

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

Trendy w rozwoju i zastosowanie czujników potencjometrycznych

Trends in design and ways of application of the potentiometric sensors

Nikola Lenar, Beata Paczosa-Bator

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

ABSTRAKT: Przedstawiony artykuł dotyczy nieodzownej w badaniach środowiskowych i klinicznych metody, jaką jest potencjometria, w ramach której wyróżnia się grupę czujników potencjometrycznych zwanych elektrodami jonoselektywnymi. W ostatnim czasie nastąpił gwałtowny rozwój czujników elektrochemicznych. Ze względu na liczne zalety elektrod jonoselektywnych, poszukiwane są wciąż nowe rozwiązania i materiały konstrukcyjne, pozwalające na oznaczenia coraz szerszej gamy analitów oraz poprawę parametrów użytkowych elektrod. Zaprezentowany artykuł zawiera informacje dotyczące elektrod jonoselektywnych – ich budowy, zastosowania oraz trendów w rozwoju i ma na celu wprowadzić czytelnika w najprężniej rozwijający się dział potencjometrii jakim są czujniki potencjometryczne all-solid-state. W artykule przedstawione zostały różne możliwości konstrukcji elektrod jonoselektywnych jak i stosowane dotychczas w ich budowie materiały.

ABSTRACT: Presented article concerns the potentiometry method, which is indispensable method used in environmental and clinical analysis. Within the potentiometry method there is a group of sensors called ion-selective electrodes. In recent years the major development of potentiometric sensors was observed. Because of many advantages of ion-selective electrodes new solutions and construction materials are being searched for. New materials and construction solutions allow to determine the wide scope of analytes and to improve the parameters of electrodes. Basic information about ion-selective electrodes – their structure, application and trends in their development were presented in the article. The aim of the article is to introduce the reader into the ground breaking technology of the potentiometry method – the potentiometric sensors. Various construction solutions and materials used in construction were presented and described in the article.

Słowa kluczowe: elektrody jonoselektywne, elektrody typu *all-solid-state*, potencjometria, diagnostyka medyczna

1. Wstęp

W dzisiejszym świecie, kiedy tak dużo mówi się o ochronie środowiska, ochronie zdrowia ludzkiego czy poprawie jakości życia ważną rolę odgrywa analityka chemiczna, która dostarcza informacji o stanie środowiska, składzie żywności, stanie zdrowia pacjenta oraz jakości produktów. Wraz z rozwojem metod badawczych wymagania im stawiane są coraz wyższe. Dąży się do obniżenia granicy oznaczalności, zwiększenia czułości metody, przy jednoczesnym zmniejszeniu kosztów analizy i czasu oczekiwania na jej wynik. Metodą wychodzącą naprzeciw tym wymaganiom jest potencjometria, w ramach której wyróżnia się grupę czujników potencjometrycznych zwanych elektrodami jonoselektywnymi. W ostatnim czasie nastąpił gwałtowny rozwój tych elektrod, powstało wiele prac badawczych dotyczących nowych konstrukcji i poprawy parametrów użytkowych elektrod jonoselektywnych. Spowodowane to jest faktem, iż elektrody jonoselektywne charakteryzują się bardzo dobrymi parametrami analitycznymi a jednocześnie są tanie, proste w obsłudze i szeroko dostępne. Są łatwo dostępne komercyjnie, ale także łatwe do samodzielnego wykonania w warunkach laboratoryjnych. Należy wspomnieć, że istnieją metody takie jak absorpcyjna spektrometria atomowa, spektrometria mas czy chromatografia, które pozwalają na osiągnięcie niższych granic oznaczalności, większych dokładności i precyzji oznaczenia niż potencjometria. Jednakże, tym co wyróżnia potencjometrię na tle wspomnianych metod jest nie tylko niski koszt analizy i aparatury, ale przede wszystkim fakt, iż uzyskana informacja analityczna dotyczy formy jonowej badanego pierwiastka, co

przyczyniło się do rozwoju elektrod jonoselektywnych między innymi w ramach diagnostyki medycznej. Na co dzień w laboratoriach diagnostycznych czy szpitalach wykonywane są pomiary analitów jonowych w krwi, moczu czy tkankach.

