

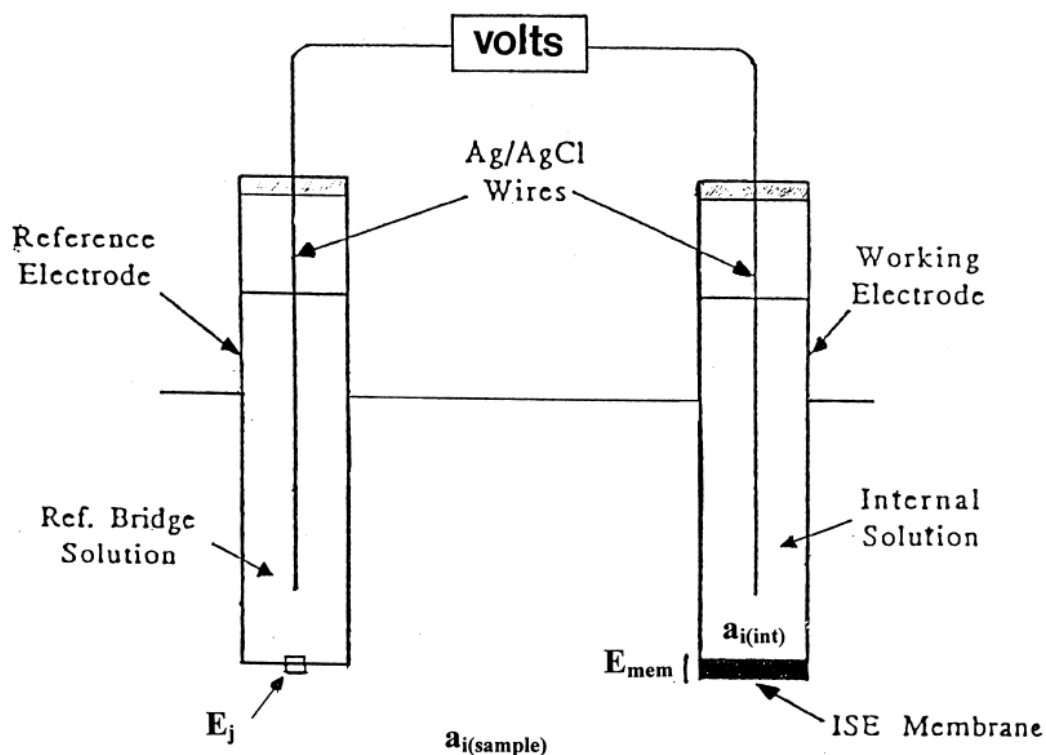
ПОТЕНЦИОМЕТРИЈА

Принципи на потенциометриските мерења

Во потенциометријата информацијата за составот на примерокот се добива преку мерење на потенцијалот кој се појавува помеѓу две електроди на електрохемиска ќелија. Потенциометријата е класична аналитичка техника која потекнува уште пред почетокот на деветнаесетиот век. Но, со брзиот развој на нови селективни електроди и поосетливи мерни инструменти, во последниве 30-тина години, многу се прошири опсегот на примена на потенциометриските мерења во аналитички цели. Селективните потенциометриски електроди широко се применуваат за клиничка дијагностика, физиологија, контрола на индустриски процеси, мониторинг на животната средина, итн. Потенциометриските мерења овозможуваат брза, ефтина и точна анализа. Во ова глава ќе бидат опишани принципите на директните потенциометриски мерења со примена на *јон-селективни електроди*.

Опремата која е потребна за директни потенциометриски мерења вклучува: јон-селективна електрода (анг. *ion-selective electrodes* (ISE)), референтна електрода и направа за мерење на потенцијалот (волтметар кој може да измери потенцијал со прецизност најмалку од 0,2 mV) (сл.1). Јон-селективната електрода е *индикаторска електрода* способна селективно да го мери активитетот (концентрацијата) на специфични јонски вид. Потенцијалот на оваа електрода зависи од концентрацијата на испитуваните јони. Оваа електрода треба да се одликува со брз одговор и широк линеарен концентрациски опсег, не треба да е хемиски реактивна и да има ниска цена. Јон-селективните електроди се конвенционално достапни во различни форми и големини. Специјално дизајнираните ќелии овозможуваат анализа на проточни примероци или анализа на само неколку микролитри од примерокот.

Јон-селективните електроди најчесто се сочинети од мембрана која го раздвојуваат примерокот од внатрешноста на електродата. Мембраната е изработена од полупропустлив, јонски спроводлив материјал. Таа вообичаено е непропустлива за растворувачот (најчесто тоа е вода), нерастворлива е во вода и е механички стабилна.



Сл. 1. Шематски приказ на електрохемиска ќелија за потенциометриски мерења.

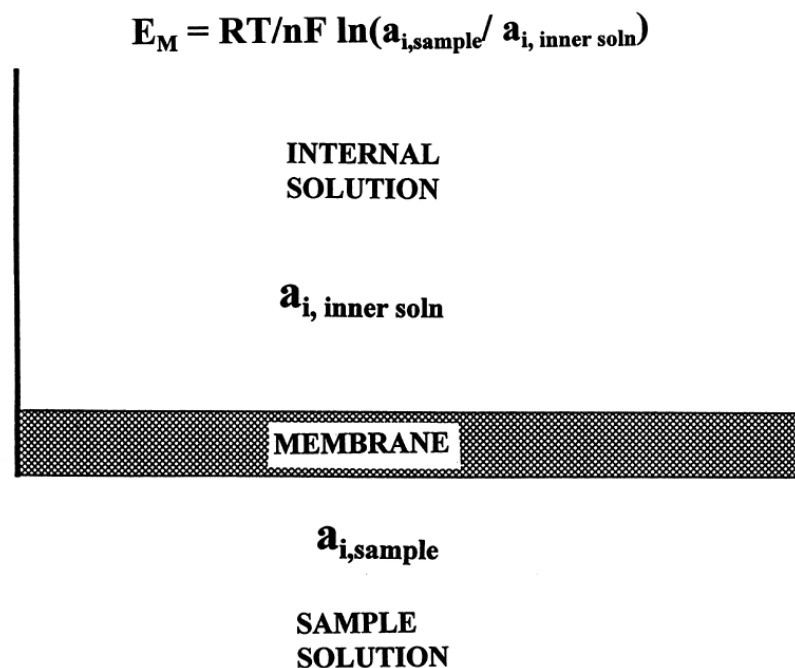
Внатрешноста на електродата е исполената со раствор на испитуваните јони со константен активитет (концентрација). Составот на мембраната е дизајниран пред се да овозможи промена на потенцијалот на мембраната заради јоните кои се анализираат. Тоа се постигнува преку различни процеси, како што се селективно комплексирање, јонска размена итн., кои се одвиваат на граничната површина мембрана|раствор. Основната цел при конструирањето на јон-селективна електрода е да се најде мембрана која селективно ќе ги сврзува (пропушта) јоните кои треба да се анализираат, а ќе биде инертна кон другите присутни јони во примерокот. Ние нема да навлегуваме во објаснување на комплексните физичко-хемиски процеси кои и овозможуваат селективност на мембраната и кои влијаат на нејзиниот електричен потенцијал. Врз основа на едноставен термодинамички третман, може да се покаже дека потенцијалот кој се создава долж мембраната е резултат на разликата во слободната гибсова енергија (ΔG) која се јавува како резултат на промена на активитетите (на јоните од анализот во надворешниот или внатрешниот раствор) долж мембраната. Промената на слободната гибсова енергија е дефинирана со равенката:

$$\Delta G = -RT \ln \left(\frac{a_{i(\text{примерок})}}{a_{i(\text{внатрешен раствор})}} \right), \quad (1)$$

каде R е универзалната гасна константа ($8,134 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) и T е апсолутната температура. Потенцијалната разлика долж мембраната одговара на разликата во слободната енергија:

$$E = -\frac{\Delta G}{nF} = \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{i(\text{примерок})}}{a_{i(\text{внатрешен раствор})}} \right). \quad (1.2)$$

Овој потенцијал се јавува како резултат на тоа што мембраната раздвојува два раствори со различен активитет на јоните (Сл. 2.). Селективната мембрана кон јоните кои се анализираат овозможува создавање на т.н. *сврзувачки потенцијал* на границата мембрана|примерок. Исто така, на другата страна од мембраната, на фазната граница мембрана|внатрешен раствор се создава *сврзувачки потенцијал со друга вредност*. Овие два сврзувачки потенцијали го определуваат целокупниот потенцијал на мембраната (*мембрански потенцијал*). Сврзувачките потенцијали и мембранскиот потенцијал зависат од концентрацијата на јоните што се анализираат во растворот.



