

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

Badanie właściwości metrologicznych elektrod czułych na jony węglanowe

Investigation of the metrological properties of the electrodes sensitive to carbonate ions

Emilia Majkowska, Sylwia Dąbrowska, Andrzej Lewenstam

AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

ABSTRAKT: Celem pracy było zbadanie wybranych właściwości metrologicznych elektrod oraz optymalizacja ich warstwy mediacyjnej, aby uzyskać jak najlepszą odpowiedź na kwaśne jony węglanowe w obecności anionów chlorkowych.

W pracy przedstawiono charakterystykę elektrod typu solid-contact, tj. bez roztworu wewnętrznego, ze szczególnym uwzględnieniem elektrod zawierających polimer przewodzący oraz jonoselektywną membranę posiadającą wymiennicz jonowy i wykazującą selektywną interakcję z anionami węglanowymi. Badano poszczególne parametry skonstruowanych elektrod ze zwróceniem uwagi na wartości nachylenia charakterystyki czujników, potencjometryczne współczynniki selektywności oraz stabilność potencjału w czasie kondycjonowania. Szczególną uwagę zwrócono na taki sposób prowadzenia badań, aby w przyszłości możliwe było zastosowanie elektrod w pomiarach kwaśnych węglanów w analizie klinicznej.

ABSTRACT: The aim of the study was to examine selected metrological properties of ion-selective electrodes and optimization of the internal contact of the electrodes in order to get the best response to carbonate ions in the presence of chloride anions.

The characterization of the solid-contact, i.e. electrodes without internal solution, with conductive polymer in solid contact was in focus. The study of ion-selective membranes containing ion exchanger selective for carbonate ions was attempted. Various parameters characterizing the electrode response such as: slope, selectivity coefficient, linearity range, potential stability during conditioning was studied. In the study a special attention was paid to the perspective of applications of bicarbonate sensor in clinical analysis.

Słowa kluczowe: elektrody ze stałym kontaktem, elektrody wodorowęglanowe, polimery przewodzące, potencjometria

1. Wstęp

Ciągły rozwój analizy klinicznej oraz środowiskowej przyczynia się do konieczności konstrukcji nowych czujników chemicznych umożliwiających oznaczanie wybranych analitów w próbkach o złożonej matrycy [1]. Wymogi stawiane czujnikom to przede wszystkim prostota konstrukcji, krótki czas analizy oraz eliminacja roztworu wewnętrznego ułatwiająca ich miniaturyzację [2].

Jedną z możliwości miniaturyzacji jest pokrycie stałego przewodnika elektronowego (np. drutu platynowego) membraną jonoselektywną. Jednakże w tym przypadku obserwuje się niestabilność i dryf potencjału takiej elektrody. Zatem konieczne jest stosowanie układów o przewodnictwie jonowo-elektronowym, np. polimerów przewodzących wprowadzonych do membrany jonoselektywnej lub jako warstwy pośredniej pomiędzy podłożem elektrody a właściwą membraną [3, 4].

Przykładem polimerów przewodzących stosowanych w czujnikach potencjometrycznych jest poli(3,4-etyleno-1,4-dioksytyofen) (PEDOT) lub częściej stosowany polipirol (PPy) [4, 5, 6]. PEDOT, jest jednym z najtrwalszych polimerów przewodzących, co wpływa na częste jego stosowanie w konstrukcji elektrod. Natomiast polipirol charakteryzuje się dobrą stabilnością, dobrymi

właściami mechanicznymi oraz łatwą drogą syntezy. Oba z wymienionych polimerów nie są wrażliwe na działanie tlenu i dwutlenku węgla z powietrza, co niewątpliwie stanowi zaletę w ich stosowaniu.

W stanie neutralnym polimery przewodzące są izolatorami lub półprzewodnikami, jednak dzięki ich budowie możliwe jest zwiększenie przewodności poprzez domieszkowanie, co umożliwia osiągnięcie przewodności nawet metalu [7]. Mogą one nie tylko poprawić przewodność membrany jonoczułej, ale także zwiększyć wydajność pracy czujników jonoselektywnych.

W niniejszej pracy wykazano możliwość zastosowania polimerowego stałego kontaktu przy jednoczesnym zachowaniu czułości i selektywności na jony wodorowęglanowe.

