonów przeszkadzających.

Słowa kluczowe: elektrody solid-contact, elektrody wskaźnikowe, jony tiocyjanianowe

1. Wstęp

Współcześnie obserwowany rozwój dziedziny chemii jaką jest analityka chemiczna obejmuje przede wszystkim zwiększanie czułości pomiarów przez obniżenie granicy wykrywalności i oznaczalności. Osiągnięcie coraz lepszych wyników zawdzięczamy nowym materiałom stosowanym w konstrukcji instrumentów aparatury pomiarowej oraz ulepszaniu rozwiązań stosowanych dotychczas. Istotne staje się również zastosowanie metod analitycznych przy badaniu nowych, bardziej skomplikowanych analitów, lub też analitów znajdujących się w złożonej matrycy. Przykładem tego może być elektroanaliza chemiczna, w szczególności potencjometria, w której konstruuje się elektrody o coraz bardziej specyficznym zastosowaniu. Elektrody stosowane są między innymi w analityce medycznej, głównie w oznaczeniach elektrolitów krwi. Istotną cechą badań medycznych jest złożony skład matrycy, przez co ważne staje się zastosowanie takich rozwiązań, które pozwoliłyby na analizę pomimo obecności skomplikowanych związków pochodzenia organicznego zawartych w płynach ustrojowych takich jak krew lub ślina czy innych badanych materiałach. W celu uzyskania elektrod o zwiększonej selektywności stosuje się coraz bardziej zaawansowane rozwiązania jak na przykład użycie nowych materiałów jonowymiennych w membranie np. zeolitów bądź polimerów przewodzących jako warstwy mediującej pomiędzy roztworem badanym a elektrodą. Ważne jest osiągnięcie konstrukcji jak najmniejszej i najprostszej, która nie zawierałaby roztworu wewnętrznego, przy zachowaniu stałości potencjału elektrody, a jednocześnie składała się z jak najmniejszej liczby warstw. Praca ta poświęcona będzie badaniom nad uproszczeniem konstrukcji elektrod przeznaczonych do badań, przy jednoczesnym zachowaniu dotychczasowych parametrów pomiarów takich jak czułość i zakres pomiarowy.

Celem badań było wybranie i przebadanie membran oraz podłoży mogących posłużyć do konstrukcji elektrody jonoselektywnej bez roztworu wewnętrznego, czulej na jony tiocyjanianowe SCN^- . W tym celu przeprowadzone zostały badania sprawdzające wpływ kilku parametrów mających duże znaczenie na działanie zaproponowanej elektrody, takich jak zastosowanie modyfikowanych zeolitów do uczulenia membrany, grubość membrany, rodzaj podłoża, jego grubość oraz działanie w roztworach jonów przeszkadzających.

2. Elektrody stosowane w potencjometrii

Aby przeprowadzić badanie potencjometryczne potrzebnych jest kilka elementów niezbędnych w dalszym toku postępowania. Elementami tymi są elektrody wskaźnikowe, odniesienia oraz pomocnicze. Każda z nich spełnia określoną rolę i musi posiadać odpowiednią konstrukcję.

2.1. Elektrody wskaźnikowe

Elektroda wskaźnikowa inaczej nazywana elektrodą pracującą jest głównym elementem układu pomiarowego w potencjometrii. Najważniejszą cechą takiej elektrody, pozwalającą na jej zastosowanie jest zmiana potencjału wraz ze zmianą aktywności jonów. W praktyce wykorzystuje się zależność pomiędzy zmianą potencjału a stężeniem jonów. Przyjmuje się, że elektrody podzielić można na:

- elektrody I-go, II-go oraz III-go rodzaju
- elektrody redoks
- elektrody jonoselektywne

Nowoczesne elektrody wskaźnikowe należą zwykle do trzeciej z wymienionych grup. Cechuje się ona tym, iż w odpowiednim przedziale stężeń mierzony potencjał zależy od logarytmu stężenia badanego jonu. Jest to zależność liniowa. Nie istnieją idealne rozwiązania będące specyficzne dla jednego jonu, a jedynie selektywne, w których wpływ na otrzymaną odpowiedź ma stężenie jonów przeszkadzających. Elektrody jonoselektywne również dzielone są na różne rodzaje takie jak:

Tabela 1. Podział elektrod jonoselektywnych.

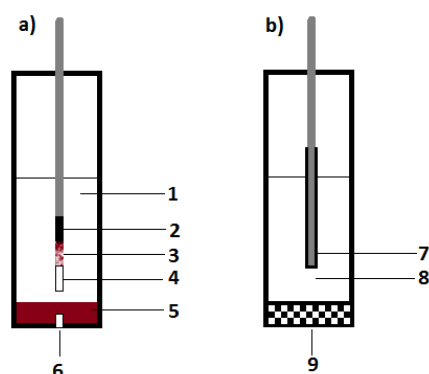
| | | |
|-------------------------|---------------------------------|----------------|
| | szklane | |
| z membraną stałą | krystaliczne | homogeniczne |
| | | heterogeniczne |
| z membraną ciekłą | zawierające wymienniacze jonowe | |
| | zawierające nośniki obojętne | |
| | enzymatyczne | |
| Specjalne | gazowe | |

Szczegółowo konstrukcja takich elektrod zostanie omówiona w następnym rozdziale. Istotną różnicą pomiędzy elektrodami jonoselektywnymi a pozostałymi typami jest proces ustalania się potencjału. Nie jest on wynikiem zachodzenia reakcji redoks a m.in. wymiany jonowej zachodzącej

na granicy faz oraz procesów zachodzących w warstwie membrany znajdującej się blisko granicy z roztworem. Potencjały te nazywane odpowiednio międzyfazowym oraz dyfuzyjnym składają się w sumie na całkowity potencjał elektrody. Przykładem elektrody wskaźnikowej jest elektroda szklana, wykorzystywana do badania zawartości jonów wodorowych.

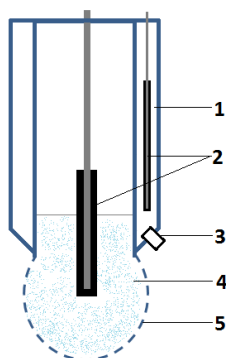
2.2. Elektrody odniesienia

Jak już zostało to wspomniane potencjometria to metoda porównawcza, oznacza to że w trakcie badania musimy odnieść się do pewnego wzorca. Wzorcem tym jest elektroda odniesienia inaczej zwana porównawczą. Każda taka elektroda musi wykazywać szereg wymaganych cech aby mogła zostać użyta. Elektroda odniesienia powinna charakteryzować się stałym w czasie potencjałem, pomijalnie małym oporem elektrycznym, maksymalnie zbliżonym do zera wypływem elektrolitu elektrody do roztworu. Dotychczas nie została zbudowana idealna elektroda porównawcza, istnieje jednak kilka zbliżonych do niej konstrukcji. Najczęściej stosowanymi rozwiązaniami są elektrody chlorosrebrowa i kalomelowa, które zostały przedstawione na rysunku 1.



Rys.1 Schemat elektrod: a) kalomelowej b) chlorosrebrowej

Wnętrze elektrody kalomelowej wypełnione jest roztworem KCl (1), w którym zanurzona jest elektroda wyprowadzająca połączona z rtęcią (2) a następnie solą rtęci Hg_2Cl_2 (3), która zakończona jest włóknem azbestowym (4). Na dole elektrody znajduje się krystaliczny KCl (5), utrzymujący kontakt z roztworem badanym przy pomocy połączenia elektrolitycznego (6). Elektroda chlorosrebrowa posiada nieco mniej skomplikowaną budowę w porównaniu z elektrodą kalomelową, gdyż składa się z przewodu srebrnego pokrytego chlorkiem srebra (7) zanurzonego w roztworze chlorku potasu (8). Elektroda uzyskuje styczność z roztworem zewnętrznym dzięki szlifowi. W przypadku gdy jony badane tworzą z jonami chlorkowymi nierozpuszczalne osady stosuje się elektrodę z podwójnym płaszczem. W takiej elektrodzie naczynko z elektrodą chlorosrebrową umieszcza się w naczynku zawierającym inny elektrolit np. KNO_3 lub NH_4NO_3 , który również posiada szlif umożliwiający kontakt z roztworem badanym. Istnieją również konstrukcje kombinowane, w których w jednym układzie znajduje się elektroda wskaźnikowa jak i elektroda odniesienia, takie jak szklana elektroda kombinowana przedstawiona na rysunku 2.



Rys.2 Schemat szklanej elektrody kombinowanej

Szklana elektroda kombinowana składa się z:

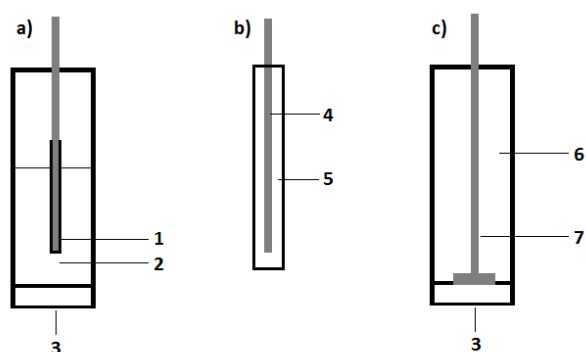
- 1 – roztwór wewnętrzny elektrody odniesienia
- 2 – elektrody Ag/AgCl
- 3 – połączenie elektrolityczne elektrody odniesienia
- 4 – roztwór wewnętrzny elektrody szklanej
- 5 – bańka ze szkła elektrodowego

3. Budowa elektrod

Budowa każdej z elektrod uwarunkowana jest jej rodzajem oraz środowiskiem w jakim będzie stosowana. Istnieje jednak kilka charakterystycznych elementów typowych dla danego rodzaju elektrod jak na przykład roztwory wewnętrzne w elektrodach odniesienia lub membran w elektrodach jonoselektywnych. Wszystkie elektrody muszą posiadać przynajmniej jeden wspólny element, którym jest przewód wyprowadzający dzięki któremu jesteśmy w stanie podłączyć go do układu pomiarowego.