Сл. 2. Мембранскиот потенцијал се јавува како резултат на промената на активитетот на јоните од аналитот во внатрешниот и надворешниот раствор (раствор од примерокот).

Потенцијалот на јон-селективната електрода се мери во однос на константниот потенцијал на референтната електрода. Потенцијалот на јон-селективната електрода ја отсликува нееднаквата распределба на јоните од анализот долж граничните површини на селективната електрода. Бидејќи потенцијалот на референтната електрода е константен, како што е константен и активитетот на јоните во внатрешниот раствор, измерениот потенцијал на целата електрохемиска ќелијата го одразува потенцијалот на јон-селективната електрода, кој директно зависи од јоните во растворот. Во идеален случај, потенцијалот на јон-селективната електрода треба да се менува според равенката 3:

$$E = K + (2.303RT / z_i F) \log a_i \quad (3)$$

каде E претставува потенцијал z_i и a_i се јонски полнеж и активитет, на јонот i , соодвено. Константата K ги вклучува во себе сите независни удели за потенцијалите на примерокот кои зависат од различни фактори (на нив влијае специфичниот дизајн на јон-селективната електрода). Равенката 3 предвидува дека потенцијалот на електродата е пропорционален на логаритмот на активитетот на јонот кој се одредува. На пример, при собна температура, промена во потенцијалот на електродата од 59,1 mV би требало да се појави како резултат на десетострука промена на активитетот на еден моновалентен јон ($z = 1$). Слични промени во активитетите на дивалентните јони треба да резултираат со промена на потенцијалот со вредност 29,6 mV. Промената на потенцијалот од 1 mV одговара на 4% промена на активитетот за моновалентни, и 8% за дивалентните јони. Терминот „*нернстово однесување*“ се користи кога потенцијалот на електродата се менува според равенката 3. Во спротивно, ако наклонот на зависноста E vs. $\log a_i$ е значително помал од 59,1/ z_i mV, тогаш се вели дека електродата има *субнернстово однесување*.

Треба да се напомене дека јон-селективните електроди се поосетливи на активитетот отколку на концентрацијата на јоните во растворот. Терминот *активитет* се однесува на *ефективната* (активна) *концентрација* на јоните. Разликата помеѓу концентрацијата и активитетот потекнува од јонските

интеракции (со спротивно наелектризирани јони) кои ја редуцираат ефективната концентрација на јоните. Активитетот на еден јон i во растворот е поврзан со неговата концентрација, c_i :

$$a_i = f_i c_i, \quad (4)$$

каде f_i е коефициент на активитет. Коефициентот на активитет зависи од присутните јони и од вкупната јонска сила на растворот. Коефициентот на активитет е претставен преку Дебај-Хикеловата (Debye-Hückel) равенка:

$$\log f_i = \frac{-0.51 z_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} \quad (\text{на } 25^\circ \text{C}) \quad (5)$$

каде со μ е означена јонската сила на растворот. Коефициентот на активитет притоа се приближува кон единица (на пример, $a_i \cong c_i$) за многу разредени раствори. Разликата помеѓу активитетот и концентрацијата расте со зголемување на полнежот на јоните.

Равенката 3 е изведена врз претпоставката дека одговорот на електродата зависи само од јонот кој се определува, i . Во пракса, ниту еден одговор на електродата не потекнува само од еден специфичен јон. Всушност, одговорот на електродата во бинарна смеса од примарни и интерференти јони (i и j , соодветно) се претставува преку Николски-Ајзенмановата (Nikolskii-Eisenman) равенка:

$$E = K + (2.303RT / z_i F) \log(a_i + k_{ij} a_j^{z_i / z_j}) \quad (6)$$

каде k_{ij} е коефициентот на селективност, кој претставува квантитативна мерка за способноста на електродата да го дискриминира интерферирачкиот јон (на пример, мерење на релативниот афинитет на јоните i и j кон јон-селективната мембрана). На пример, ако електродата е 50 пати почувствителна кон i околку кон j , k_{ij} има вредност од 0,02. Ако k_{ij} има вредност 1, оваа вредност одговара на

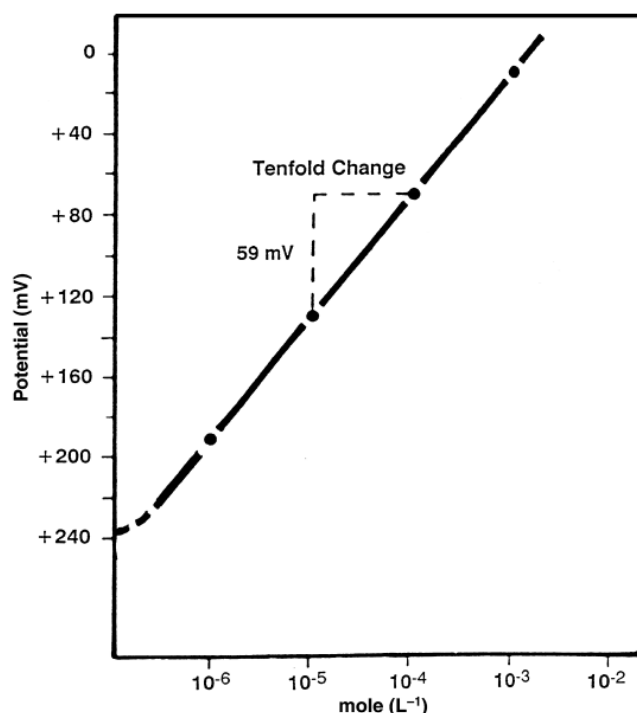
сличен или ист одговор на електродата кон двата јони. Кога $k_{ij} \gg 1$, тогаш јон-селективната електрода има подобар одговор за интерферирачкиот јон j отколку за целниот јон i . Вообичаено, k_{ij} е помала од 1, што значи дека јон-селективната електрода е поселективна за испитуваниот јон. Колку е помала вредноста за k_{ij} , толку електродата е поселективна кон испитуваниот јон. Вредностите за коефициентот на селективност пониски од 10^{-5} досега биле постигнати само за неколку електроди. За идеално селективна електрода, k_{ij} би бил еднаков на нула (на пример, кога нема никаква интерференција). Очигледно, грешката при мерењето на активитетот a_i , заради интерференцијата на j , зависи и од концентрацискиот однос на двата присутни јони. Терминот z_i/z_j служи за корекција на можната разлика помеѓу целните и интерферентните јони. Најчесто, највлијателните интерферентни јони имаат ист полнеж како примарниот јон, така што $z_i/z_j = 1$. Во пракса, уделот на интерферирачките јони присутни во примерокот ($\sum k_{ij} a_j^{z_i/z_j}$) треба да се вклучи во Николски-Ајзенмановата равенка. На пример, за натриумова електрода потопена во раствор од натриум, калиум и литиум, одговорот се претставува преку:

$$E = K + \frac{2.303RT}{F} \log(a_{Na} + k_{Na,K} a_K + k_{Na,Li} a_{Li}) \quad (1.7)$$

Според тоа, јон-селективната електрода покажува селективен одговор кога активитетот на примарните јони е многу поголем од сумата на сите интерферирачки супстанции, т.е. кога $a_i \gg \sum k_{ij} a_j^{z_i/z_j}$. При овие услови, ефектот на интерферирачките јони е незначителен и промените во измерениот потенцијал може да се припишат само кон активитетот на целниот јон (со одредена доза на несигурност). Коефициентот на селективност служи како показател за тоа во колкав опсег определена јон-селективна електрода може да се применува за конкретен аналитички цели. Електроди со мала селективност ретко можат да се применат во секојдневни рутински анализи. Во пракса, равенките за повеќе од две компоненти ретко се користат. За аналитичарите, важно е да го имаат предвид коефициентот на селективност на определена електрода. Биле предложени неколку методи за определување на коефициентот на селективност, вклучувајќи го и методот со фиксна

интерференција, методот со раздвоени раствори и методот со фиксен примарен јон. Најпопуларен е методот со фиксни интерферентни супстанции кој вклучува два раствори, едниот содржи константна концентрација на интерферентни јони и вториот содржи нула концентрација од интерферентни јони. Исто така, популарен е и методот на раздвоени раствори, кој вклучува секојдневна подготовка на калибрациони криви. Како што селективноста е комплексна функција од составот на мембраната и експерименталниот дизајн на електродата, вредностите за коефициентот на селективност треба да бидат набљудувани како дефинирани вредности само за определени експериментални услови.