2. Część eksperymentalna

2.1. Odczynniki

Monomer EDOT (3,4-etyleno-1,4-dioksytyfen) oraz polimer PEDOT:PSS (poli(3,4-etyleno-1,4-dioksytyfen) z polistyrenosulfonianem) zakupiono w Sigma Aldrich, wszystkie sole, wodorotlenek potasu oraz tetrahydrofuran pochodziły z Avantor Polska. Do sporządzenia roztworów stosowano wodę dwukrotnie destylowaną.

2.2. Konstrukcja elektrod

Elektrody z węgla szklanego polerowano na proszku polerskim, aż do uzyskania gładkiej powierzchni. Następnie oczyszczono poprzez sonikację w wodzie redestylowanej oraz roztworze KOH w metanolu. Na oczyszczonej powierzchni elektrod nanoszono odpowiedni polimer. W przypadku EDOT wykonywano elektropolimeryzację z 0,01 mol/l EDOT rozpuszczonego w 0.1 mol/l KBr lub 0.1 mol/l NaCl. Polimer PEDOT:PSS nakropiono bezpośrednio na powierzchnię elektrody. Na tak przygotowane elektrody nanoszono membranę czułą na jony wodorowęglanowe. Membrana zawierała sól lipofilową – chlorek metylotridodecylo amoniowy w polimerowej matrycy z polichloroku winylu. Elektrody kondycjonowano w 0,1 mol/l roztworze wodorowęglanu sodu.

2.3. Pomiary potencjometryczne

Pomiary potencjometryczne prowadzone były w temperaturze pokojowej przy użyciu wielokanałowego miernika potencjometrycznego. Kalibrację prowadzono w odpowiednich roztworach o stężeniach 5 – 50 mmol/l. Elektrode odniesienia stanowiła elektroda Ag/AgCl/nas. KCl (Radiometer).

2.4. Współczynniki selektywności

Współczynniki selektywności dla każdego typu analizowanych elektrod wyznaczono metodą roztworów rozdzielonych, prowadząc kalibrację w roztworze jonów wodorowęglanowych, a następnie w roztworze interferenta (Cl⁻, Br⁻).