3.1. Budowa elektrod wskaźnikowych

W niniejszej pracy omawiane są głównie elektrody jonoselektywne, dlatego pominięte zostaną w opisie elektrody innych rodzajów. Wskaźnikowe elektrody jonoselektywne posiadają poza przewodem wyprowadzającym elektrodę właściwą, warstwę mediującą oraz membranę jonoselektywną. W niektórych współczesnych rozwiązaniach membrana i warstwa mediująca połączone są ze sobą i tworzą jedną, nierozróżnialną całość. Różnego rodzaju rozwiązania zostały przedstawione na rysunku 3.

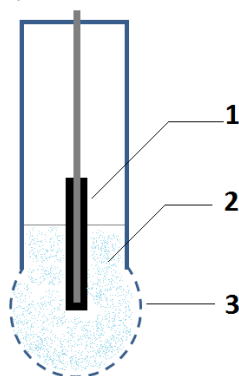


Rys.3 Schematy konstrukcji elektrod z membraną jonoselektywną: a) konwencjonalna elektroda jonoselektywna, b) konstrukcja Cattrala, c) elektroda płaska z membraną.

Konwencjonalna elektroda jonoselektywna oznaczona jako a) w swojej budowie bardzo przypomina elektrodę szklaną. Podobnie jak ona składa się z drutu pokrytego trudno rozpuszczalną solą (1) zanurzonego w roztworze zawierającym te same aniony (2). Różnicą pomiędzy tymi dwiema elektrodami jest membrana, która nie jest już zbudowana ze szkła lecz z materiału zawierającego jony, na które ma być czuła (3). Pierwszą elektrodą w której przewód metalowy (4) pokryty został bezpośrednio membraną (5) była konstrukcja Cattrala przedstawiona jako b). Rozwiązanie takie posiadało jednak wiele wad i nie nadawało się do bezpośredniego zastosowania. Elektroda płaska jest rozwiązaniem podobnym do konstrukcji Cattrala. Wszystkie elementy umieszczone są w izolującym korpusie (6) jednak przewód zakończony jest dyskiem (7), na który nałożona może zostać bezpośrednio membrana, bądź też może ona zostać nałożona na warstwę mediacyjną. Zarówno w konstrukcjach zawierających roztwór wewnętrzny jak i w tych bez niego użyte mogą być membrany z różnych materiałów.

3.1.1. Typy membran

Najwcześniej wykorzystywaną membraną była membrana szklana wykorzystywana do pomiarów pH. Jej konstrukcja opisana została w 1909 roku przez Habera i Klemensiewicza. Model takiej elektrody przedstawiony został na rysunku 4.



Rys. 4 Schemat elektrody szklanej.

Elektroda szklana składa się z drutu srebrnego pokrytego solą AgCl (1) zanurzonego w roztworze wewnętrznym (2) będący 0,1 molowym roztworem HCl . Roztwór zamknięty jest w bańce ze szkła elektrodowego (3) będącej jednocześnie membraną. Skład szkła elektrodowego oraz jego produkcja jest opatentowana. Na styku elektrody z roztworem zarówno badanym jak i wewnętrznym tworzy się bardzo cienka warstwa szkła uwodnionego, w którym nośnikami ładunku są jednowartościowe kationy, natomiast w warstwie wewnętrznej szkła nośnikami są zawarte w strukturze jony sodu.

Stosowalność elektrody szklanej ogranicza się niestety do jonów jednowartościowych, głównie wodorowych i sodowych. W odróżnieniu od niej krystaliczne elektrody homogeniczne i heterogeniczne są czułe na jony, z których zbudowana jest membrana. W tym przypadku membrana zbudowana jest trudno rozpuszczalnego związku w postaci monokryształu lub układu kryształów tworzących szczelną warstwę w układzie homogenicznym. Przykładami związków możliwych do zastosowania w takim przypadku mogą być Ag_2S oraz LaF_3 , których zakres stosowalności sięga od 1 do 10^{-7} mol/l [1]. W przypadku membrany z fluorku lantanu ładunek przenoszony jest przez membranę przy pomocy jonów F^- , które wykazują wystarczającą ruchliwość w kryształach. Mechanizm ten można w uproszczony sposób przedstawić jako: $\text{LaF}_3 + \text{luka cząsteczkowa} \leftrightarrow \text{LaF}_2^+ + \text{F}^-$. Przypadek heterogeniczny takiej konstrukcji różni się tym, iż trudno rozpuszczalna sól, lub mieszanina soli rozproszona jest w innym, niereaktywnym, hydrofobowym materiale takim jak silikon, polietylen lub parafina, który ułatwia formowanie takiej membrany jednocześnie nie wpływając na jej działanie. Przykładem może być mieszanina CuS i Ag_2S .

Ostatnim omawianym tutaj typem membran są membrany ciekłe, które wbrew swojej nazwie nie muszą wcale być cieczami. W najprostszym przypadku membrana taka jest ciekłym wymiennikiem jonowym umieszczonym w przestrzeni pomiędzy dwiema porowatymi barierami oddzielającymi roztwór wewnętrzny od badanego. Najczęściej jednak membrany ciekłe składają się z kilku składników, umożliwiających odpowiednie jej uformowanie i działanie. Składnikami tymi są:

- plastyfikator (np. ftalany dibutyłu) – ok. 65% wag
- PCV – ok. 33% wag
- jonofor (np. walinomycyna) – ok. 1% wag
- sól liofilowa (np. tetrafenyloboran sodu) – ok. 1% wag

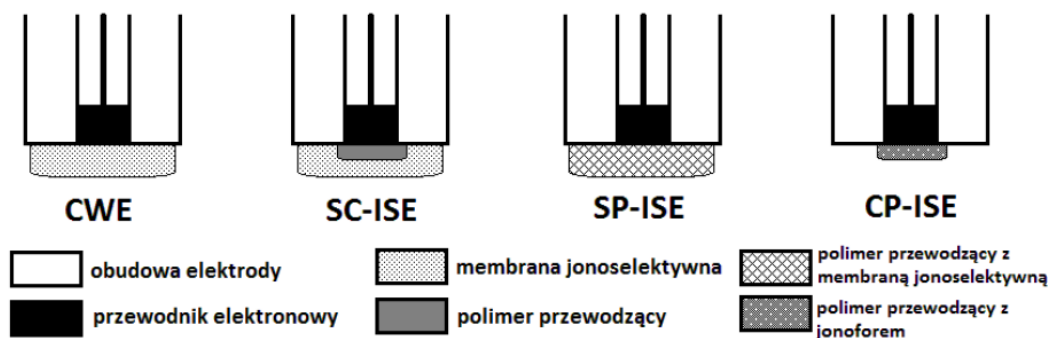
Jako rozpuszczalnik stosowany jest tetrahydrofuran lub cykloheksan, jest on jednak odparowywany w trakcie formowania membrany.

3.1.2. Elektrody z roztworem wewnętrznym

Wewnętrzne elektrody odniesienia (najczęściej elektrody chlorosrebrowe) stosowane w konstrukcjach z roztworem wewnętrznym to najczęściej elektrody 2-go rodzaju, czyli metale pokryte trudno rozpuszczalną solą zanurzone w roztworze zawierającym jony, na które ta elektroda ma być czuła jak również jony właściwe dla stosowanej membrany jonoselektywnej. Roztwór taki nazywany jest roztworem wewnętrznym i stanowi on medium pomiędzy membraną a właściwą elektrodą. Ponieważ najbardziej znaczący w pomiarze sygnału ISE jest potencjał membranowy, istotne jest aby wewnątrz i na powierzchni membrany stężenie jonów było stałe. Takie stabilne stężenie zapewniane jest między innymi przez obecność właściwych jonów w roztworze wewnętrznym i ich ciągłe dostarczanie do powierzchni membrany z głębi roztworu, choć sam wypływ jonów z membrany do silnie rozcieńczonej mikstury badanej powinien być ograniczony przez samą membranę. Praktyczną wadą istnienia roztworu wewnątrz elektrody jest jego parowanie, przez co zmienia się jego objętość i stężenie a tym samym odczytywany potencjał. W przypadku elektrody czulej na jony rodankowe, z ciekłą membraną zawierającą modyfikowany zeolit zastosowaną między innymi w badaniach przedstawionych w tej pracy, stosowany był roztwór zawierający mieszanek jonów rodanowych oraz chlorkowych o stężeniach odpowiednio: dla SCN^- - 10^{-2} M, oraz dla Cl^- - 10^{-4} M.

3.1.3. Elektrody z kontaktem stałym

Ze względu na szereg wad jakie wykazują konstrukcje elektrod zawierające roztwór wewnętrzny rozpoczęte zostały badania nad elektrodami ze stałym kontaktem. Jak zostało to wspomniane wcześniej jedną z najwcześniejszych elektrod bez roztworu wewnętrznego była konstrukcja Cattrala. W tym rozwiązaniu nie było żadnej warstwy mediacyjnej pomiędzy przewodem wyprowadzającym a membraną. Spowodowało to zaburzenia pomiarów, ich powtarzalności i stabilności, w wyniku stykania się dwóch ośrodków o innym rodzaju przewodnictwa: jonowym – w membranie, oraz elektronowym – w metalowym przewodniku. Granica faz pomiędzy nimi była zablokowana, przez co nawet niewielkie zmiany przepływu prądu mogły powodować znaczne zmiany otrzywanego potencjału. Zastosowanie materiału o mieszanym przewodnictwie jonowo-elektronowym spowodowało odblokowanie granicy i ponowne ustabilizowanie potencjału. Można więc przyrównać stały kontakt do katalizatora, który poprawia działanie układu i przyspiesza (lub wręcz umożliwia) wymianę ładunku pomiędzy poszczególnymi fazami. Niektóre membrany wykonane z polimerów mogą być dodatkowo przepuszczalne dla takich czynników jak tlen atmosferyczny i woda, których obecność pomiędzy kontaktem stałym i membraną może okazać się głównym czynnikiem na ustalający się potencjał [2]. Elektrody jonoselektywne z kontaktem stałym mogą posiadać zróżnicowaną budowę warstwy stałej w zależności od zastosowanego materiału. Przykłady tego zostały przedstawione na rysunku:



Rys.5 Przykładowe rozwiązania budowy kontaktu stałego [3].