2. Charakterystyka czujników potencjometrycznych

2.1. Elektrody jonoselektywne

Elektrody odgrywają znaczącą rolę w pomiarach potencjometrycznych. Możliwość zastosowania elektrody w danej metodzie zależy od jej parametrów i materiału, z którego została wykonana.

Ze względu na mechanizm działania wyróżnia się dwa podstawowe typy elektrod. Pierwszym typem są elektrody „n-tego rodzaju” (I, II, III rodzaju), których zależność potencjału od aktywności jonów w roztworze opisana jest przez równanie Nernsta, a mechanizm działania oparty jest na wymianie ładunków pomiędzy materiałem elektrody a roztworem. W dalszej części artykułu uwaga poświęcona zostanie wyłącznie drugiemu typowi elektrod – elektrodom jonoselektywnym, które stanowią główny kierunek rozwoju metod potencjometrycznych. Elektrody jonoselektywne charakteryzują się innym mechanizmem działania oraz posiadają inną uzupełnioną o współczynnik selektywności zależność matematyczną wiążącą potencjał z aktywnością jonu, tzw. równanie Nikolskiego (1).

IUPAC definiuje elektrody jonoselektywne jako czujniki elektrochemiczne, których potencjał jest liniowo zależny od logarytmu aktywności oznaczanego jonu w roztworze [1].

Historia czujników potencjometrycznych ma swój początek w roku 1906, kiedy M. Cremer odkrył, że szkło o odpowiednim składzie może być czułe na zmianę stężenia jonów wodorowych w próbce. Kilka lat później - w 1909 roku powstała pierwsza elektroda szklana do pomiarów pH stworzona przez profesora Klemensiewicza. Pierwsza elektroda z membraną polimerową (z PCW) została skonstruowana przez Moody G.J., Oke R.B., Thomas J.D.R. w roku 1970 [2,3].

Z definicji podanej przez IUPAC wynika, że elektrody jonoselektywne zaliczane są do grupy czujników elektrochemicznych, które stanowią prawdopodobnie najstarszą i najszerzą grupę sensorów chemicznych. Zasada działania czujników elektrochemicznych oparta jest na interakcji pomiędzy „elektrycznością” a „chemią”. Ta część czujnika, w której rolę główną odgrywa „chemia”, to część receptorowa, która odpowiada za specyficzne oddziaływanie analizowanych jonów z membraną. Druga część czujnika ma z kolei za zadanie przekształcić odebrany sygnał chemiczny na elektryczny, zazwyczaj w postaci prądu lub zmiany potencjału [4].

Elektrody jonoselektywne różnią się od tzw. elektrod n-tego rodzaju tym, że selektywnie reagują na obecność konkretnego jonu. Oznacza to, że sygnał analityczny pochodzi nie tylko od jednego wybranego jonu, ale reaguje także na obecności innych jonów. Charakterystycznym elementem ich budowy jest membrana jonowymienna. Na granicy faz membrany z roztworem powstaje różnica potencjałów, która zależy od aktywności jonu znajdującego się zarówno w membranie jak i w roztworze i przechodzącego z jednej fazy do drugiej. Potencjał powstaje w skutek zachodzącej reakcji wymiany jonowej pomiędzy membraną a roztworem [3].

Dla elektrod jonoselektywnych zależność potencjału od aktywności jonów w roztworze przedstawia równanie Nikolskiego (1).

$$E = E^0 \pm \frac{RT}{z_i F} \ln \left[a_i + \sum K_{ij} a_j^{\frac{z_i}{z_j}} \right] \quad (1)$$

gdzie:

z_i - ładunek jonu głównego, z_j - ładunek jonu interferującego,

a_i - aktywność jonu głównego, a_j - aktywność jonu interferującego,

K_{ij} - współczynnik selektywności.