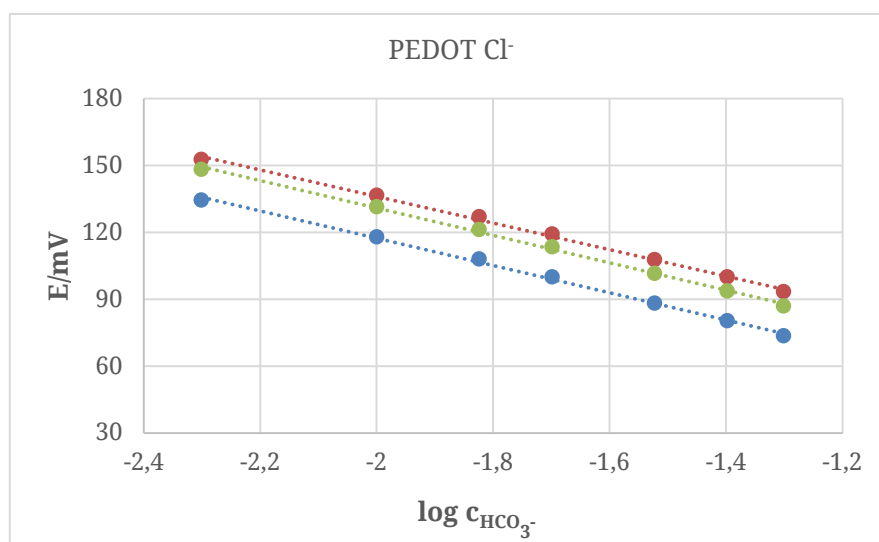
3. Wyniki badań

3.1. Czułość na jony wodorowęglanowe

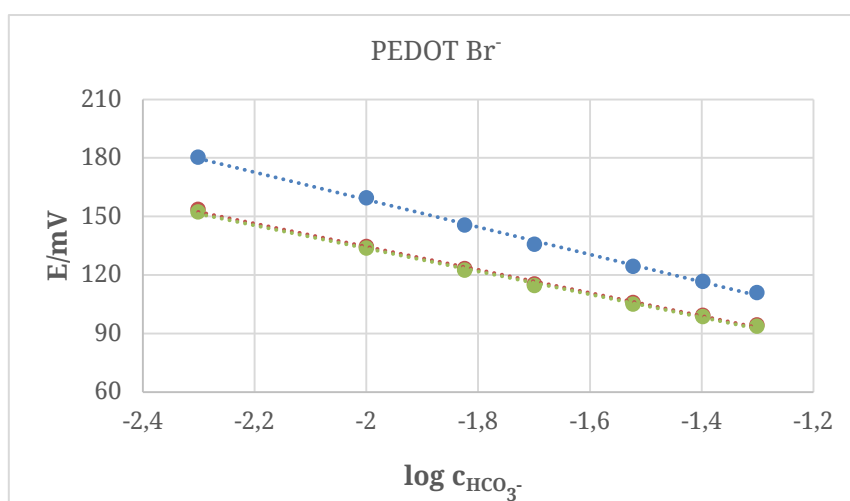
Dla elektrod z warstwą pośrednią (PEDOT Cl⁻, PEDOT Br⁻, PEDOT PSS) konstruowano 3 identyczne egzemplarze. Elektrody kondycjonowane były w 0,1 mol/l roztworze wodorowęglanu sodu

przynajmniej przez 24 godziny przed wykonaniem pomiarów. Kalibrację początkowo prowadzono w roztworach wodorowęglanu sodu w zakresie stężeń od 5 do 50 mmol/l. Przykładowe wyniki dla każdego typu elektrod zestawiono na rys. 1 - 3. W badanym zakresie stężeń uzyskiwano przebieg liniowy z nachyleniem zbliżonym do Nernstowskiego. Po 2 dniach kondycjonowania wynosiło ono -60,7±2,5 mV/log $a_{\text{HCO}_3^-}$ dla elektrod z PEDOT Cl⁻, -56,6±8,2 mV/log $a_{\text{HCO}_3^-}$ w przypadku PEDOT Br⁻ i -60,8±7,4 mV/log $a_{\text{HCO}_3^-}$ dla elektrod z PEDOT:PSS.

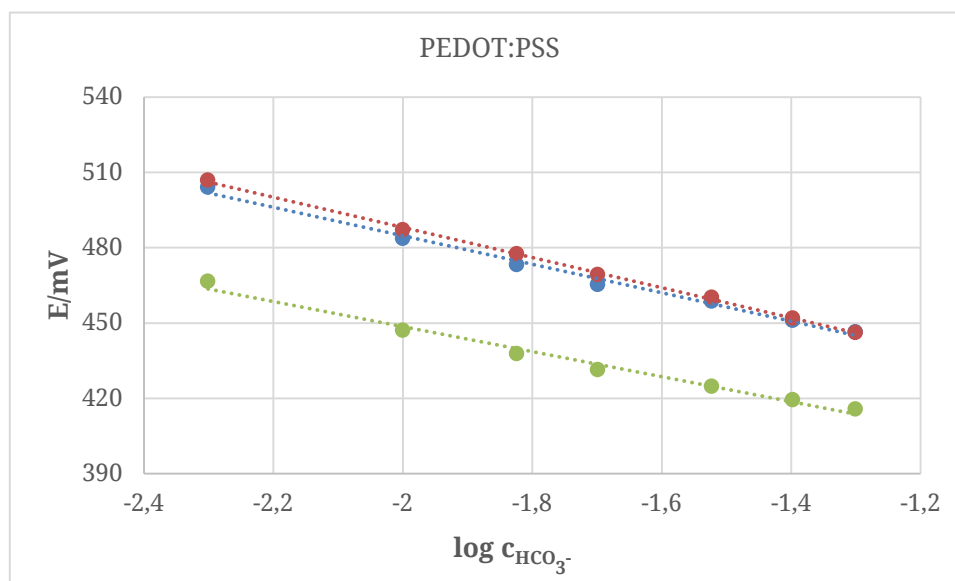
Badano zmiany nachylenia charakterystyki poszczególnych elektrod w czasie ich kondycjonowania. Wartości średnie dla elektrod z tą samą warstwą mediacyjną zestawiono w tabeli 1. Wraz z wydłużaniem czasu kondycjonowania elektrody powoli traciły swoje właściwości pomiarowe oraz stabilność. W każdym przypadku obserwowano spadek nachylenia charakterystyki; najmniejszy w przypadku elektrod z PEDOT:PSS.