Pierwszy model przedstawia konstrukcję Cattrala (coated-wire electrode) w wariacie elektrody płaskiej. Drugi schemat to przewód metalowy pokryty cienką warstwą polimeru przewodzącego (Solid-contact electrode), na który nałożona została membrana jonoselektywna. W dwu ostatnich elektrodach wszystkie składniki zostały połączone w jeden element zawierający polimer przewodzący rozproszony w nie przewodzącym polimerze (single-piece electrode), lub mieszanke samego polimeru przewodzącego z jonoforem (conductive-polymer electrode).

Nowo zaproponowane rozwiązania dotyczące samej membrany dotyczą wykorzystania poliakrylanów jako głównego ich składnika [4]. Ich zaletami jest szeroki wachlarz monomerów, co pozwala na dobranie odpowiednich właściwości membrany do konkretnego celu, pominięcie dodatku plastyfikatora w części przypadków oraz zmniejszenia ruchliwości jonów wewnątrz membrany w porównaniu z membranami na bazie PCV, co korzystnie wpływa na granicę wykrywalności.

3.2. Budowa elektrod odniesienia

Aby uzyskać i utrzymać te właściwości elektrody odniesienia, które zostały wymienione w rozdziale 2.2 stosuje się zwykle te same rozwiązania konstrukcyjne co w początkowym okresie rozwoju potencjometrii. Elektroda musi posiadać przewód wyprowadzający oraz medium łączące przewód z zewnętrznym roztworem.

3.2.1. Elektrolity wewnętrzne i klucze elektrolityczne

W przypadku gdy medium pomiędzy przewodem wyprowadzającym a roztworem badanym jest cieczą, zaś granicą pomiędzy oboma roztworami (wewnętrznym i zewnętrznym) jest przegroda stała, to taki układ nazywany jest kluczem elektrolitycznym. Elektroda posiadająca klucz elektrolityczny jest niekiedy nazywana elektrodą z przenoszeniem, gdyż jony będące nośnikami ładunku muszą być przenoszone przez klucz. Istotne jest aby roztwory po obu stronach styku nie mieszały się ze sobą lub mieszały w minimalnych ilościach. Rolą klucza elektrolitycznego jest również ograniczanie potencjału dyfuzyjnego powstającego na granicy faz klucza i badanej mieszaniny. Potencjał ten jest jedną ze składowych mierzonych w tej metodzie siły elektromotorycznej, co zostało wspomniane w rozdziale 1. Potencjał ten można w przybliżeniu wyznaczyć przy pomocy równania Plancka-Hendersona [5]:

$$E_d \approx -\frac{RT}{F} \sum \frac{t_i}{Z_i} \ln \frac{a_{iw}}{a_{iz}} \quad (1)$$

Gdzie:

E_d – potencjał dyfuzyjny

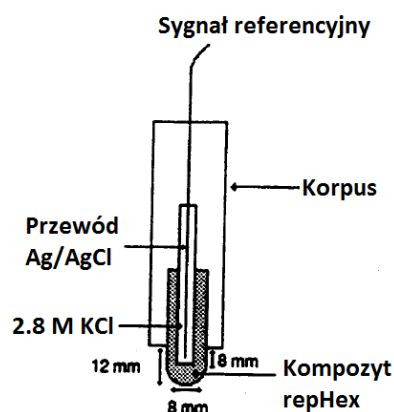
t_i – liczba przenoszenia jonów i

Z_i – wartościowość ładunku jonów i
 a_{iw} – aktywność jonów i po stronie wewnętrznej
 a_{iz} – aktywność jonów i po stronie zewnętrznej

Z równania tego można wysunąć dwa podstawowe wnioski. Po pierwsze aby ograniczyć potencjał dyfuzyjny należy stosować roztwory zawierające jony o możliwie jak najbardziej zbliżonych ruchliwościach wyrażonych liczbami przenoszenia t_i . Po drugie stosować takie stężenia roztworów aby aktywność jonów w kluczu kompensowała aktywność jonów w roztworze badanym.

3.3.3. Elektrody bez roztworów mediujących (junctionless)

Ze względu na ograniczenia w zastosowaniu elektrod odniesienia z roztworem wewnętrznym związanych z „wypływaniem” roztworu do roztworu badanego, jego odparowywaniem oraz zmianami stężenia wzrosło zainteresowanie stworzeniem konstrukcji bez tegoż roztworu. Odpowiednia budowa elektrody odniesienia powinna umożliwić jej zminiaturyzowanie tak, aby mogła swobodnie współpracować z nowoczesnymi elektrodami jonoselektywnymi. Pierwsze rozwiązania zaczęły pojawiać się już w latach 90-tych kiedy to zaproponowano między innymi zanurzenie klasycznego druczka srebrnego pokrytego chlorkiem srebra w żelu zawierającym KCl [6]. W 1994 roku Diamond wraz ze współpracownikami w swoim artykule przedstawili elektrodę Refex [8], która choć posiadała roztwór wewnętrzny to był on szczelnie zamknięty w korpusie oraz kompozycie będącym mieszaniną żywicy winyloestrowej i KCl. Jej schemat został przedstawiony na rysunku 6. Wykazywały one stabilny w czasie potencjał oraz niewielki wypływ jonów na poziomie $6 \cdot 10^{-8} \text{ mol/h/mm}^2$. Dalsze próby polegały na usunięciu z elektrody roztworu wewnętrznego i zastąpieniu go kontaktem stałym. Pierwsze próby nastąpiły niedługo później, gdyż już w 1995 roku Diamond z innym zespołem stworzyli bardzo podobną konstrukcję bez roztworu wewnętrznego [7], gdzie cząsteczki chlorku potasu umieszczane były monomerze, który w procesie produkcji polimeryzował i utwardzał się. W tym przypadku również zaobserwowano nieznaczny tylko wypływ jonów z żywicy.



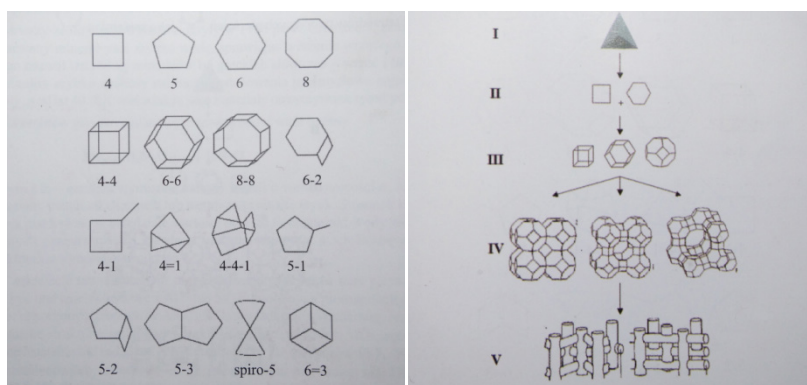
Rys.6 Model samodzielnej elektrody referencyjnej Refex [8].

Kolejne badania nad elektrodami odniesienia bez roztworu wewnętrznego doprowadziły m.in. do stworzenia elektrody bazującej na polipirolu domieszkowanym rtęcią i chlorkiem rtęci lub srebrem i chlorkiem srebra [9]. Spośród tego typu konstrukcji wyróżnić również należy membrany zawierające ligandy buforujące pH z grupami sulfonowymi zastosowanymi po raz pierwszy przez Błaż wraz z zespołem [10], oraz inne konstrukcje wykorzystujące PEDOT dotowany różnymi domieszkami [9].

4. Zastosowanie wybranych materiałów do konstrukcji elektrod potencjometrycznych

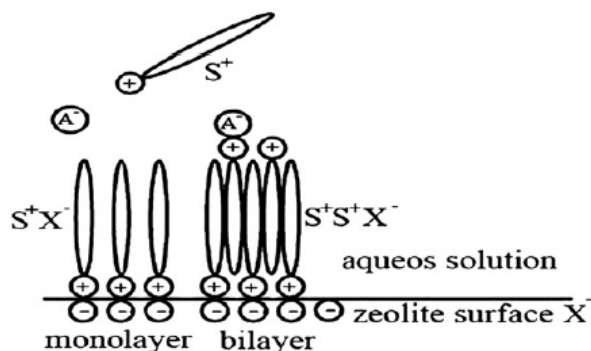
4.1. Zeolity jako materiał jonowymienny

Jak podaje Handke „zeolity to grupa glinokrzemianów o zróżnicowanej i luźnej strukturze, w której występują duże puste przestrzenie i kanały.” [11] Ich nazwa oznaczająca „wrzące kamienie” pochodzi od greckich słów „ζεό”- wrzący lub „ζειν” - żywy oraz „λιθος” - kamień. Taka specyficzna struktura zeolitów przyczyniła się do ich zastosowania w konstrukcji elektrod potencjometrycznych. Kanałiki te służą jako swego rodzaju sита molekularne, które przepuszczać będą jedynie cząstki o określonym rozmiarze i kształcie. Zeolity można opisać wzorem ogólnym $Me_{x/n}[Al_xSi_yO_{2(x+y)}] \cdot zH_2O$, gdzie Me oznacza kation metalu, zaś n jest jego wartościowością. Dodatkowym czynnikiem umożliwiającym ich użycie była zdolność do wymiany jonowej kationów, co związane jest między innymi z ujemnym ładunkiem wypadkowym tetraedrów glinotlenowych, które mogą tworzyć wiązania z cząstkami naładowanymi dodatnio. Zeolity mogą posiadać bardzo zróżnicowaną strukturę w zależności od tworzących je jednostek strukturalnych, których wyróżnia się szesnaście rodzajów oraz wyższe rzędowych struktur szkieletu zobrazowanych na rysunku 7.