2.2. Zastosowanie elektrod jonoselektywnych

Elektrody jonoselektywne umożliwiają oznaczenie wielu różnych substancji, począwszy od prostych jonów nieorganicznych, poprzez kwasy aminowe aż po złożone związki organiczne. Atrakcyjność elektrod jonoselektywnych wynika z możliwości przeprowadzenia bezpośredniego, szybkiego i prostego pomiaru. Daje to możliwość oznaczania wielu różnych kationów i/lub anionów, zarówno organicznych jak i nieorganicznych, a także związków obojętnych i substancji gazowych. Przykładowo służyć mogą oznaczeniu takich związków jak: glukoza, antybiotyki, substancje powierzchniowo czynne [1].

Szeroki zakres zastosowań, możliwość wykorzystania małej ilości próbki oraz prostota w przeprowadzeniu badania sprawiły, że elektrody te powszechnie wykorzystywane są w takich dziedzinach jak medycyna, biologia, ochrona środowiska czy geologia [3]. Elektrody jonoselektywne umożliwiają pomiar w warunkach *in-situ*, a także w przepływie, a możliwość ich miniaturyzacji powoduje, że są one powszechnie wykorzystywane w analizie klinicznej oraz przemysłowej.

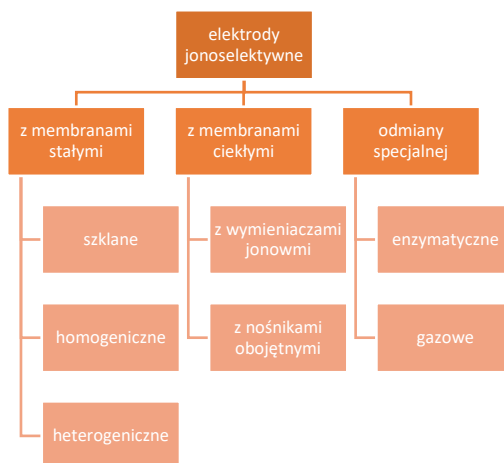
Zastosowanie elektrod jonoselektywnych w analizie klinicznej związane jest przede wszystkim z analizą zawartości podstawowych elektrolitów w płynach ustrojowych. Czujniki potencjometryczne od wielu lat wykorzystywane są w laboratoriach analiz klinicznych do oznaczania stężenia podstawowych jonów takich jak Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Cl^- oraz pH. Analiza krwi z wykorzystaniem elektrod jonoselektywnych stała się kanonem badań laboratoryjnych uznawanych za rutynowe [8]. Elektrody jonoselektywne w szybki i tani sposób pozwalają rozpoznać zaburzenia gospodarki wodno-elektrolitowej w organizmie.

Ze względu na liczne zalety elektrod jonoselektywnych, poszukiwane są wciąż nowe rozwiązania i materiały konstrukcyjne elektrod, pozwalające na oznaczenia coraz szerszej gamy analitów.

Elektrody jonoselektywne mają także swoje wady, do których najczęściej zalicza się niską selektywność, uniemożliwiającą przeprowadzenie pomiaru w próbkach o złożonej matrycy. Ponadto potencjometria mimo, iż jest metodą prostą w obsłudze to jednak prawidłowa interpretacja wyników wymaga od analityka doświadczenia w prowadzeniu pomiarów przy użyciu elektrod jonoselektywnych.

3. Konstrukcje elektrod jonoselektywnych

W związku z dynamicznym rozwojem czujników potencjometrycznych w literaturze spotyka się różne sposoby podziału elektrod jonoselektywnych. Ze względu na rodzaj konstrukcji elektrody jonoselektywnej wyróżnia się elektrody konwencjonalne o konstrukcji klasycznej oraz elektrody o konstrukcji *all-solid-state* (ASS). Poniżej przedstawiono podział elektrod ze względu na rodzaj zastosowanej membrany według [3] (Rys. 1) wraz z krótkim opisem.



Rysunek 1. Podział elektrod jonoselektywnych według [3].

3.1. Elektrody stało-membranowe

Posiadają membrany wykonane z materiału obojętnego i wykazującego przewodnictwo jonowe, najczęściej substancji nieorganicznej. Do elektrod stało-membranowych zalicza się elektrody szklane, homogeniczne oraz heterogeniczne.