Вообичаено аналитичарите имаат поголема потреба да определуваат концентрација на јон од интерес отколку активитет на даден јон. Очигледно, пристапот на потенциометриските мерења за конверзија од активитет во концентрација е направен со помош емпириски калибрациони криви како оваа прикажана на Сл. 3.



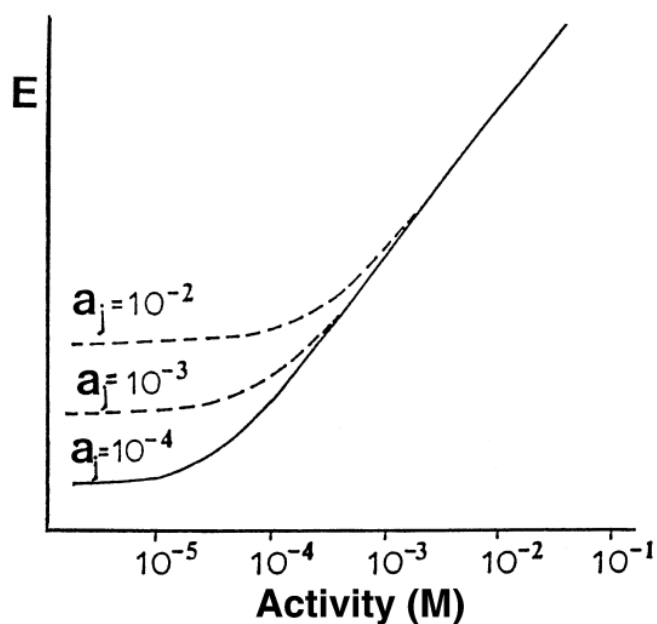
Сл. 3. Типичен калибрационен дијаграм за моновалентен јон.

На сликата е прикажана зависноста на потенцијалот на јон-селективната електрода во однос на концентрацијата на испитуваниот јон во стандардните раствори. Бидејќи јонската сила на примерокот е непозната, корисно е да се

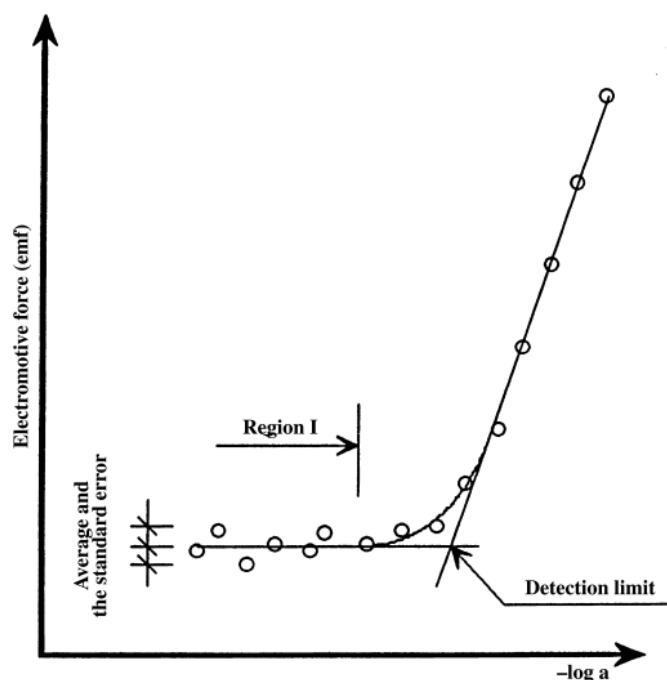
додаде висока концентрација на основен електролит со цел примерокот да ја задржи приближната јонска сила (на пример, истиот коефициент на активитет). За поддесување на јонската сила најчесто се кориси пуфер (бидејќи контролирањето на pH е неопходно за повеќето јон-селективни електроди). Во идеален случај, овој график треба да биде права линија со наклон приближно $59/z_i$ mV (нернстов наклон). Детекцијата со помош на јон-селективни електроди може да се изведе во широк концентрациски опсег кој за определени електроди може да биде и до пет пати поширок. Во пракса, опсегот кој може да се користи зависи од другите јони присутни во растворот. Отстапување од линеарноста најчесто се забележува при ниски концентрации (околу 10^{-5} и 10^{-6} M) поради присуството на коегзистирачки јони (равенка 1.6). Степенот на отстапување зависи од коефициентот на селективноста како и од нивото на интерферентни јони (Сл. 4). Лимитот на детекција за целните јони се дефинира како:

$$a_{i,\min} = k_{ij} a_j^{z_i/z_j} \quad (1.8)$$

и одговара на активитетот на i во пресекот на асимптотите на калибрационата крива на E наспроти $\log a_i$ (види сл. 5). При високи концентрации, на јонот од интерес му пречат јонски видови со спротивен полнеж (кои не се опишани со равенката 1.6) и можат да доведат до девијација од линеарниот одговор на електродата.



Сл. 4. Одговорот за потенцијалот на јон-селективна електрода наспроти активитетот на јон i во присуство на различни нивоа на интерферентен јон j .



Сл. 5. Определување на лимитот на детекција на јоноселективната електрода.

Логаритамскиот одговор на јон-селективната електрода може да предизвика многу проблеми со точноста. Многу мали несигурности кај

измерениот потенцијал на ќелијата може да предизвикаат големи промени (Потсетнете се дека несигурност од $\pm 1 \text{ mV}$ одговара на релативна грешка од околу 4% за концентрацијата на еден моновалентен јон). Потенциометриските мерења ретко имаат поголема прецизност на мерење на потенцијалот од 0,1 mV; оттука, најпрецизните методи за мерење на моновалентни јони имаат релативна грешка 0,4% за концентрацијата на јоните. Во многу случаи, грешката е значително поголема од оваа.

Јон-селективни електроди

Од досегашната дискусијата јасно е дека најважна карактеристика на јон-селективната електрода е нејзината селективност. Зависно од природата на мембраната, јон-селективните електроди може да се поделат во три групи: *стаклени, течни и цврсти електроди*. Многу јон-селективни електроди се комерцијално достапни и наоѓаат широка примена (иако уште повеќе различни видови електроди може да се најдат во литературата). Овие електроди се произведуваат од фирми како Orion Research, Radio-meter, Beckman, итн.

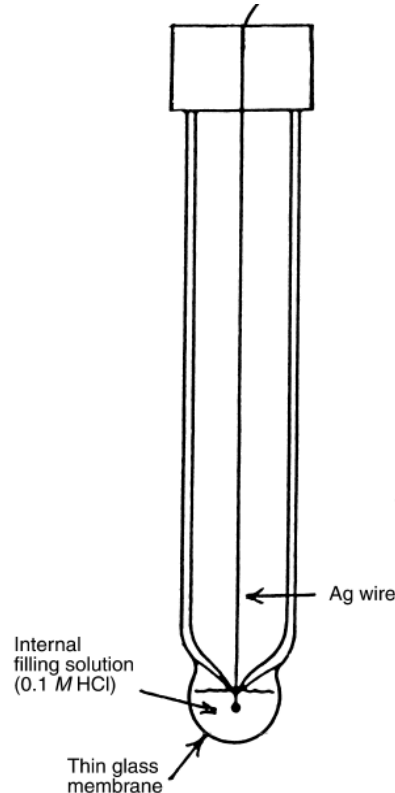
Стаклени електроди

Стаклените електроди имаат добар одговор за едновалентни катјони. Селективноста кон овие катјони се постигнува со варијација на хемискиот составот на тенката стаклена мембрана.

pH електроди

Најчесто среќаваната потенциометриска направа е pH-електродата. Оваа електрода се користи за мерење на pH веќе неколку децении. Покрај нејзината применливост за директно мерење на pH, таа се користи како индикатор кај различни гасни или биокаталитички сензори, кај кои се одвива реакции во која учествуваат протони. Нејзиниот оргомен успех се припишува на извонредната аналитичка изведба, екстремна чувствителност кон водородните јони и неверојатно широкиот, брз и стабилен одговор. Феноменот на

селективност на стаклото бил забележан од Кремер во 1906 година. Стаклените рН електроди со различна конфигурација и димензии веќе шест децении се користат за рутински анализи, уште од првото нивно комерцијално производство од Бекман. На сл. 6 прикажана е најчесто користената рН електрода. Таа се состои од тенка рН чувствителна стаклена мембрана залемена на дното од обична стаклена цевка. Хемискиот состав на стаклената мембрана мора внимателно да се контролира. Вообичаено таа се состои од тридимензионална силикатна мрежа со негативно наелектризирани кислородни атоми кои се погодни за координирање на катјони со соодветна големина. Некои од пополярните стакла имаат трикомпонентен состав од: 72 % SiO_2 , 22% Na_2O и 6% CaO ; друга комбинација е: 80% SiO_2 , 10% Li_2O , и 10% CaO . Стаклената шуплина е исполнета со разредена хлороводородна киселина и има сребрена жица пресвличена со слој од сребро хлорид. Електродата е потпоена во растворот чија рН треба да се измери и се поврзува со надворешен референтна електрода. (Кај таканаречената комбинирана електрода, надворешната референтна електрода се комбинира со јон-селективна електрода во телото на електродата).