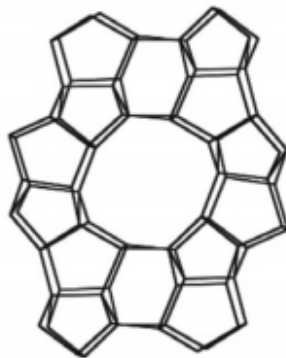
Rys.7 Jednostki strukturalne zeolitów (po lewej) oraz hierarchiczna struktura zeolitów (po prawej) [11].

Znaczenie dla architektury takiego związku ma więc nie tylko ilość i stosunek tetraedrów glinowych i krzemowych ale również ich rozłożenie w przestrzeni i kształt wiązań. Niestety niezmienna forma zeolitów może być stosowana jedynie do analizy kationów, zaś aby uzyskać możliwość badania anionów należy je zmodyfikować przy pomocy odpowiednich związków. Jednym ze związków stosowanych do modyfikacji powierzchni (surfaktant) jest heksadecylotrimetyloamoniowy bromek (HDTMABr), który po wysyceniu ładunku na powierzchni zeolitu tworzy podwójną warstwę. Część ładunku surfaktantu wykorzystana jest na wytworzenie wiązań z zeolitem zaś częściowo skierowana na zewnątrz (rysunek 8), dzięki czemu uzyskuje się właściwość wymiany anionów.



Rys. 8 Model zmodyfikowanej powierzchni zeolitu [12].

Rysunek przedstawia powierzchnię zeolitu, w której po lewej stronie nie wysycony został cały jego ładunek, przez co tworzy się niepełna monowarstwa surfaktantu, zaś po prawej stronie podwójną warstwę, dzięki której uzyskuje się pożądane cechy produktu adsorpcji. Właściwości tak zmodyfikowanych zeolitów były różne w zależności od użytego wyjściowego zeolitu, najczęściej stosowany był jednak syntetyczny zeolit ZSM-5 którego schematyczna budowa została przedstawiona na rysunku 9.



Rys. 9 Schemat struktury zeolitu ZSM-5 [13].

4.2. Polimery przewodzące jako stały kontakt wewnętrzny

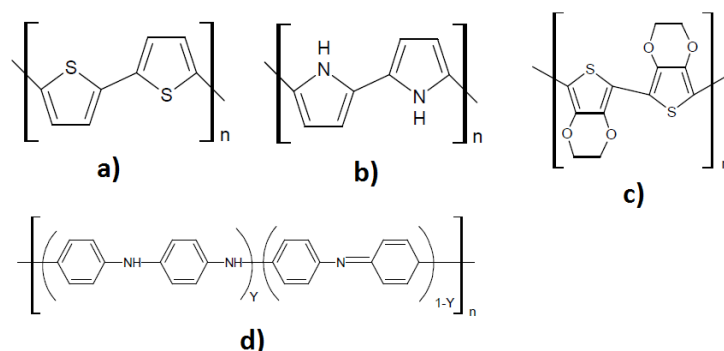
W konstrukcji elektrod ze stałym kontaktem jednym z najczęściej spotykanych materiałów są polimery przewodzące (CP). Początki badań nad polimerami przewodzącymi sięgają lat 70-tych XX wieku, kiedy to Shirakawa wytworzył polimer o srebrzystym połysku i niezwykłych właściwościach elektrycznych. Był to poliacetylen w formie trans, który początkowo nie przewodził prądu, jednak po utlenianiu chlorem, bromem lub jodem można było zwiększyć jego przewodnictwo nawet 10^9 razy. [14] Za to odkrycie Alan Heeger, Alan MacDiarmid oraz Hideki Shirakawa otrzymali w 2000 roku Nagrodę Nobla w dziedzinie chemii [15]. Istnieje kilka mechanizmów, które wywołują przewodnictwo elektronowe, jednym z nich jest przewodnictwo po łańcuchu wzdłuż skoniugowanych wiązań π . Polega ono na przemieszczaniu się elektronu wzdłuż łańcucha wraz z wiązaniem podwójnym, co zostało przedstawione na poniższym rysunku:



Rys.10 Model przewodzenia elektronowego z przemieszczeniem wiązań podwójnych.

Innymi mechanizmami są przeskokami pomiędzy łańcuchami oraz efekty tunelowania pomiędzy włóknami lub też bardziej oddalonymi obszarami przewodzącymi CP [16]. Poza przewodnictwem elektronowym możliwe jest również przewodnictwo jonowe, które uzyskuje się poprzez lub domieszkowanie polimeru jonami w reakcji redoks lub przyłączanie odpowiednich grup funkcyjnych do głównych łańcuchów polimeru poddających się dysocjacji jonowej. Dzięki połączeniu obu tych przewodnictw uzyskujemy idealny materiał mogący połączyć badany roztwór przewodzący jonowo z przewodzącym elektronowo metalowym rdzeniem elektrody.

Obecnie stosowanymi polimerami przewodzącymi do wytwarzania filmów na elektrodach są politiofen, polipyrrol, polianilina oraz poli(3,4-etylenodioksytiofen) (PEDOT).



Rys.11 Wzory strukturalne: a) politiofen, b) polipyrrol, c) PEDOT, d) polianilina.

Polipyrrol stosowany był w elektrodach jonoselektywnych jako stały kontakt już na początku lat 90-tych. W kolejnych latach używany był również jako składnik membrany jonoselektywnej i jest w tych celach używany do dzisiaj. Ten polimer posiada stosunkowo wysokie przewodnictwo elektryczne, dobre właściwości mechaniczne oraz stabilność, jak również jest łatwy do zsyntezowania. Cechy te spowodowały, że intensywnie rozwijały się badania nad jego właściwościami i zastosowaniem. Dotychczas wytworzone zostały elektrody zawierające polipyrrol czułe na jony potasu, wapnia, chloru oraz kilku innych [17].

Polianilina jest polimerem przewodzącym nie posiadającym stałej stechiometrii, lecz składa się z szeregu łańcuchów o zróżnicowanych zawartościach jednostek zredukowanych przedstawionych na rysunku 11d) po lewej stronie (Y) oraz jednostek utlenionych (1-Y). Łańcuch całkowicie zredukowany nazywany jest leukoemeraldyną, całkowicie utleniony pernigraniliną, zaś łańcuch w którym znajduje się po równo obu form to emeraldyna. Jest to polimer istotny również z ekonomicznego punktu widzenia, gdyż jego monomer jest tani, polimeryzacja zachodzi łatwo i z dużą wydajnością a otrzymany produkt jest trwały. Polianilina wykorzystana została w elektrodach jonoselektywnych czułych na jony H^+ oraz Tl^{3+} , zaś jej różnego rodzaju pochodne użyte zostały w membranach elektrod do badania związków organicznych istotnych w farmacji.

Politiofen jest polimerem wykazującym znaczną stabilność temperaturową, co wyróżnia go spośród innych CP. Uzyskuje on przewodnictwo po domieszkowaniu ruchliwymi jonami lub przez zmodyfikowanie jego struktury wskutek dołączenia łańcuchów bocznych zawierających grupy funkcyjne. Dotychczasowe badania doprowadziły do skonstruowania membran jonoselektywnych zawierających niedomieszkowany politiofen, które wykazywały znaczną czułość na jony Ag^+ , Pb^{2+} , Ca^{2+} , K^+ oraz I^- oraz pozwalały na zmierzenie ich zawartości aż do poziomu $10^{-9}M$. [17]

Ostatnim CP, na który w tej pracy zostanie zwrócona uwaga to poli(3,4-etylenodioksytiofen) w skrócie nazywany PEDOT. Jest jedną z pochodnych politiofenu, do którego dołączony wiązaniami eterowymi jest drugi pierścień (będący jednocześnie grupą elektrodonorową) znacznie wpływający na jego właściwości elektryczne. Swoją popularność zawdzięcza istnieniu trwałej dyspersji w wodzie, z której można przeprowadzać elektropolimeryzację. Wyprodukowany został po raz

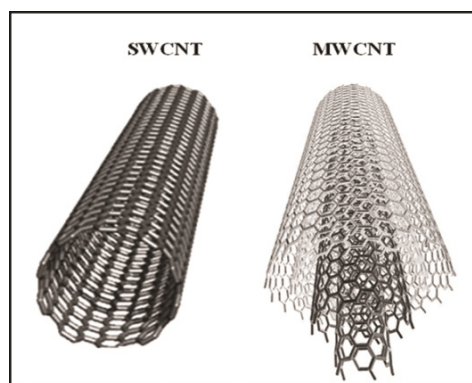
pierwszy w latach 80-tych i stosowany jest do dziś m.in. w postaci filmów domieszkowanych poli(siarczanem styrenu) (PSS) do produkcji elektrod czułych na jony Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} i innych.

Zastosowanie wszystkich powyższych polimerów zwykle sprowadza się do wytworzenia cienkiej warstwy na elektrodzie w procesie elektropolimeryzacji z dodatkiem domieszek wywołujących zwiększenie przewodnictwa polimeru lub indukcję jego czułości na konkretne jony. Wytworzone mogą być z nich również warstwy pośredniczące

w przenoszeniu ładunku na sposób elektronowy i jonowy ze względu na możliwość występowania obu tych procesów wewnątrz CP. Możliwym wydaje się również wykorzystanie w dalekiej perspektywie odpowiednio spreparowanych polimerów zarówno jako warstwy pośredniej ale także jako korpusu elektrody.