Szklana elektroda stało membranowa była pierwszą elektrodą jonoselektywną i zbudowana została w 1909 roku przez profesora Klemensiewicza. Elektroda szklana wykorzystywana jest najczęściej do pomiarów pH i zbudowana jest ze szklanej membrany, znajdującej się na końcu rurki wypełnionej roztworem jonów H^+ o znanym pH (najczęściej 0.1 M HCl) oraz zanurzonej w rurce elektrodzie Ag/AgCl. Za przenoszenie ładunku w szkłe odpowiadają jony jednowartościowe. Elektrody szklane wykonane są najczęściej ze szkła krzemianowego lub glinokrzemianowego, które wykazuje przewodnictwo jonowe. Modyfikując skład szkła można uzyskać elektrody szklane pozwalające na selektywny pomiar jonów jednowartościowych: Na^+ , K^+ , Ag^+ , Li^+ , NH_4^+ [6].

Elektrody homogeniczne to głównie elektrody wykonane ze sprasowanych materiałów polikrystalicznych (np. elektroda siarczkowa S^{2-} ze sprasowanych kryształów Ag_2S).

Elektrody heterogeniczne wykonane są z materiału aktywnego membrany osadzonego w obojętnym nośniku np. tworzywach sztucznych, gumach silikonowych. Materiałem aktywnym są związki danego jonu (np. dla F^- - LaF, Ag^+ - AgCl) [6].

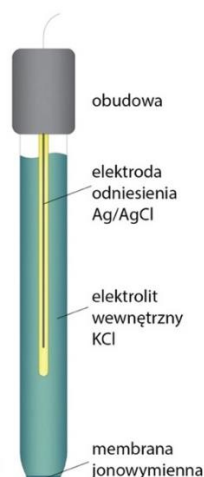
3.2. Elektrody ciekło-membranowe

Membrany tych elektrod wykonane są najczęściej z polichlorku winylu PCW z dodatkiem plastyfikatora i jonoforu, który decyduje o czułości membrany na dany jon oraz z dodatkiem niewielkiej ilości soli lipofilowej.

Dodatek plastyfikatora do membrany ma na celu poprawę jej właściwości fizycznych, szczególnie elastyczności oraz zapewnienie ruchliwości jonów w membranie. Jonofor w membranie pełni funkcję selektywnego rozpoznawania i wiązania oznaczanego jonu. Rolą molekuł jonoforu jest odwracalne i selektywne wiązanie jonów. Dzięki selektywnej reakcji kompleksowania następuje ekstrakcja wybranego jonu z fazy wodnej do fazy lipofilowej membrany. Rolą lipofilowego jonu jest z kolei obniżenie oporności membrany oraz zniwelowanie wpływu interferentów.

Typowa membrana jonoselektywna składa się z 66 % plastyfikatora, 33 % PCW, 1 % jonoforu i nieznacznego dodatku soli lipofilowej. Plastyfikowany PCW dzięki swojej budowie, zapewnia odpowiednie własności mechaniczne, a jednocześnie dzięki dużej ilości plastyfikatora umożliwia względnie dużą ruchliwość składników membrany [1,4,6]. Schemat budowy elektrody z membraną ciekłą przedstawiono na **Rys. 2**.