Rys.1 Potencjometryczne krzywe kalibracyjne dla elektrod z warstwą mediacyjną PEDOT Cl⁻; zakres badanych stężeń 5 - 50 mmol/l NaHCO₃



Rys.2 Potencjometryczne krzywe kalibracyjne dla elektrod z warstwą mediacyjną PEDOT Br⁻; zakres badanych stężeń 5 - 50 mmol/l NaHCO₃



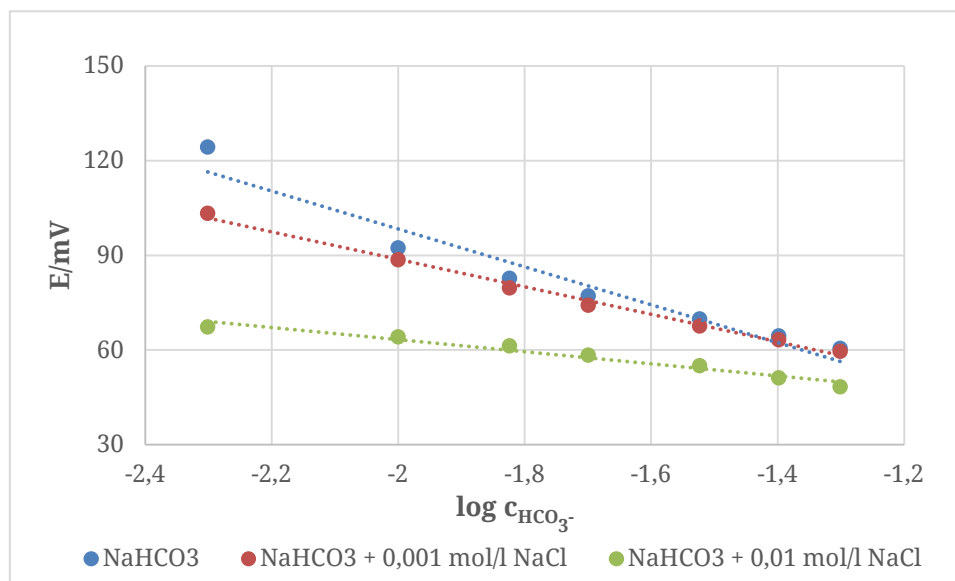
Rys.3 Potencjometryczne krzywe kalibracyjne dla elektrod z warstwa mediacyjną PEDOT:PSS; zakres badanych stężeń 5 - 50 mmol/l NaHCO₃.

Tabela 1. Zmiany nachylenia charakterystyki elektrod w czasie ich kondycjonowania.

Czas kondycjonowania	Rodzaj warstwy pośredniej elektrod		
	PEDOT Cl ⁻	PEDOT Br ⁻	PEDOT:PSS
2 dni	-60,7	-56,6	-60,8
5 dni	-56,5	-46,5	-61,4
10 dni	-47,1	-41,2	-51,6

3.2. Współczynniki selektywności

Zbadano wpływ jonów chlorkowych na odpowiedź potencjometryczną czujnika wodorowęglanowego. Pomiary prowadzono w roztworach wodorowęglanu sodu w obecności chlorku sodu w różnym stężeniu (rys. 4). Otrzymane wartości nachylenia charakterystyki elektrody uzyskane podczas pomiarów w NaHCO₃ i w roztworach wodorowęglanu sodu z dodatkiem NaCl zestawiono w tabeli 2. Dla każdego typu elektrody obserwuje się znaczne zmniejszenie nachylenia charakterystyki wraz ze wzrostem stężenia jonów chlorkowych w badanych roztworach.



Rys.4 Porównanie charakterystyk ISE w obecności jonów przeszkadzających; zakres badanych stężeń 5 – 50 mmol/l.