4.3. Inne materiały możliwe do zastosowania w elektrodach jonoselektywnych

Ostatnie lata owocowały różnego rodzaju zastosowaniem takich nowoczesnych materiałów jak nanorurki węglowe. Jak wskazuje nazwa nanorurki węglowe są to materiały zbudowane z pojedynczych warstw grafenowych zwiniętych w podłużne elementy przypominające rurki, których zobrazowanie przedstawione zostało na rysunku 12.



Rys.12 Schemat nanorurki węglowej, SWCNT - jednowarstwową nanorurką węglową, MWCNT - wielowarstwową nanorurką węglową [18].

Tak jak zostało to przedstawione powyżej nanorurki mogą tworzyć pojedyncze warstwy, lub podobnie jak w przypadku grafitu tworzyć związane ze sobą wielowarstwowe konstrukcje jak na przykład kilku warstwowe twory „rurka w rurce”.

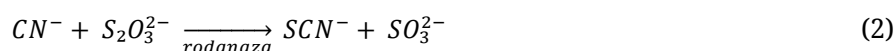
Bakker i współpracownicy zaproponowali w swoim artykule zastosowanie lipofilowej wielowarstwowej nanorurki węglowej jako medium pośrednie przenoszące ładunek zarówno w postaci jonowej jak i elektronowej. [19] Skonstruowana przez zespół elektroda miała wykazywać czułość w stosunku do anionów, co miałyby ją odróżniać od większości dotychczas konstruowanych elektrod z kontaktem stałym. Zastosowanymi do badania anionami były aniony wodorowęglanowe, azotowe(III), azotowe(V) oraz diwodorofosforanowe. W przypadku anionów wodorowęglanowych nachylenie krzywej kalibracyjnej wyniosło $27,2 \pm 0,8$ mV, granicą detekcji było stężenie $2,3 \mu M$, zaś zakres liniowości mieścił się w czterech rzędach wielkości. Dodatkową zaletą zastosowania nanorurek węglowych jest brak wpływu światła słonecznego na działanie elektrody w odróżnieniu od elektrod zbudowanych z polimerów przewodzących.

5. Właściwości jonów tiocyjanianowych i ich znaczenie w środowisku

Jony tiocyjanianowe popularnie nazywane rodankowymi są bezbarwnymi jonami będącymi sprzężonymi zasadami kwasu tiocyjanianowego, występującymi najczęściej w postaci soli potasu, sodu lub amonu. Składają się one z atomu węgla, azotu i siarki. Sole rodanków tworzą kryształy o barwie białej lub bezbarwne, nie posiadające zapachu [20-22]. Substancje te są higroskopijne i czułe na światło słoneczne, zaś w reakcji z utleniaczami uwalniane są trujące gazy.

Wykorzystanie jonów rodanowych w analityce ogranicza się do kilku przypadków. Najbardziej charakterystyczną reakcją tych jonów jest specyficzna reakcja z jonami żelaza III, w wyniku której powstaje krwistoczerwony rodanek żelaza, nazywany niekiedy „sztuczną krwią”. Aniony tiocyjanianowe należą do pierwszej grupy anionów w analizie jakościowej. Jedną z charakterystycznych reakcji jest wytrącanie się białego osadu po związaniu się z kationem srebra. W obecności ołowiu również powstaje biały osad, który rozpuszcza się po dodaniu nadmiaru jonów SCN^- . W reakcji z miedzią II otrzymany osad jest czarny, zmieniający barwę na biały wraz z redukcją miedzi II do miedzi I, zaś oba osady związków miedzi podobnie jak ołowiu rozpuszczają się w obecności nadmiarowej ilości jonów rodanowych. W połączeniu z dwudodatnimi jonami kobaltu, powstają kompleksy o lazurkowo niebieskiej barwie, natomiast w reakcji z manganianem(VII) potasu powoduje jego odbarwienie i uwalnianie się oparów trującego dicyjanu [23].

Jony tiocyjanianowe w organizmie człowieka występują jako metabolity cyjanków powstające w wyniku mitochondrialnej transferazy siarkowej, katalizowanej przez enzym nazywany rodanażą [24]. Reakcja ta zachodzi zgodnie z równaniem:



Równie ciekawą reakcją jest rozkład termiczny tiocyjanianu rtęci II, tak zwane „węże faraona”. Rozkładowi towarzyszy przyrost porowatej masy przypominającej rosnące węże.

6. Użyte odczynniki, materiały i instrumenty pomiarowe

Aparatura:

- potencjometr z komputerową rejestracją danych
- potencjostat o regulowanym potencjale
- pipety automatyczne, HTL o objętościach: $1000 \pm 1 \mu\text{L}$, $5000 \pm 1 \mu\text{L}$, $10 \pm 0.1 \mu\text{L}$
- myjka ultradźwiękowa firmy Intersonic
- bezsilnikowe mieszadło magnetyczne typ BMM21, Wabel
- waga analityczna
- elektroda odniesienia, chlorosrebrowa, z pojedynczym płaszczem, Radiometer o numerze seryjnym Ref.201 13016F17
- proszek polerski Al_2O_3 o średnicy ziarna $1 \mu\text{m}$
- papier ścierny o uziarnieniu 2000

Odczynniki:

- chlorek sodu, POCH, cz.d.a.
- chlorek żelaza, POCH, cz.d.a.
- tetrahydrofuran, POCH, cz.d.a.
- aceton, POCH, cz.d.a.
- PCV o wysokiej masie cząsteczkowej, Fluka
- ftalany dioktylu, ALDRICH, $\geq 99,5\%$
- rodanek potasowy, ARGON ŁÓDŹ, czysty
- zeolit modyfikowany powierzchniowo

7. Przygotowanie elektrod i pomiar

Przed przystąpieniem do badań przygotowano elektrody, podłoża oraz koktajle. Procedura w większości przypadków wyglądała identycznie, jednak w przypadku odstępstw zostało to zaznaczone w tekście.

Pierwszą czynnością było przygotowanie koktajlu, który posłużył do wytworzenia membran. W celu wytworzenia koktajlu wymieszane zostały ze sobą 51 mg PCV będącego głównym składnikiem membrany, 129 mg DOP – plastyfikatora oraz 20 mg zeolitu modyfikowanego. Zeolitem tym był klinoptilolit pochodzący ze złoża karpackiego Sokirnica położonego w zachodniej części Ukrainy. Został on oczyszczony i zmodyfikowany przy pomocy HDTMA-Br [25]. Całość została rozpuszczona w 4,5 ml dwukrotnie przedestylowanego THF w kolbce miarowej o objętości 5 ml. Zawiesina mieszana była na mieszalniku magnetycznym przez około 24 godziny.

Elektrody płaskie oraz przewody srebrne czyszczone były początkowo na papierze ściernym o gradacji 2000 w celu mechanicznego usunięcia soli i innych zanieczyszczeń znajdujących się na ich powierzchni. Drugim etapem przygotowania elektrod było wypolerowanie ich na proszku polerskim Al_2O_3 o średnicy ziarna 1 μm . W celu usunięcia pozostałości proszku, zatłuszczeń lub innych niechcianych elementów zarówno przewody jak i elektrody płaskie poddane zostały dwukrotnej kąpieli w myjce ultradźwiękowej, najpierw w acetonie a następnie wodzie bidestylowanej. Na tak oczyszczone i wysuszone powierzchnie nałożona została warstwa mediacyjna z chlorku srebra lub rodanku srebra. Chlorek srebra nakładany był w wyniku reakcji chemicznej zainicjowanej przez zanurzenie srebra w wodnym roztworze chlorku żelaza III. Warstwa z rodanku srebra nakładana była elektrochemicznie poprzez utlenianie materiału elektrody (srebra) w 0,01 M roztworze KSCN, w rezultacie czego generowane jony Ag^+ łączyły się z jonami SCN^- tworząc warstwę trudno rozpuszczalnej soli $AgSCN$.

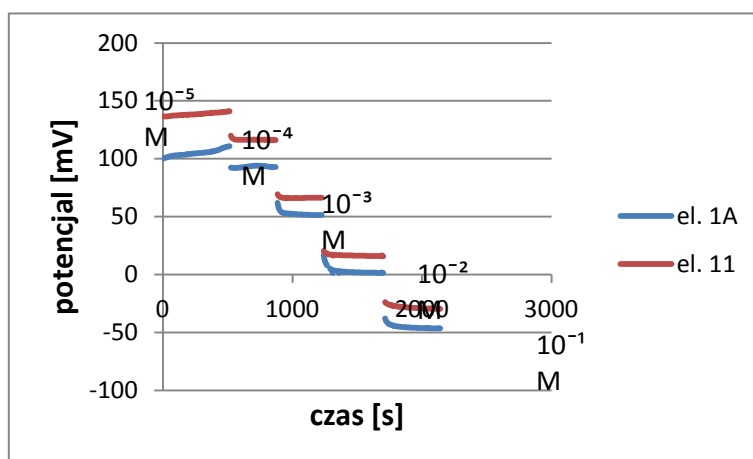
Po dobie mieszania koktajlu można było użyć go do nakroplenia membran. W przypadku elektrod płaskich koktajl nakładany był wielokrotnymi porcjami przy pomocy pipety o objętości 10 μl . Po każdym nakropleniu należało poczekać do momentu aż odparuje rozpuszczalnik organiczny a uzyskana warstwa nieco stwardnieje. Po odparowaniu nakładana była kolejna warstwa koktajlu. Elektrody w postaci przewodów srebrnych pokrytych solą umieszczano najpierw w osłonie z polimeru o średnicy wewnętrznej zbliżonej do ich średnicy tak aby wystawały z nich na około 1 mm srebra pokrytego odpowiednią solą. Tak przygotowane elementy były najpierw kilkakrotnie zanurzane w koktajlu, a następnie umieszczano je w pozycji pionowej ze stroną pokrytą solą i membraną skierowaną ku dołowi. Przy pomocy pipety o objętości 10 μl wytworzono na końcach każdej z elektrod kroplę, która zaczynała się na polimerowej osłonie, obejmowała w sobie całą dostępną część przewodu i po odparowaniu utworzyła jednolitą warstwę. Na ten rodzaj elektrod zużywano około 30 μl koktajlu.