Сл. 6. Стаклена рН електрода.

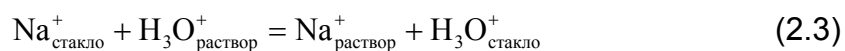
Брзо воспоставената рамнотежа долж мембраната, во однос на водородните јони во внатрешниот и надворешниот раствор предизвикува воспоставување на потенцијална разлика:

$$E = K + \frac{RT}{F} \ln \frac{[H^+]_{\text{vnatre}}}{[H^+]_{\text{nadvor}}} \quad (2.1)$$

Потенцијалот на електродата се мери во однос на надворешна референтна електрода. Затоа, за потенцијалот на ќелијата (на 25 °C) се добива следната равенка:

$$E_{\text{kelijata}} = K' + 0.059 \text{ pH} \quad 2.2$$

Оттука, измерениот потенцијал е линеарна функција од pH. Се добива екстремно широк линеарен опсег на калибрационата крива (10-14 pH единици), при што наклонот на правата е 59 mV за промена на pH за една единица. Целосниот механизам на одговор на електродата е комплексен. Селективниот одговор се должи на јонселективните својства на стаклената површина и тоа целосна замена на натриумовите јони придружени со силикатните групи во стаклото со протоните:

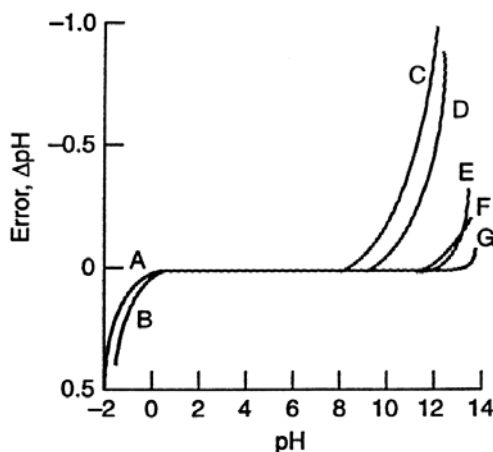


Корисниците на pH електродата мора да бидат информирани за некои нејзини недостатоци. На пример, за растворите со pH 11 или повисоки вредности, електродата покажува таканаречена *алкална грешка* при што се случуваат промени во нивото на алкалните метали (особено натриум):

$$E_{\text{келуја}} = K + 0,059 \log([H_3O^+]) + k_{H,Na} [Na^+] \quad (2.4)$$

Како резултат на тоа, се отчитува вредност за pH пониска од вистинската вредност (Сл. 7). Грешката значително се намалува ако натриум оксидот од стаклото се замени со литиум оксид. Но сепак, дури и со нова формулација на

стаклото (со $k_{H,Na} < 10^{-10}$), грешката може да се покаже и кога мерењата се изведуваат во многу базни раствори (на пример NaOH). Многу стаклени електроди покажуваат грешка при мерења во многу кисели раствори ($pH < 0,5$). Таканаречената кисела грешка доведува до отчитувања за pH повисоки од вистинската вредност (Сл. 7).



Сл. 7. „Алкална“ и „кисела“ грешка за неколку стаклени pH електроди.

Пред да се користи pH електродата, таа треба да се калибрира со помош на два (или повеќе) пуфери со позната pH. Многу стандардни пуфери кои се комерцијално достапни имаат точност од $\pm 0,01 pH$ единици. Калибрацијата мора да се изведува при иста температура на која ќе се изведува мерењето. Мора да се води сметка температурата на стандардите и на примероците да биде иста. Точната постапка за мерење зависи од моделот на pH метарот кој ќе се користи. Модерните pH метри како оној прикажан на Сл. 8 се контролираат со помош на микрокомпјутер, имаат можност за калибрација со две точки, пресметуваат наклон, имаат прилагодувач на температурата и точност на мерењето од $\pm 0,001 pH$ единици. Сите овие операции се лесно изводливи за операторот. Кога не се користи, електродата мора да се чува во *воден раствор така да не се исуши хидрираниот слој од гел на стаклото*. На овој начин може да се очекува стабилен одговор на електродата во текот на подолг временски период. Како и кај другите јон-селективни електроди, во однос на користењето на pH електродата, операторот треба да се раководи според инструкциите на производителот. Комерцијалните стаклени електроди се стабилни и со соодветна примена можат да траат и повеќе од една година.

Соодветното одржување на референтната електрода исто така е неопходно за намалување на грешките при мерењето.



Сл. 8. Модерен pH-метар контролиран со микропроцесор.

Мерењето на pH исто така може да се изведе со помош на други потенциометриски сензори. Нестаклените електроди нудат различни предности за определени мерења на pH (особено за интраваскуларни и интралуминарни клинички апликации, анализи на храна, работа во флуоридни медиуми), кои се однесуваат на: лесно изводлива подготовка, низок електричен отпор и безбедност при работа. Најчести примери за вакви електроди се хинхидронските електроди (каде одговорот се добива како резултат на редокс реакција на пренос на протон меѓу редокс парот хинох-хидроихинон), и антимонската електрода (која се базира на редокс реакција меѓу антимон и антимон оксид и вклучува протони). Други парови метал-метал оксид како на пример паладиум-паладиум оксид, исто така се користат за мерење на pH. Мембранските електроди засновани на различни неутрални органски супстанции (јонофори) кои се слаби киселини или бази, исто така може да се применат за мерење на pH (пр., тридодециламин). И овие електроди имаат одлична селективност, репродуцибилност и точност, но нивниот динамички опсег е

инфериорен во однос на стаклените електроди. (Динамичкиот опсег изгледа зависи од константата на киселост во инкорпорираниот јонофор).

Стаклени електроди за определување на катјони

Уште од раните денови на развојот на стаклената pH електрода, било забележано дека алкалните раствори го попречуваат точното мерење на pH. Со некои промени во хемискиот состав на стаклената мембрана (заедно со промена на растворот за внатрешно полнење) може да се добие стаклена електрода која е поосетлива на моновалентни катјони отколку на протони, како што се K^+ , Na^+ и NH_4^+ . За оваа цел, најчесто треба да се додаде B_2O_3 или Al_2O_3 во натриум-силикатното стакло за да се добијат анјонски групи со соодветен полнеж и геометрија на надворешниот слој на стаклената површина, кои се способни да ги координираат спомнатите моновалентни катјони. Овие натриум-алумосиликатни стакла поседуваат $AlOSiO^-$ анјони со послабо електростатско поле и значително повеќе преферираат метални катјони отколку протони. Вкупниот механизам на одговор на електродата е комплексен и вклучува комбинација од површинска размена на јони во комбинација со процесот на јонска дифузија. За повеќе да се намалат интерференците од водородните јони пожелно е да се користат раствори со pH вредности поголеми од 5. Добри механички и електрични својства може да се постигнат со помош на комплексни стакла кои содржат различни адитиви.

Електроди со течни мембрани

Јон-селективните електроди со течни мембрани многу се применуваат за директни потенциометриски мерења. Овие јон-селективни електроди се исклучително важни бидејќи овозможуваат мерење на поливалентни катјони, но и на некои анјони. Тие се сочинети од полимерна мембрана (најчесто направена од пластифициран поливинил хлорид (PVC)) импрегнирана со некој течност (органски растворувач) што не се меша со водата. Оваа сложена мембрана го раздвојува растворот за анализа од внатрешниот дел на електродата. Внатрешниот раствор, во кој е потопена сребро/сребро хлоридна

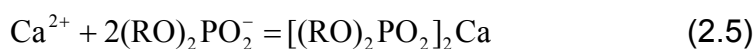
жица, содржи хлоридна сол на испитуваниот јон. Потенцијалот на сребро/сребро хлоридна жица е константен и зависи од константната концентрацијата на хлоридните јони во внатрешниот стандарден раствор. Покрај ова, во органската течност мембрана се содржи селективен комплексообразувач (јонофор) кој може да ги комплексира (поврзе) јоните што се испитуваат. Јонофорот може да биде јонска супстанца или пак да биде некој неутрална молекула која игра улога на лиганд за испитуваните јони. Преку комплексирање и екстракција на испитуваните јони во мембраната, се менува нејзиниот потенцијал, а со тоа се менува и потенцијалот на целокупната јон-селективната електрода.