Tabela 2. Nachylenie charakterystyki elektrody otrzymane dla elektrod z różnymi warstwami mediacyjnymi podczas kalibracji w roztworach NaHCO₃ (po 5 dniach kondycjonowania) z dodatkiem chlorku sodu w różnym stężeniu.

	PEDOT Cl ⁻	PEDOT Br ⁻	PEDOT:PSS
NaHCO ₃	-56,5	-46,5	-61,4
NaHCO ₃ +10 ⁻³ mol/l NaCl	-43,3	-41,2	-47,3
NaHCO ₃ +10 ⁻² mol/l NaCl	-18,2	-16,3	-22,2

Potencjometryczne współczynniki selektywności dla każdego typu elektrod wyznaczono metodą roztworów rozdzielonych. Wartości współczynników podane w tabeli 3 stanowią średnią dla 3 elektrod o danej warstwie mediacyjnej. Uzyskane selektywności są zgodne z szeregiem Hofmeister'a, a badane interferenty mają znaczny wpływ na odpowiedź czujnika wodorowęglanowego.

Tabela 3. Zmiany nachylenia charakterystyki elektrod w czasie ich kondycjonowania

Warstwa mediacyjna elektrod	$\log K_{\text{HCO}_3^-,j}^{\text{pot}}$	
	Cl ⁻	Br ⁻
PEDOT Cl ⁻	1,4	1,5
PEDOT Br ⁻	1,4	2,3
PEDOT:PSS	1,3	2,6

4. Wnioski

W pracy został przedstawiony czujnik potencjometryczny typu solid-contact z polimerową warstwą pośrednią. Warstwę tę stanowił polimer przewodzący PEDOT domieszkowany jonami chlorkowymi lub jonami bromkowymi. Konstruowano również elektrody zawierające PEDOT z polistyrenosulfonianem jako warstwą mediacyjną. We wszystkich przypadkach otrzymano zakres liniowy w badanym zakresie stężeń wodorowęglanu oraz nachylenie charakterystyki elektrod bliskie Nernstowskiego.

Elektrody ze stałym kontaktem charakteryzują się prostą konstrukcją, krótkim czasem odpowiedzi, ale nie wykazują stabilności potencjału w czasie kondycjonowania. Wskazuje na to spadek nachylenia charakterystyki wraz z upływem czasu. Otrzymane współczynniki selektywności $\log K_{HCO_3^-, Cl^-}^{pot}$ dla elektrod z poszczególnym rodzajem warstwy mediacyjnej mają porównywalne wartości, jednakże najniższą wartość $\log K_{HCO_3^-, Br^-}^{pot}$ otrzymano dla elektrod z PEDOT Cl⁻.

Dalsze badania mają na celu optymalizację konstrukcji elektrod ze stałym kontaktem, dobór odpowiedniej warstwy pośredniej oraz poprawę selektywności na jony wodorowęglanowe. Zadania te wydają się perspektywiczne istotne, by zapewnić możliwość stosowania bezobsługowych czujników wodorowęglanowych w elektroanalizie.

Literatura

- [1] Lewenstam, A.; Routines and Challenges in Clinical Application of Electrochemical Ion-Sensors; *Electroanalysis* 26, 2016, 1171 – 1181
- [2] N. Rubinova, K.; Chumbimuni-Torres, E. Bakker, *Sensor. Actuat. B-Chem.*, 2009, 121-135
- [3] Bobacka, J.; Ivaska, A.; Lewenstam, A.; Potentiometric Ion Sensors Based on Conducting Polymers, *Electroanalysis*, 2003, 366-374
- [4] Wise, D. L.; *Electrical and Optical Polymer Systems: Fundamentals: Methods, and Applications*; CRC Press, 1998
- [5] Vanamo, U.; *Solid-state reference and ion-selective electrodes: towards portable potentiometric sensing*; Abo Akdemi Univeristy, PhD Thesis, 2015
- [6] Huang, M. R., Guo-Li, G. U., Yong-Bo, D. I. N. G., Xiao-Tian, F. U., Rong-Gui, L. I.; *Advanced Solid-Contact Ion Selective Electrode Based on Electrically*; 2012
- [7] A.G. MacDiarmid, *Synthetic Met.*, 125, *Synthetic metals: a novel role for organic polymers*, 11-22, 2001