Tak otrzymane membrany schły przez minimum 24 godziny, a następnie umieszczane były do kondycjonowania w roztworze 0,01 M KSCN, gdzie ponownie przebywały przez co najmniej dobę.

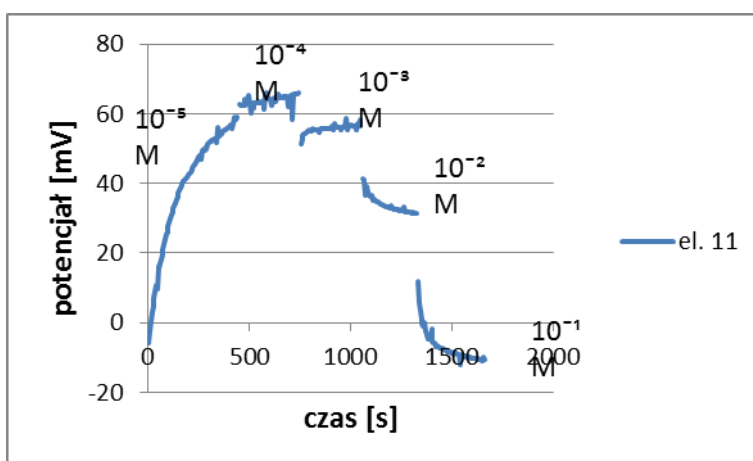
Pomiar potencjometryczny polegał na podłączeniu elektrod pracujących wraz z elektrodą odniesienia oraz uziemieniem do wielokanałowego jonometru sprzężonego z komputerem. Elektrody zanurzane były w roztworze odpowiednich jonów o najniższym badanym stężeniu. Następnie uruchamiano pomiar, który odczytywał i zapisywał wyniki w postaci punktów pomiarowych będących średnią ze 100 kolejnych próbkowań SEM. Kolejne linijki wyników zapisywane były w odstępach czasu 5 sekund. W przypadku pierwszego roztworu pomiar kontynuowany był do momentu uzyskania stabilnego potencjału, lub do zapisania stu punktów pomiarowych. Każdy kolejny roztwór był dziesięciokrotnie bardziej stężony od poprzedniego, zaś pomiarów dokonywano ponownie do uzyskania stabilnego potencjału, lub do uzyskania co najmniej 60 punktów pomiarowych. Roztwór zmieniany był czterokrotnie aż do najwyższego stężenia. Otrzymane wyniki zapisywane były w postaci pliku tekstowego, a następnie poddane obróbce w programie Microsoft Excel.

8. Wpływ zeolitu na czułość membrany jonoselektywnej

Aby sprawdzić wpływ zmodyfikowanego zeolitu na właściwości membrany przygotowano dwie elektrody posiadające roztwór wewnętrzny, z których w jednej w skład membrany wchodzi zeolit, zaś w przypadku drugiej masa zeolitu została zastąpiona przez dodatkową masę plastyfikatora. Obie elektrody kalibrowano w szeregu roztworów kalibracyjnych tiosiyanianu potasu w zakresie stężeń od 10^{-5} do 10^{-1} M. Wyniki pomiarów, pozbawione błędów grubych związanych z wymianą roztworów i innych zaburzeń pomiaru, przedstawione zostały na poniższych wykresach (rysunki 13, 14).



Rys.13 Czasowe zmiany potencjału elektrod z membranami zawierającymi zeolit zarejestrowane w roztworach KSCN w zakresie stężeń 10^{-5} do 10^{-1} M.



Rys.14 Czasowe zmiany potencjału elektrod z membranami nie zawierającymi zeolitu zarejestrowane w roztworach KSCN w zakresie stężeń 10^{-5} do 10^{-1} M.

Tabela 3. Wartości odczytane z krzywych kalibracyjnych w badaniu wpływu zawartości zeolitu.

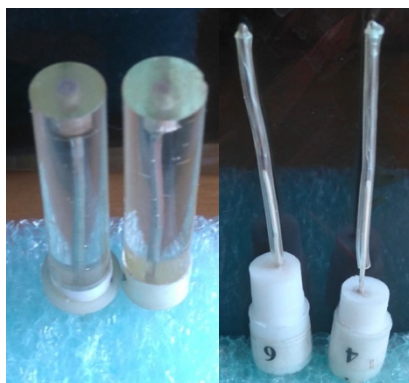
| | nachylenie | R ² |
|-----------------------------------|------------|----------------|
| Elektrody z zeolitem w membranie | | |
| el. A1 | -48,59 | 0,997 |
| el. 11 | -50,75 | 0,999 |
| Elektrody bez zeolitu w membranie | | |
| el. 11 | -17,19 | 0,728 |

Elektrody zawierające w składzie membrany zeolit wykazują czułość w szerokim zakresie stężeń roztworów KSCN, bez widocznego dryftu potencjału w czasie kontaktu z poszczególnymi roztworami, zaś otrzymana zmiana potencjału przy dziesięciokrotnym zatężeniu roztworu jest zbliżona do wartości teoretycznej. W przypadku elektrody nie zawierającej w membranie zeolitu obserwowany jest znaczny dryft potencjału związany najprawdopodobniej z wymywaniem jonów SCN^- z membrany do roztworu w przypadku najbardziej rozcieńczonego roztworu, oraz procesem odwrotnym przy najbardziej stężonych roztworach. Otrzymana krzywa kalibracyjna posiada niewielkie nachylenie, dodatkowo krzywa znacząco odbiega od liniowości. W przypadku pominięcia dwóch pierwszych roztworów otrzymane nachylenie wynosiłoby ok. -35,32 mV co nadal jest znacznie mniejszym nachyleniem od tego otrzymanego dla elektrod zawierających w składzie zeolit. Badanie to wykazało iż obecność modyfikowanego zeolitu w membranie powoduje zwiększenie czułości na wybrany jon po uprzednim kondycjonowaniu elektrody, co pozwala na pomiar stężenia tych jonów w zakresie około od 10^{-5} do 10^{-1}M z dostateczną dokładnością.

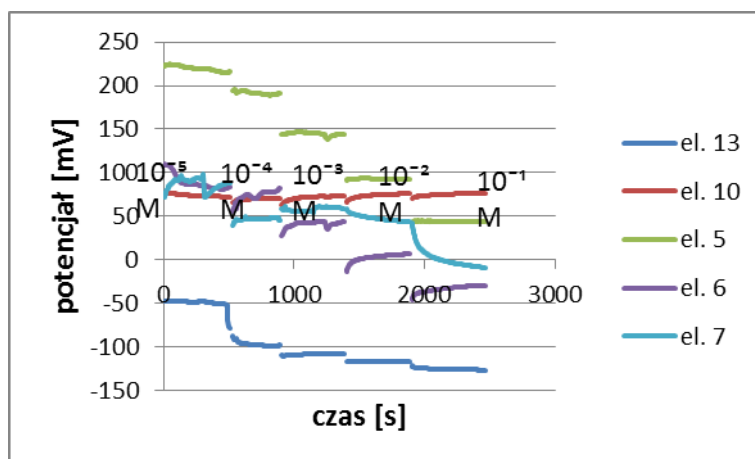
9. Elektrody z kontaktem stałym

9.1. Wpływ grubości membrany oraz rodzaju przewodu na czułość elektrody

W celu zbadania pracy elektrod z membranami o różnej grubości oraz kształcie elektrody wyprowadzającej przygotowanych zostało pięć elektrod. Dwie z nich stanowiły elektrody płaskie o numerach 10 i 13, z membranami powstałymi po nakropleniu odpowiednio 220 μl dla elektrody 10 oraz 90 μl dla elektrody 13. Pozostałe trzy bazowały na przewodach srebrnych pokrytych solą AgSCN oraz 40 μl koktajlu. Wszystkie przewody metalowe pokrywane były potencjostatycznie warstwą rodanku srebra przez około 10 minut. Na rysunku 15 pokazane zostały konstrukcje gotowe do pomiaru.

**Rys. 15** Elektrody z membraną płaskie (po lewej) oraz z przewodu srebrnego (po prawej).

Zarejestrowane podczas kalibracji w roztworach KSCN o stężeniach 10^{-5} , 10^{-4} , 10^{-3} , 10^{-2} oraz 10^{-1} mol/l czasowe zmiany potencjału takich elektrod oraz wyznaczone na ich podstawie przebiegi krzywych kalibracyjnych przedstawiono na rysunku 16 oraz tabeli 4.



Rys.16 Czasowe zmiany potencjału elektrod solid contact z warstwą AgSCN nakładaną przez 10 minut i z membranami zawierającymi zeolit zarejestrowane w roztworach KSCN w zakresie stężeń 10^{-5} do 10^{-1} M. Ze względu na odbieganie od liniowości usunięte zostały z krzywych kalibracyjnych punkty odpowiadające roztworowi o stężeniu 10^{-5} mol/l.