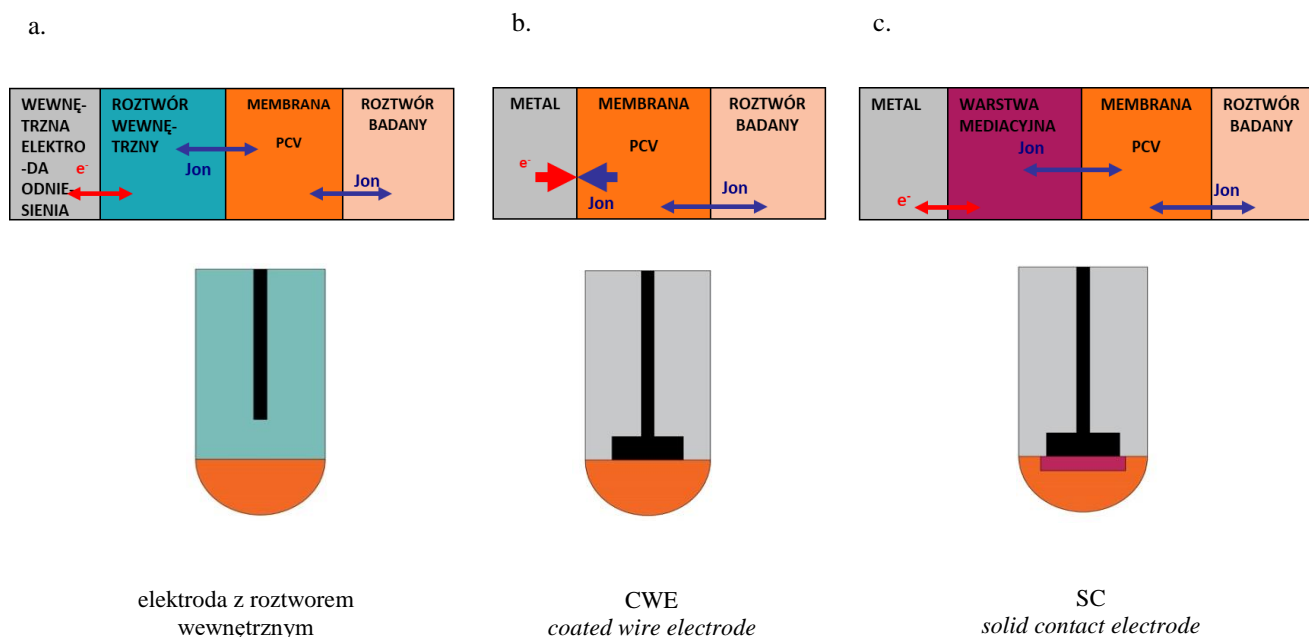
Opisywane dotychczas elektrody o konstrukcji klasycznej charakteryzują się bardzo dobrymi parametrami użytkowymi, liniowym zakresem odpowiedzi, stabilnością rejestrowanego potencjału, szybkością odpowiedzi i przede wszystkim dużą selektywnością. Dość istotną wadą konwencjonalnych elektrod jest natomiast obecność roztworu wewnętrznego co wiąże się z pewnymi ograniczeniami przy ich stosowaniu. Roztwór wewnętrzny zapewnia wymianę ładunku, pozwalając na pokonanie granicy pomiędzy przewodnictwem jonowym (membrany), a przewodnictwem elektronowym (podłoża) (**Rys. 3a**). Funkcja którą spełnia jest kluczowa dla prawidłowego działania elektrody jednak jego obecność powoduje, że elektroda jest wrażliwa na zmiany temperatury. Ponadto elektroda z roztworem wewnętrznym wymaga pionowego ustawienia, aby zapobiec wyciekowi, a roztwór taki należy okresowo uzupełniać. Stwarza to także problemy przy miniaturyzacji elektrod czy modyfikacji ich kształtu. Logicznym rozwiązaniem wydawało się zatem skonstruowanie elektrody bez roztworu wewnętrznego [4].



Rysunek 2. Budowa elektrody PCW z roztworem wewnętrznym [źródło własne].

3.3. Elektrody typu all-solid state

Eliminacja roztworu wewnętrznego z elektrody wiązała się z zastąpieniem go przez inny materiał (stały) zapewniający kontakt przewodnika elektrycznego (podłoża) i jonowego (membrany).

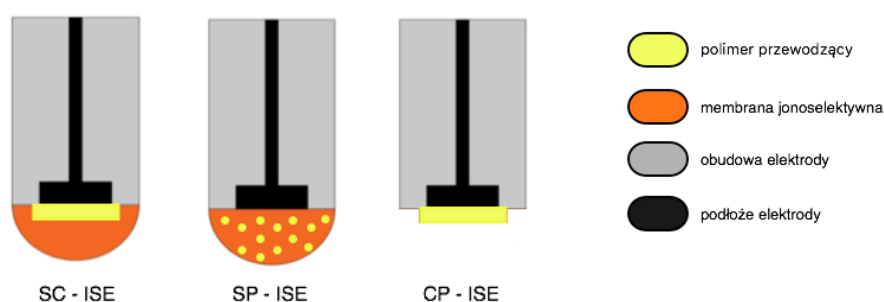


Rysunek 3. Etapy modyfikacji elektrod jonoselektywnych – a: elektroda o konstrukcji klasycznej zawierająca roztwór wewnętrzny, b: elektroda typu CWE (z ang. Coated Wire Electrode) bez roztworu wewnętrznego, c: elektroda typu SC (z ang. Solid Contact), zawierająca warstwę mediacyjną [źródło własne].