Мембраните вообичаено се приготвиваат со мешање на јонофорот, органскиот растворувач (на пример, о-нитрофенилоктил етер), пластификатор (како што е PVC), и уште еден друг органски лесноиспарлив растворувач (пр. тетраhydroфуран). После испарувањето на лесноиспарливиот растворувач, доаѓа до пласификација на мембраната, што е важно за незината стабилност и практична употреба. Неговото бавно евапорирање трае 1-2 дена, при што се добива флексибилна мембраната, со дебелина од 10 до 100 μm , која е погодна за сечење и механичко обработување, како и за монтирање на крајот од една пластична цевка. Јонофорот вообичаено е присутен во количински удел од 1-3%. Способноста за селективно комплексирање (и со тоа и на коефициентот на селективност) не зависи само од природата на јонофорот, туку и од изборот на хидрофобниот органски растворувач како и од видот на пластификаторот. Својствата на мембраната за екстракција на јони може да се подобрат со додавање на други супстанции кои може да градат јонски парови со испитуваните јони.

Јоноизменувачки електроди

Едни од најдобрите електроди течни мембрански се оние кои се селективни за калциум јони. Овие електроди ја користат особината на фосфатните јони да формираат стабилни комплекси со калциумовите јон. Во овие електроди се употребува течен катјонски изменувач од алифатични диестери на фосфорна киселина $((\text{RO})_2\text{PO}_2^-$ каде R означува алифатична низи

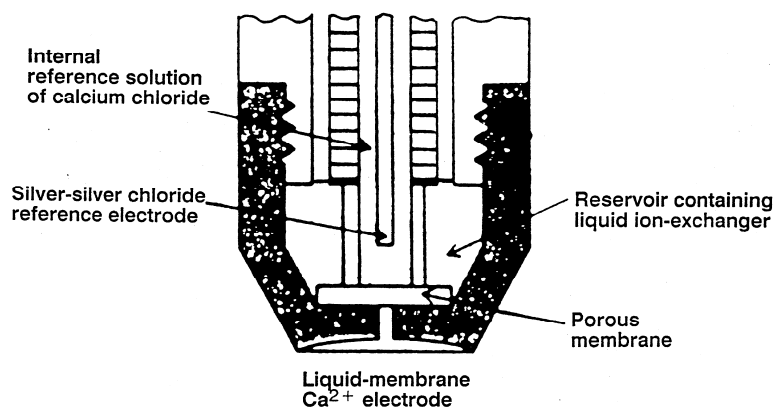
со должина од C_8 до C_{16}) кои поседуваат висок афинитет кон калциумовите јони. Јоноизменувачот се чува во порозен пластичен мембрански филтер кој го раздвојува растворот кој се мери од внатрешниот дел на електродата, кој содржи стандарден раствор од калциум хлорид (Сл. 9). Така, поврзувањето на калциумовите јони на мембраната може да се претстави како:



Како резултат на овој процес, се јавува потенцијал на електродата кој е дефиниран со равенката:

$$E_{\text{келџа}} = K + \frac{0,059}{2} \log a_{Ca} \quad (2.6)$$

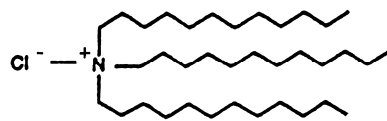
Можат да се измерат активитети за калциум со концентрација од ред на величина 5×10^{-7} М со коефициенти на селективност $k_{Ca,Mg}$ и $k_{Ca,K}$ од 0,02 и 0,01, соодветно. Овој потенцијал е независен од рН во опсег од 5,5 до 11,0 единици. Над рН 11,0 се формира $Ca(OH)^+$, додека под рН 5,5 интерферираат протоните. Овие електроди се покажале како вредна алатка за определување на активитетот на калциумовиот јон во различни биолошки течности.



Сл. 9. Шематски приказ на калциум јоноселективна електрода.

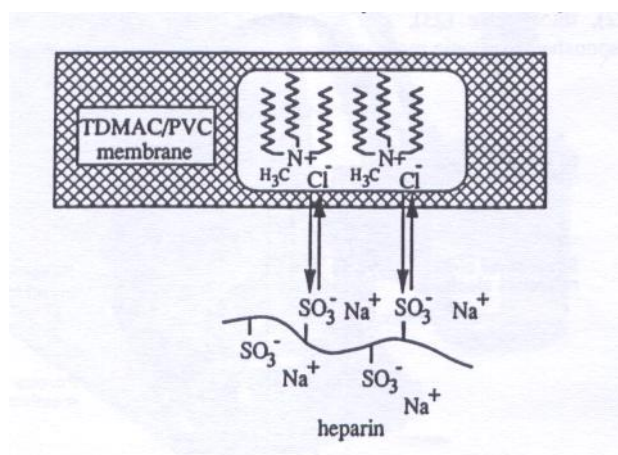
Течните јоноизменувачи, како липофилните квартерни амониумови соли (види Сл. 10) или фосфониумови соли, се користат за подготовка на анјон-селективни електроди. Меѓутоа овие електроди имаат мала селективност. Нивниот одговор се јавува како резултат на распределбата на анјонот во водната фаза и во хидрофобната мембрана. Но, оттука произлегува можност за селективност

заснована на различната хидрофилност (липофилност) на анјоните. Оние кои се похидрофилни, помалку ќе навлегуваат во мембраната и обратно.



Сл. 10. Кватерни алкил амониумови соли.

Досега биле развиени и електроди кои се користат за нитрати, тиаоцијанати и хлориди јони. Постојат и јон-селективни електроди за анјонски макромолекули, иако мембранската хемија во овој случај е многу сложена. На пример, детекција на важниот лек хепарин може да се врши со употреба кватерна амониумови сол, тридодecilметиламониум хлорид (TDMAC). На сликата 11 е прикажано како полијонскиот хепарин се екстрахира во мембраната преку реакција на спарување со јони со позитивно наелектризираните азотни атоми.



Сл. 11. Процес на препознавање кој се јавува на граничната површина на TDMAC/PVC мембрана/примерок која се користи за мерење на хепарин.

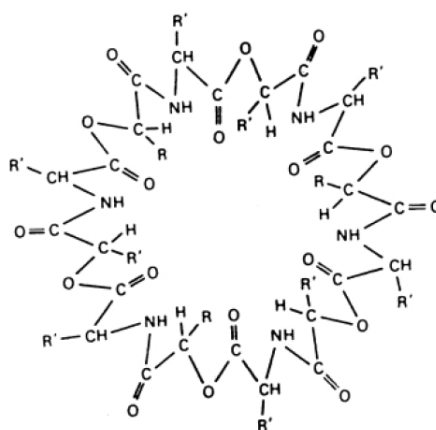
Поради процесот на екстракција се добива промена на рамнотежната положба во фазниот врзувачки потенцијал на граничната површина на мембраната. Исто така познати се и анјонизменувачки електроди чувствителни на големи органски катјони. На пример, PVC мембрана која содржи динонилнафталенсулфонска киселина (DNNS) се користат за детекција на наркотички дроги (алаклоиди од групата на опијати). Овие електроди обично немаат селективност и нивната употреба е ограничена само на фармацевтски формулации.