Tabela 4. Wyniki odczytane z krzywych kalibracyjnych elektrod typu solid contact o czasie nakładania warstwy AgSCN 10 minut w roztworach KSCN

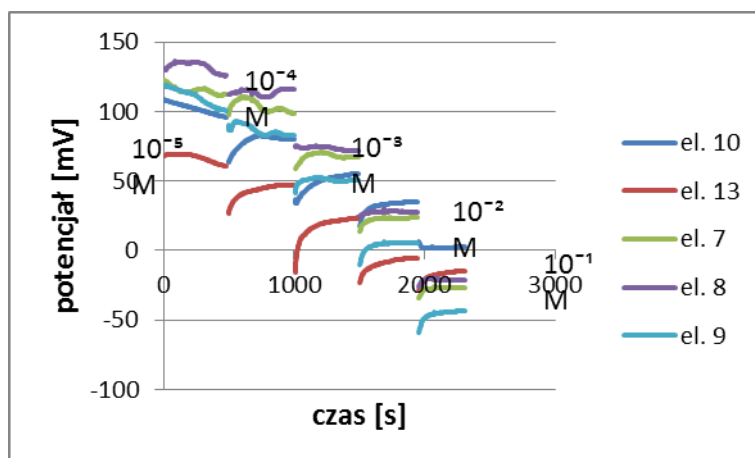
| | nachylenie | R ² |
|----------------------------------|------------|----------------|
| Elektrody z zeolitem w membranie | | |
| el. 10 - 220μl | 1,953 | 0,903 |
| el. 13 - 90μl | -9,529 | 0,997 |
| el. 5 | -51,12 | 0,999 |
| el. 6 | -37,8 | 0,999 |
| el. 7 | -19,03 | 0,609 |

Zaobserwowano różnice pomiędzy odpowiedziami elektrod płaskich oraz bazujących na przewodach. Elektrody płaskie znacznie słabiej reagowały na zwiększające się stężenie jonów SCN^- . Drugą istotną obserwacją jest brak czułości elektrody 10 na zmienne stężenie analitu. Mogło to wynikać z zastosowania zbyt grubej membrany. Trzecią obserwacją jest znaczna rozbieżność pomiędzy wszystkimi wynikami, zarówno w postaci nachylenia krzywych kalibracyjnych, jak i początkowego potencjału elektrod. Przyczyną takich wyników mogła być zbyt cienka warstwa trudno rozpuszczalnej soli na powierzchni srebra, która w trakcie pomiaru mogła ulegać częściowemu lub całkowitemu rozpuszczeniu.

9.2. Wpływ grubości warstwy pośredniej

W konsekwencji zaprezentowanych w poprzednim podrozdziale wyników przeprowadzono ponowne badanie elektrod z podłożem AgSCN, z tą różnicą iż wydłużono czas pokrywania elektrod

solą do około 25 minut, zaś ilość użytego koktajlu ograniczono do 90 μl na elektrodę płaską i 30 μl na druciki srebrne. Pozostała część procedury wytwarzania elektrod pozostała bez zmian. Elektrody 10 i 13 to elektrody płaskie, zaś pozostałe to elektrody z przewodów srebrnych.



Rys.17 Czasowe zmiany potencjału elektrod solid contact z warstwą AgSCN nakładaną przez 25 minut i z membranami zawierającymi zeolit zarejestrowane w roztworach KSCN w zakresie stężeń 10^{-5} do 10^{-1} M.

Tabela 5. Wyniki odczytane z krzywych kalibracyjnych elektrod typu solid contact o czasie nakładania warstwy AgSCN 25 minut w roztworach KSCN.

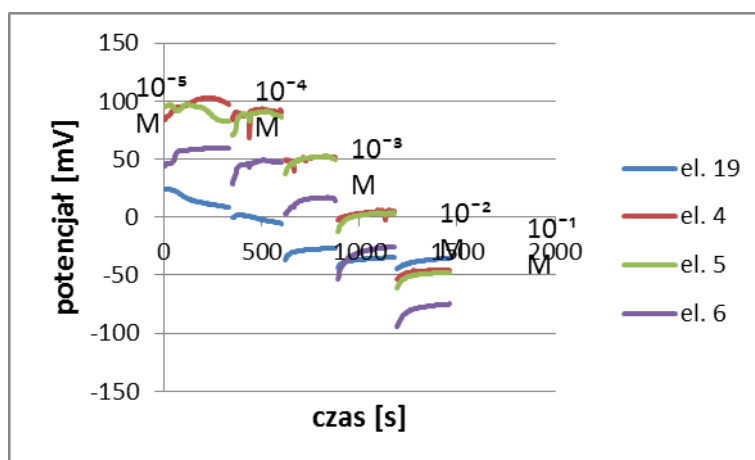
| | nachylenie | R ² |
|----------------------------------|------------|----------------|
| Elektrody z zeolitem w membranie | | |
| el. 10 | -26,28 | 0,988 |
| el. 13 | -22,17 | 0,971 |
| el. 7 | -43,64 | 0,986 |
| el. 8 | -47,41 | 0,998 |
| el. 9 | -43,98 | 0,989 |

Uzyskane w tym eksperymencie wyniki wskazują na znaczną poprawę czułości wszystkich elektrod. Dodatkowo żadna z elektrod nie odbiega znacznie swoim potencjałem początkowym od pozostałych. W przypadku elektrod płaskich otrzymane nachylenie nadal odbiega od teoretycznych 59 mV na dziesięciokrotną zmianę aktywności jonów. Aby jeszcze bardziej poprawić ich pracę można zastosować dalszą redukcję grubości membrany. Jednak w celu zachowania porównania w dalszych eksperymentach nadal wykorzystywana będzie właśnie taka objętość koktajlu. Istotną zauważalną różnicą pomiędzy działaniem elektrod płaskich i klasycznych jest około dwukrotnie większe nachylenie tych drugich, dzięki czemu wydają się one być lepszym rozwiązaniem konstrukcyjnym. Najbardziej oczywiste wydają się być dwie przyczyny takiego stanu rzeczy. Po pierwsze, różne ilości użytego koktajlu, a co za tym idzie różne grubości membrany. Po drugie ukierunkowanie przepływu jonów, które docierają z jednego kierunku w przypadku elektrod płaskich, lub ze wszystkich kierunków dla przewodów.

9.3. Wpływ rodzaju podłoża

Czwarty eksperyment miał na celu porównanie działania stałych kontaktów z rodanku srebra oraz chlorku srebra. Elektrody bazujące na rodanku srebra wykorzystane w tym zestawieniu pochodzą z poprzedniego podrozdziału i nie będą powtórnie umieszczane. Cztery konstrukcje zawierające AgCl zostały wykonane zgodnie z tym co zostało napisane w rozdziale 2 części

doświadczalnej, przy czym tylko jedna z elektrod, oznaczona numerem 19, była płaska. Ilość użytego koktajlu była identyczna jak w przypadku elektrod bazujących na AgSCN. Wyniki kalibracji elektrod z chlorkiem srebra przedstawione zostały na rysunku 18 oraz tabeli 6.



Rys.18 Czasowe zmiany potencjału elektrod solid contact z warstwą AgCl i z membranami zawierającymi zeolit zarejestrowane w roztworach KSCN w zakresie stężeń 10^{-5} do 10^{-1} M.

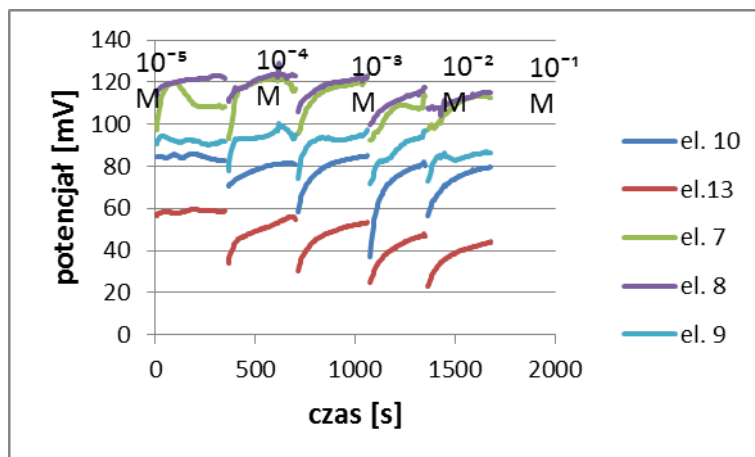
Tabela 6. Wyniki odczytane z krzywych kalibracyjnych elektrod typu solid contact z warstwą AgCl w roztworach KSCN.

| | nachylenie | R ² |
|----------------------------------|------------|----------------|
| Elektrody z zeolitem w membranie | | |
| el. 19 | -10,24 | 0,817 |
| el. 4 | -47,37 | 0,995 |
| el. 5 | -46,75 | 0,991 |
| el. 6 | -42,49 | 0,986 |

Elektrody z kontaktem stałym z chlorku srebra posiadały czułości zbliżone do tych wyznaczonych w poprzednim podrozdziale. Wyjątek stanowiła elektroda płaska, w której wynik był dwukrotnie niższy. Po raz kolejny konstrukcje bazujące na przewodzie srebrnym wykazały się lepszymi właściwościami. Ze względu na znaczne podobieństwo krzywych kalibracyjnych pomiędzy dwiema badanymi grupami, niemożliwym jest określenie, która z nich lepiej będzie się sprawdzała. Pojedyncze doświadczenie nie jest więc wystarczające, i należy znaleźć inne cechy, które pozwolą na ocenę przydatności kontaktów stałych.