Pierwszym rodzajem elektrod all-solid-state były elektrody CWE (z ang. Coated Wire Electrode) otrzymane przez pokrycie druczika (platynowego, złotego, miedzianego lub z węgla szklanego) membraną jonoselektywną (na bazie PCW) [1,4]. Główną wadą tego typu rozwiązania była niska stabilność i odtwarzalność potencjału spowodowana wysokim oporem przeniesienia ładunku na granicy faz jonowo-przewodząca membrana i elektronowo-przewodzący metal (**Rys. 3b**).

Kontakt pomiędzy przewodnikiem jonowym a elektronowym umożliwiło zastosowanie materiałów o mieszanym przewodnictwie elektronowo - jonowym tzw. warstw mediacyjnych (**Rys. 3c**). Obecny trendem badań jest poszukiwanie materiałów, które wpłyną na polepszenie parametrów użytkowych tego typu elektrod poprzez poprawę odwracalności przepływu ładunków przez granicę faz jonowo-przewodząca membrana i elektronowo-przewodzący przewodnik. Do najczęściej stosowanych tutaj materiałów należą polimery przewodzące.

Jak pokazano na **Rys. 4** polimery przewodzące zastosowano w konstrukcjach aż trzech rodzajów elektrod all-solid-state – SC-ISE (solid contact ISE), w których polimer pełni jedynie rolę warstwy mediacyjnej, SP-ISE (single piece ISE), w których polimer wprowadzony został do fazy membrany oraz CP-ISE (conducting polymer ISE), gdzie polimer pełni rolę zarówno warstwy mediacyjnej jak i receptorowej [1,4].



Rysunek 4. Schematy podstawowych typów elektrod jonoselektywnych (ISE) all-solid-state (ASS): elektroda ze stałym kontaktem (SC-ISE), elektroda polimerem przewodzącym rozproszonym w membranie jonoselektywnej (Single-Piece ISE, SP- ISE), elektroda z polimerem przewodzącym jako membranę jonoczułą (CP-ISE) [źródło własne].

Polimery przewodzące charakteryzują się obecnością sprzężonych wiązań podwójnych oraz anionów kompensujących ładunek dodatni cząstki polimeru. Wiązania zapewniają przewodnictwo elektronowe, a aniony – przewodnictwo jonowe [7]. W rezultacie polimer przewodzący jest jednocześnie przewodnikiem elektronowym i jonowym, czyli może wymieniać jony z membraną jonoselektywną i elektrony z podłożem elektrodowym. Dzięki temu nie ma tu zablokowanej granicy faz i taka elektroda jonoselektywna (nazwana elektrodą *all-solid-state*) może charakteryzować się podobnymi do typowej elektrody z roztworem wewnętrznym parametrami analitycznymi.

Innym niż polimery przewodzące materiałem zapewniającym bezpośredni transfer elektronów mogą być nanomateriały węglowe takie jak sadza, grafen czy nanorurki węglowe lub też przewodzące sole organiczne, takie jak tetracyjanochinodimetan (TCNQ).

Elektrody typu *all-solid-state* są pozbawione ryzyka wycieku elektrolitu, mogą być przechowywane przez długi okres czasu, są wygodniejsze w transporcie, miniaturyzacji i sterylizacji od elektrod o konstrukcji klasycznej.

Elektrody ASS znajdują zastosowanie przede wszystkim w medycynie, gdzie zastępują drogie, bardziej skomplikowane w obsłudze metody takie jak atomowa spektrometria absorpcyjna ASA czy chromatografia cieczerw HPLC.

Obecnym trendem badań jest miniaturyzacja elektrod typu *all-solid-state*. Miniaturyzacja elektrod jonoselektywnych pozwala na zmniejszenie objętości badanej próbki. Jest to szczególnie ważne w przypadku analiz klinicznych wykonywanych u małych dzieci i noworodków gdzie istnieją duże ograniczenia w ilości pobranej próbki. Dzięki możliwości zastosowania pomiaru stykowego analizie poddawane mogą być próbki o objętości rzędu kilku μl .