Електроди со неутрален комплексобразувач

Електродите со течни мембрани често користат неутрални молекули како комплексирачки супстанции. Досега направени се многу напори за изолација или синтеза на компоненти кои содржат шуплини со молекулски димензии. Принципот на специфично хемиско препознавање има оргомна улога во развојот и широката примена на јон-селективните електроди. Неутралните комплексирачки супстанции може да бидат неутрални циклични молекули или синтетички прстенести соединенија (на пример, специјало дизајнирани циклични полиетери со форма на круна) способни за сврзување на различни јони во нивната внатрешна структура. На пример, прстенестите етери формираат стабилни комплекси со јоните на алкални или земноалкални метали, додека цикличните тиоетери се погодни за сврзување на тешки метали. Селективноста на цикличните етери зависи и од димензиите на прстенот во кој може да се вметнат само јони со соодветна големина; поголеми јони не можат да се координираат, додека интеракциите со помали јони се многу слаби. Некои од овие прстенести соединенија имаат форма на круна и затоа се познати како крунски етери (анг. crown ether). Често, овие молекули овозможуваат висока селективност селективност зардаи стерни ефекти, а исто така може да содрат странични долги јаглородни низи за зголемување на нивната липофилнос. На пример, 14-crown-4-етер е комплексообразувач што содржи 4 кислороди во 14-атомски прстен, и овозможуваат селективно комплексирање на литиум катјонот. Всушност, овие јонофори служат како реверзибилни и повеќекратно употребливи реагенси кои селективно ги екстархираат целните аналити во мембраната. Процесот на комплексирање создава фазен сврзувачки потенцијал на граничната површина мембрана-примерок. За да се процесот биде електрохемиски реверзибилен, кинетиката на сврзување треба да биде голема, односно слободната гибсова енергија на активација на реакцијата аналит-јонофор да биде мала.

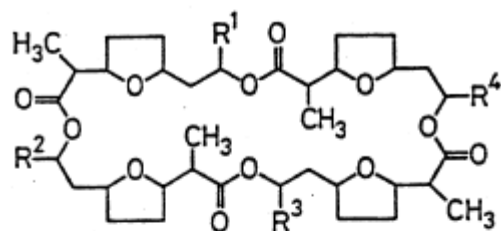
Постои голема група од различни комплексирачки неутрални супстанции, кои функционираат по принципот на интеракции наречени „домаќин-гостин“ за детекција на различни јони. Повеќето од нив биле користени за препознавање на алкални и земноалкални катјони. Класичен пример е клиничкиот депсипептид валиномицин (Сл. 12) кој се користи во јон-селективните електроди за

определување на калиумови јони. Оваа молекула со форма на крофна има шуплина богата со електрони во центарот во кој калиумотвите јони селективно се екстактираат. Овие електродите имаат висока селективност кон K^+ и се околу 5000 почувствителни кон K^+ отколку кон Na^+ . Причината за оваа селективност селективност се чини дека е во софпаѓањето на големината на калиумовиот јон (со радиус 1,33 Å) и волуменот на внатрешната шулина на макроцикличната молекула. Покрај ова, електродата исто така може да се користи и како pH електрода. Силните кисели медиуми исто така може да се измерат бидејќи електродата има 18000 пати подобар одговор на K^+ отколку на H^+ . Нернстовиот одговор за калиумовите јонски активитети со наклон од 59 mV на pK^+ обично се добива во опсегот 10^{-6} до 10^{-1} M. Јон-селективната електрода со валиномицин екстремо е популарна за клинички анализи (200 милиони анализи на калиум во крвта се изведуваат годишно во САД со помош на оваа направа).

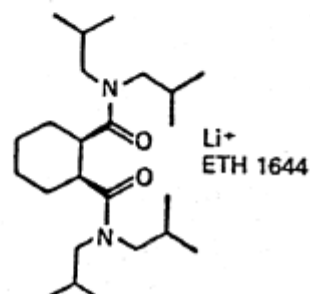
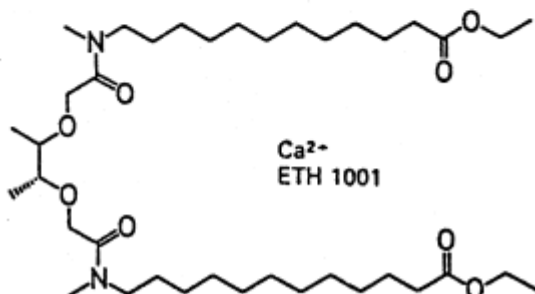
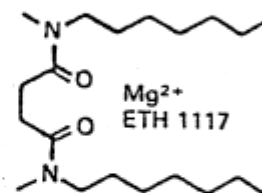


Сл. 12. Валиномицин.

Многу други циклични и нециклични органски носачи со извонредна јонска селективност биле користени успешно како домаќин-молекули за различни течни мембрански електроди. Тие вклучуваат 14-crown-4-етер за литиум; 16-crown-5 дериват за натриум; бис-бензо-8-crown-6 етер за цезиум ; јонофор ETH 1001 [(R,R)-N,N'-бис(11-етоксикарбонил)ундецил-N,N'-4,5-тераметил-3,6-диоксаоктандиамид] за калцим; природниот макроцикличен нонактин и моненсин за амониум и наитрум соодветно; јонофорот ETH 1117 за магнезиум; каликсарен деривати за натриум; и макроциклични тиеетери за жива и сребро. Некои чести јонофори кои се користат за тестирање на сензитивност кон различни катјони се прикажани на Сл. 13.



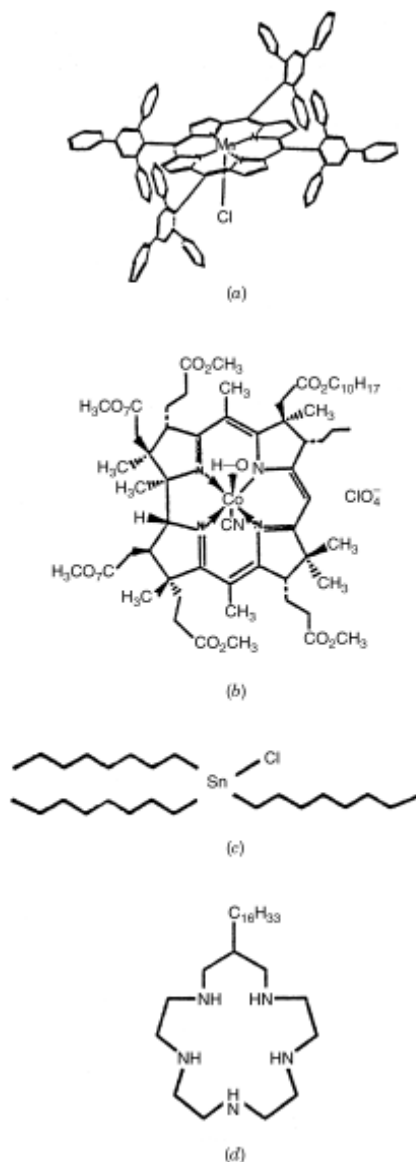
$R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = \text{CH}_3$	NONACTIN	<u>2</u>
$R^1 = R^2 = R^3 = \text{CH}_3$ $R^4 = \text{C}_2\text{H}_5$	MONACTIN	<u>3</u>
$R^1 = R^3 = \text{CH}_3$ $R^2 = R^4 = \text{C}_2\text{H}_5$	DINACTIN	<u>4</u>
$R^1 = \text{CH}_3$ $R^2 = R^3 = R^4 = \text{C}_2\text{H}_5$	TRINACTIN	<u>5</u>
$R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = \text{C}_2\text{H}_5$	TETRANACTIN	<u>6</u>



Сл. 13. Структури на неутрални носачи кои се користат за јон-селективни електроди со течна мембрана.

Развојот на високоселективни литиумови електроди за следење на клинички и психијатриски пациенти (кои примаат лекови што содржат литиум) бил особен предизвик ако се земе предвид големата интерференција на натриумовите јоните. Слично, високоселективни јонофори за натриум се потребни за детектирање во клеточната течност, каде е присутен и калиумот во многу висока концентрација.

Електроди со течни мембрани кои се селективни за анјони исто така се засноваат на координација на анјоните со домаќин молекулата која може да биде металопорфирин комплекс, некој дериват на витаминот Б12, алкил деривати на калајот или макроциклични полиамини (Сл. 14).

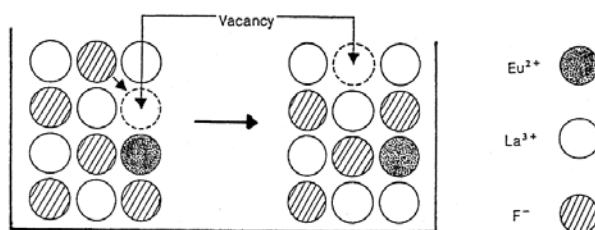


Сл. 14. Структури на некои хемиски видови кои се користат за дизајнирање на анјон селективни електроди : (а) $Mn(III)$ порфилин; (б) дериват на витамин Б12; (ц) три-*n*-октилкалај хлорид; (д) липофилна полиаминска макролитичка компонента.