10. Czułość elektrod na jony chlorkowe

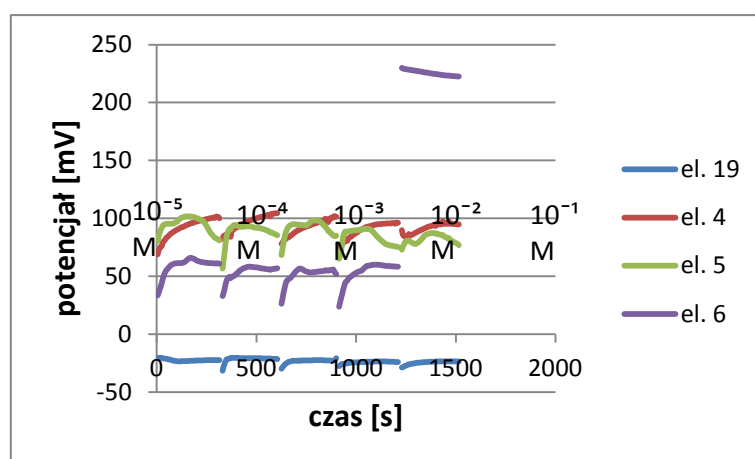
Istotną cechą każdej elektrody jonoselektywnej, jest jak wskazuje na to nazwa, specyfika jej działania i czułość jedynie na badane jony. Zwykle niemożliwym jest osiągnięcie takiego stanu, jednak im mniejsza czułość na inne, niepożądane jony, tym lepiej. W tym eksperymencie te same elektrody, których użyto w podrozdziałach 4.2 oraz 4.3 poddane zostały kalibracji w roztworach KCl o stężeniach 10^{-5} , 10^{-4} , 10^{-3} , 10^{-2} oraz 10^{-1} mol/l. Dzięki temu badaniu możliwe będzie określenie, które z podłoży lepiej sprawdza się do konstrukcji czułych na jony tiocyjanianowe. Na poniższych rysunkach przedstawione zostały wyniki każdego z badań, oraz kalibracje poszczególnych elektrod.



Rys.19 Czasowe zmiany potencjału elektrod solid contact z warstwą AgSCN nakładaną przez 25 minut i z membranami zawierającymi zeolit zarejestrowane w roztworach KCl w zakresie stężeń 10^{-5} do 10^{-1} M.

Tabela 7. Wyniki odczytane z krzywych kalibracyjnych elektrod typu solid contact z warstwą AgSCN w roztworach KCl.

| | nachylenie | R ² |
|----------------------------------|------------|----------------|
| Elektrody z zeolitem w membranie | | |
| el. 10 | -0,955 | 0,282 |
| el. 13 | -4,463 | 0,983 |
| el. 7 | -2,365 | 0,274 |
| el. 8 | -3,203 | 0,879 |
| el. 9 | -2,29 | 0,437 |



Rys.20 Czasowe zmiany potencjału elektrod solid contact z warstwą AgCl i z membranami zawierającymi zeolit zarejestrowane w roztworach KCl w zakresie stężeń 10^{-5} do 10^{-1} M.

Tabela 8. Wyniki odczytane z krzywych kalibracyjnych elektrod typu solid contact z warstwą AgCl w roztworach KCl.

| | nachylenie | R ² |
|----------------------------------|------------|----------------|
| Elektrody z zeolitem w membranie | | |
| el. 19 | -0,756 | 0,723 |
| el. 4 | -3,477 | 0,962 |
| el. 5 | -3,389 | 0,694 |
| el. 6 | 51,36 | 0,593 |

Niemal wszystkie otrzymane elektrody o obu rodzajach podłoża wykazują minimalne nachylenia krzywych kalibracyjnych w stosunku do jonów chlorkowych. Jedynym wyjątkiem wydaje się tu być elektroda 6 o podłożu AgCl, jednak wynik dla najbardziej stężonego roztworu jest najprawdopodobniej błędem grubym. W przypadku, gdy usunie się ostatni pomiar, krzywa regresji przybierze postać: $y = 0,830x + 59,40$ zaś współczynnik korelacji R² wyniesie 0,365. Wszystkie krzywe kalibracyjne posiadają stosunkowo niski współczynnik korelacji, jednak te dla kontaktu AgSCN wydają się być niższe, a zatem bardziej przypadkowe, dodatkowo posiadają one bardziej ujemne wartości, co również może być przyczyną błędów w późniejszych pomiarach.

11. Wnioski i dalsze badania

Przeprowadzone eksperymenty potwierdzają możliwość wykonania elektrody typu all-solid contact czulej na jony tiocyjanianowe. Istotną rolę w tworzeniu takiej konstrukcji ma wykorzystanie powierzchniowo modyfikowanych zeolitów, które pozwalają na uczulenie elektrody na analizowane jony. Czynniki, które miały dodatkowy wpływ na pracę elektrody były m.in. grubość membrany kontrolowana przez nakroploną ilość koktajlu, rodzaj użytego podłoża oraz jego grubość kontrolowana przez czas nakładania. W przypadku grubości membrany, nie mogła ona być zbyt gruba, gdyż uniemożliwiałoby to odpowiednio intensywny transport ładunku elektrycznego a co za tym idzie utraty czułości.

W przeprowadzonych eksperymentach wykorzystano jedynie podłoża z AgCl oraz AgSCN. Stały kontakt z rodanku srebra wymagał dłuższego czasu nakładania, aby czułość wyznaczona na podstawie krzywych kalibracyjnych była zadowalająca. Elektrody solid contact z obydwojema rodzajami warstw mediacyjnych wykazywały podobne nachylenia i zakres liniowości krzywych po kalibracji. Zarówno elektroda bazująca na stałym kontakcie rodanku srebra jak i na chlorku srebra wykazywały niewielką czułość na zmieniające się stężenie jonów chlorkowych, dzięki czemu możemy wnioskować o ich niewielkim wpływie na otrzymany w badaniu potencjał. Ze względu na większą liniowość wyników elektrod zawierających AgCl podczas kalibracji w KCl najbardziej optymalnym materiałem do produkcji warstwy pośredniej w elektrodach jonoselektywnych jest tiocyjanian srebra nakładany elektrochemicznie przez co najmniej 25 minut.

Wykonane elektrody oraz przeprowadzone eksperymenty mogą być podstawą do przeprowadzenia kolejnych badań dotyczących mechanizmu działania tychże elektrod, a także dopracowania ich działania w środowiskach zawierających jony interferujące. Dokładniejszemu przebadaniu można również poddać inne czynniki wpływające na działanie elektrod, takich jak długość kondycjonowania, skład membrany czy wpływ zastosowanego zeolitu i jego modyfikacji. Elektrody jonoselektywne czule na jony rodankowe mogą zostać również użyte w różnego rodzaju zakładach produkcyjnych, gdzie występować może zanieczyszczenie tymi jonami. Po odpowiedniej modyfikacji membran oraz podłożu elektrody o zaproponowanej w pracy budowie można eksperymentować z uczulaniem jej na inne jony o podobnej wielkości i właściwościach.

Literatura

- [1] Andrzej Cygański „Podstawy metod elektroanalizy”, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1999
- [2] A. Hulanicki, M. Trojanowicz, *Anal. Chim. Acta.*, 87 (1976) 411.
- [3] Guziński rozprawa doktorska „Opracowanie potencjometrycznego czujnika i układu pomiarowego typu all-solid-state do oznaczania kationów ołowiu(II)”, Gdańsk, 2012
- [4] K. Maksymiuk, A. Michalska „Elektrody jonoselektywne – klasyka i nowe koncepcje”, *CHEMIK* 2015, 69, 7, 373–382
- [5] Walenty Szczepaniak, „Metody instrumentalne w analizie chemicznej”, Wydawnictwo naukowe PWN, Warszawa, 1997
- [6] U. Guth, F. Gerlach, M. Decker, W. Oelssner, W. Vonau, *J. Solid State Electrochem.* 2009, 13, 27-39.
- [7] Daniel Rehm, Eamonn McEnroe and Dermot Diamond *Anal. Proc.*, 1995, 32, 319-322
- [8] D. Diamond, E. McEnroe, M. McCarrick, A. Lewenstam, *Electroanalysis*. 1994, 6, 962-971.
- [9] A. Lewenstam, J. Migdalski „Handbook of reference electrodes” Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2013
- [10] T. Błaż, J. Migdalski, A. Lewenstam, *Analyst*, 2005, 130, 637–643
- [11] Mirosław Handke „Kryształochemia krzemianów” Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne, Kraków 2005
- [12] AlirezaNezamzadeh-Ejhieh, AtefehBadri „Surfactant modified ZSM-5 zeolite as an active component of membrane electrode towards thiocyanate”, *Desalination*, Vol. 281, 248-256, 2011
- [13] Claudio J. A. Mota, NiltonRosenbach Jr. “Carbocations on Zeolites. Quo Vadis?” *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 22, No. 7, 1197-1205, 2011.
- [14] H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger, “Synthesis of electrically conducting organic polymers: Halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x.” *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 578-580.
- [15] Strona internetowa: http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/advanced-chemistryprize2000.pdf [dostęp: 14.06.2016]
- [16] W. Łużny „Wstęp do nauki o polimerach” Uczelniane wydawnictwa naukowo-dydaktyczne, Kraków 1999
- [17] J. Bobacka, A. Ivaska, A. Lewenstam „Potentiometric Ion Sensors”, *Chem. Rev.* 2008, 108, 329-351
- [18] Strona internetowa <http://www.intechopen.com/source/html/16990/media/image2.png> [dostęp: 14.06.2016]
- [19] D. Yuan, A. H. C. Anthi, M. Ghahraman Afshar, N. Pankratova, M. Cuartero, G. A. Crespo, and E. Bakker *Anal. Chem.*, 2015, 87 (17), pp 8640–8645
- [20] Karta charakterystyki substancji. Rodanek amonu. POCH S.A.
- [21] Karta charakterystyki substancji. Rodanek sodu. POCH S.A.
- [22] Karta charakterystyki substancji. Rodanek potasu. Avantor Performance Materials Poland Spółka Akcyjna
- [23] Strona internetowa: <http://www.poczujchemie.amu.edu.pl/zalaczniki/chemia/BLOK%201a%202.3.pdf> [dostęp 14.06.16]
- [24] S. E. Manahan „Toksykologia środowiska”, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2006
- [25] K. Barczyk, M. Król, W. Mozgawa, „Modyfikacja organiczna zeolitów pod kątem ich wykorzystania jako sorbenty anionów nieorganicznych”, *Sorbenty Mineralne: Surowce, Energetyka, Ochrona Środowiska, Nowoczesne Technologie*, str. 61-73, Wydawnictwo AGH, Kraków 2013