W ramach rozwoju metod diagnostycznych dla laboratoriów analiz klinicznych konstruowane są analizatory zawierające całe panele elektrodowe (platformy) umożliwiające szybki pomiar wielu analitów w bardzo krótkim czasie z małej objętości próbki. W dobie medycyny oraz miniaturyzacji

dąży się do uzyskiwania jak najbardziej zintegrowanych platform czujnikowych – o jak największej ilości czujników umożliwiających oznaczenie jak największej liczby składników, które zawarte będą w możliwie najmniejszej objętości platformy [8].

4. Podsumowanie

Ciągły rozwój elektrod jonoselektywnych poprzez poszukiwanie coraz to nowych materiałów i rozwiązań konstrukcyjnych powoduje, że elektrody jonoselektywne umożliwiają oznaczanie coraz szerszej gamy analitów, wykazując przy tym coraz to lepsze parametry użytkowe. Spowodowało to, że jedną z dziedzin, w której elektrody jonoselektywne rozwinęły się najprężniej w ciągu ostatnich lat jest diagnostyka medyczna, gdzie poszukuje się metod wykazujących najlepsze parametry analityczne przy jednoczesnym niskim koszcie analizy i krótkim czasie oczekiwania na wynik.

Jednym z trendów rozwoju czujników potencjometrycznych w ramach diagnostyki medycznej jest poszukiwanie technologii umożliwiających przeniesienie możliwości dokonywania specjalistycznych pomiarów medycznych do warunków poza laboratoryjnych [8]. Miniaturyzacja elektrod typu all-solid-state może umożliwić przeprowadzanie wielu testów przez osoby niewykwalifikowane w celach samokontroli. Dodatkową zaletą wykorzystania elektrod jonoselektywnych w badaniach biomedycznych jest ich nieinwazyjność.

Tak liczne zalety i możliwości zastosowania czujników potencjometrycznych sprawia, że cieszą się one coraz większym zainteresowaniem nie tylko ze strony pracowników naukowych, ale także firm zajmujących się masową konstrukcją analizatorów medycznych. W przyszłości elektrody jonoselektywne mogą stać się bardzo atrakcyjne ekonomicznie ze względu na możliwość wprowadzenia na rynek platform czujnikowych do zastosowań biomedycznych, w tym także miniaturuowych urządzeń do samokontroli.

Literatura

- [1] Guziński M. *Rozprawa doktorska: Opracowanie potencjometrycznego czujnika i układu pomiarowego typu all-solid-state do oznaczania kationów ołowiu (II)*, Politechnika Gdańska 2012
- [2] Bedlechowicz-Śliwakowska I. *Praca doktorska Granica wykrywalności i selektywności elektrod jonoselektywnych czułych na jony wapnia*, Uniwersytet Warszawski 2005
- [3] Kubiak W., Gołaś J. *Instrumentalne metody analizy chemicznej*, Kraków 2005
- [4] Pawłowski P. *Rozprawa doktorska Wykorzystanie polaryzacji galwanostatycznej i potencjostatycznej do diagnostyki i poprawy parametrów analitycznych wybranych elektrod*, Uniwersytet Warszawski 2014
- [5] Cammann K. *Zastosowanie elektrod jonoselektywnych*, Wydawnictwo Naukowo – Techniczne, Warszawa 1977
- [6] Kozyra A., *Pomiary potencjometryczne, jonoselektywne*, Gliwice 2005
http://calc1.kss.ia.polsl.pl/content/dydaktyka/pomiary_bio/pomiary_jonoselektywne.pdf,
stan na listopad 2018
- [7] Migdalski J. *Materiały receptorowe i mediacyjne do budowy bezobsługowych czujników chemicznych i bioczujników oraz wybrane przykłady ich praktycznych zastosowań*, Kraków 2015
- [8] Urbanowicz M. *Oznaczanie stężenia jonów w płynach ustrojowych za pomocą miniaturuowych elektrod jonoselektywnych typu solid-contac*, Elektroanaliza 2015