Овие биометриски дизајнирани јонофори имаат голема осетливост кон неоргански и органски анјони како што се: тиаоцијанти, карбонати, силикати, фосфати или аденозин нуклеотиди. Често, овие интеракција вклучува размена на лиганди, при што еден лиганд на домаќин-молекулата се заменува со анјонот кој се анализира.

Цврсти електроди

Електроди со цврсти мембрани биле конструирани пред се за детекција на анјони. Цврстите мембрани може да изградени од монокристал, поликристални талозии или мешани кристали. Еден важен пример со висока осетливост е јон-селективната електрода за определување на флуориди. Оваа е една од најдобрите анјон-селективни електроди. Се состои од кристален LaF_3 и внатрешен раствор кој се содржи 0,1 M NaF и 0,1 M KCl, во кој е вронета Ag/AgCl жица. Кристалот од LaF_3 содржи додатоци од EuF_2 за да се создадат празнини (шуплини) во анјонските низи (Сл. 15).



Сл. 15. Миграција на флуоридните јони низ LaF_3 кристалната решетка (со додатоци од со EuF_2).

Биејќи EuF_2 сврзува само два F^- (за разлика од трите F^- јони кај LaF_3), со секоја замена на една формулска единица од LaF_3 со EuF_2 , во кристалот на LaF_3 се јавува по една празнина за F^- јон. Овие мембрани во цврста состојба ја имаат селективност како резултат на рестрикцијата на движењето на сите јони освен на флуоридот. Флуоридот се движи со миграција низ кристалната решетка со прескокнување од едена шуплина во друга и ја овозможува потребната потенцијална разлика. Нернстовиот одговор

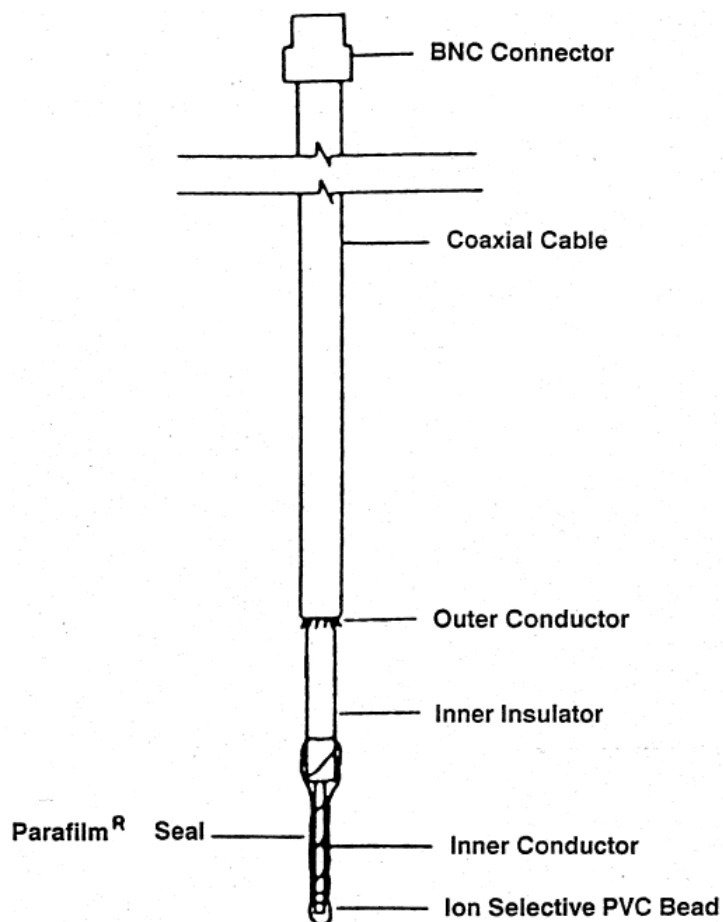
$$E = K - 0,059 \log a_{\text{F}^-} \quad (2.7)$$

на електродата важи се до концентрации од редот на величина 10^{-6} M на флуоридните фони. Единствениот интерферирачки јон (поради сличноста во големината и полнежот) е OH^- , за кој коефициентот на селективност ($k_{\text{F}^-/\text{OH}^-}$) е 0,1. Затоа, електродата може да се користи само во pH опсегот од 0 до 8,5. Другите халидни јони се значително поголеми од F^- така што тие не интерферираат. Електродата е 1000 пати поосетлива за флуориди отколку за хлориди и бромиди. Во кисели раствори ($\text{pH} < 4$) активитетот на флуоридите е помал од формалната концентрација заради образување на HF.

Другите видови на цврсти електроди користат сребрени содеиненија (особено сребро сулфид). Сребро сулфидот е јонски проводник, каде сребрените јони се мобилни јони. Мешавина со состав $\text{Ag}_2\text{S-AgX}$ (каде $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{SCN}$) успешно се користи за конструкција на цврста мембрана за определување на ови анјони. Сензорите од различни халидни јони исто така може да се приготват со диспергирање на соодветниот сребрен халид во инертен носач, како на пример силиконска гума. Силиконската гума ја прави мембраната флексибилна и отпорна кон пукање.

Жичени електроди со површинска превлака

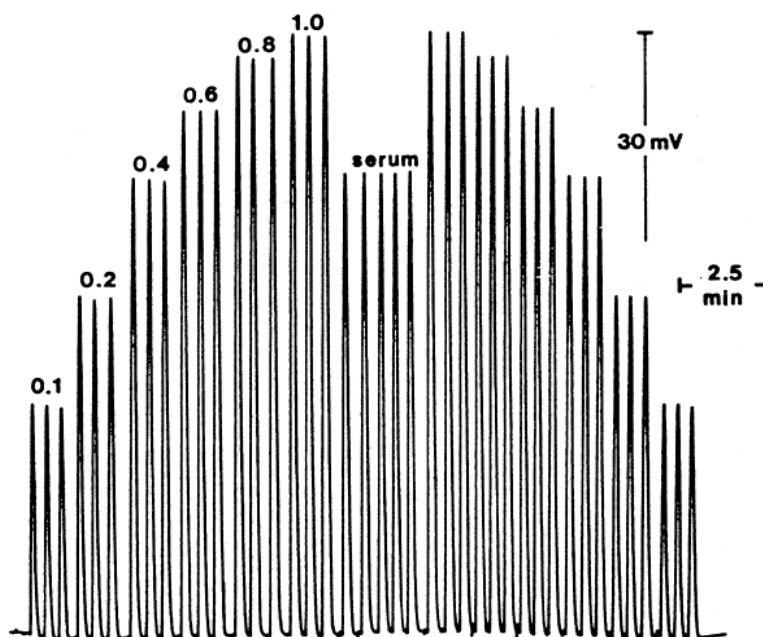
Жичени електроди со цврста површинска превлака за првпат биле развиени во средината на седумдесетите години на минатиот век. Тие се приготвуваат со обвиткување на проводник со соодветен полимерен филм (Сл. 16). Мембраната која е осетлива на јони обично содржи поливинил хлорид, додека проводникот може да биде метал ($\text{Pt}, \text{Ag}, \text{Cu}$) или графитна жица. Овој проводник може да има форма на диск или која било друга форма. Овие електроди се екстремно едноставни, со ниска цена, лесни за подготовка и функционираат добро во концентрациски опсег од 10^{-5} до 10^{-1} М. Точниот механизам на однесување на пресвлечените жичени електроди е мистерија. Овие електроди често имаат мала репродукцибилност и стабилност во долг временски интервал (проблеми со промена на потенцијалот). Уште повеќе овие уреди се покажале како корисни за различни рутински анализи ако се калибрираат периодично. Со овие електроди може да се определуваат некои дроги за базни својства (на пример, кокаин или метадон) и аминокиселини.



Сл. 16. Пресвлечена жичена јон-селективна електрода.

Директни *in vivo* потенциометриски мерења

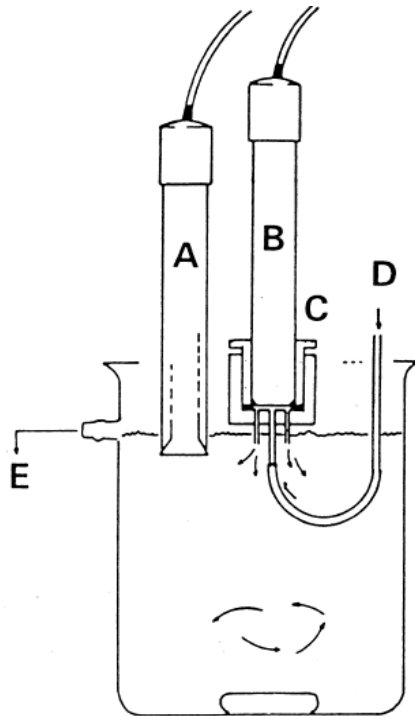
Јон-селективните електроди наоѓаат и примена за *on-line* мерења во разни процеси (англиски назив *on-line*, се мисли на мерења во текот на некој технолошки процес). За оваа цел, мора да се карактеризираат со висока селективност и брз одговор. Всушност, јон-селективните електроди станале широко користени како детектори во т.н. автоматизирану проточни системи, каде примерокот перманентно тече низ ќелијата за анализа. На пример, на сл. 17 е прикажан проточен систем за анализа на калиум во физиолошки течности. Анализата вклучува мерење на 100 примероци на час.



Сл. 17. Потенциометриско определување на калиум во серум со проточно инјектирање.

Со некои подобрувања, возможно е да се анализираат и до 360 примероци на час. Овие инструменти рутински се вклучени во повеќе болници за брзо определување на физиолошки важни катјони (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , и H^+) или анјони (Cl^-) во телесни течности. Соодветните електроди вообичаено се внесени во проточниот канал низ кој се пропушта примерокот. Предноста на овие системи е и во тоа што може да се поврзат со процесори кои вршат симултана статистичка (хеометриска) обработка на податоците. Познати се и неколку проточни системи со мал волумен. Наједноставниот дизајн на ваков проточен систем се состои од јонизменувачка електрода поврзана со пластична шоља со влез и излез за проточна ќелија (Сл. 18).

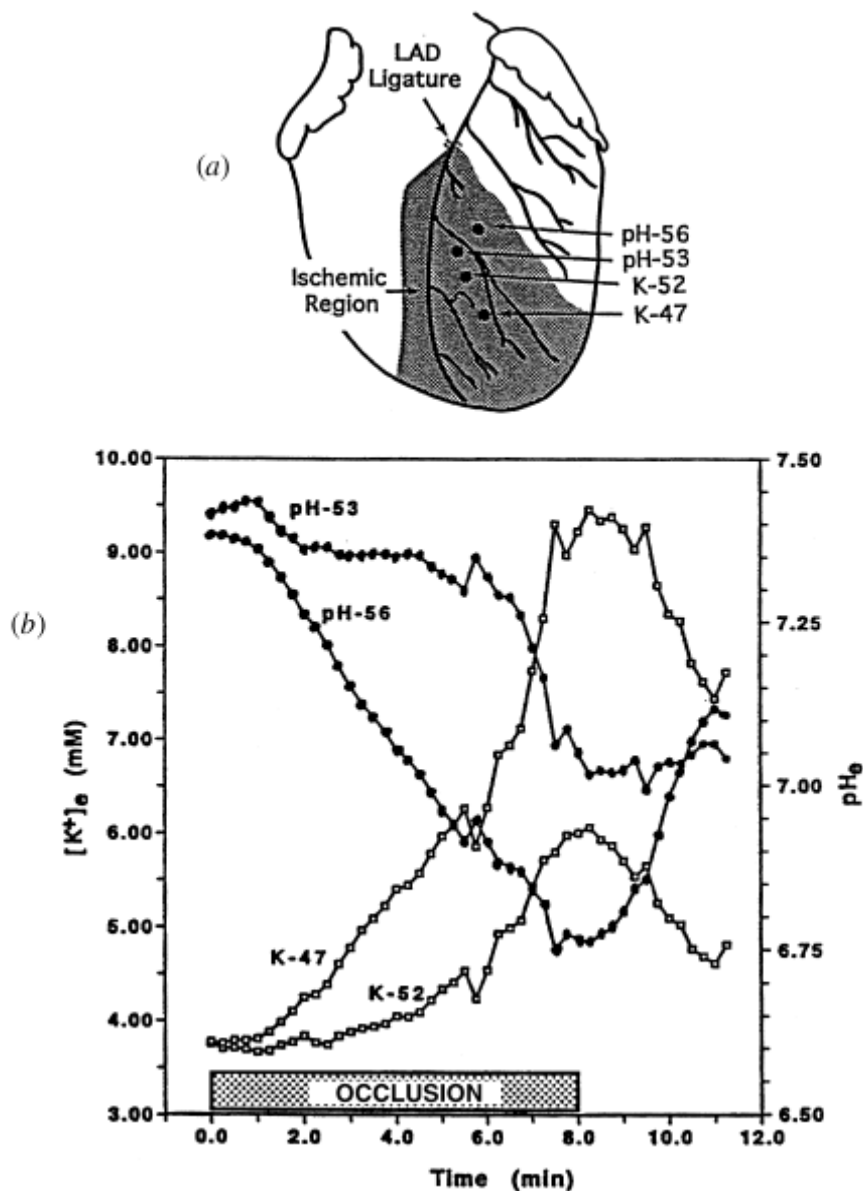
Референтната електрода вообичаено е ставена на долниот крај од изворот на јон-селективната електрода. Исто така може да биде потопена во паралелна проточна ќелија од калиум хлорид. Други често среќавани дизајни на детектори вклучуваат проток низ тубуларни електроди (покажани на Сл. 17).



Сл. 18. Проток низ потенциометриска ќелија во форма на шоља. А-референтна електрода, В-јодидна електрода, С-проточна шоља, D-влез, E-излез.

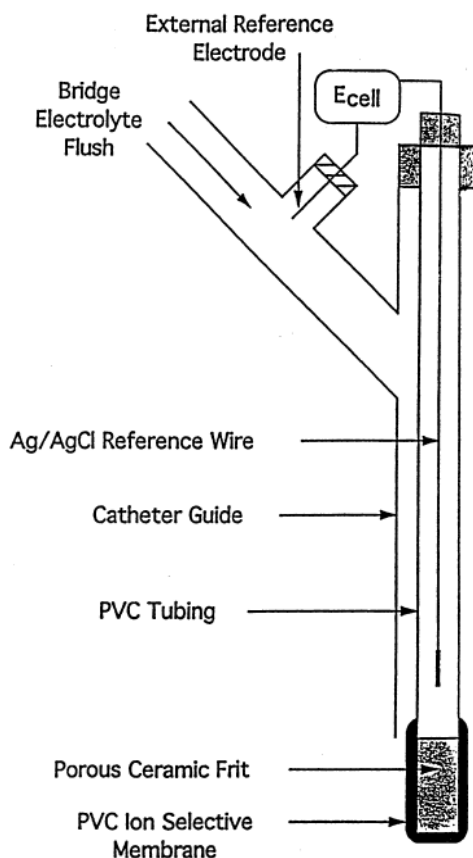
Во прилог на автоматизираниите анализи, јон-селективните електроди може да се користат за детекција на јони во хроматографски мерења. Всушност, модерната јонска хроматографија е директно поврзана со потенциометриска детекција на јони. Минимизирањето на инструментите исто така овозможува адаптација на јон-селективните електроди како детектори на колоната во капиларна електрофореза кои детектираат фемтолитарски волумени. Малите димензии за капиларната електрофореза бараат соодветно внимание за позиционирање на јон-селективната електрода која е детектор. И микропипетите и пресвличените жичени електроди се погодни за оваа задача и нудат поедноставено поставување на електродата.

Потенциометриските микроелектроди се покажале погодни за *in vivo* (во жив примерок) клиничко следење на електролитите во крвта, интраклеточни студии, директни мерења во животната средина или контрола на индустриски процеси. На пример, возможно е да се мери *on-line* концентрацијата на калиум во крвта за време на операција на отворено срце. Исто така возможно е да се користи флексибилна планарна електрода за симултано *in vivo* следење на pH и K^+ јоните во срце кое чука за време на исхемија (Сл. 19).



Сл. 19. (а) Поставување на два рН и два калиумови сензори (0.5 mm дијаметар) во срцето. (б) Снимена грешка за рН и зголемена активност на калиум (LAD – лева антериорна излезна коронарна артерија).

Минијатурните сензори во облик на катетер како импланта се прикажани на Сл. 20 кои се користат за рутински клинички *in vivo* мониторинг на електролитите во крвта.



Сл. 20. Минијатурен сензор-јоноселективна електрода за постијано следење на електролити во крвта.

За вакви интраваскуларни мерења референтната електрода се става надвор од артеријата (на надворешната рака или катетер). При оваа употреба важно е да се следи биокompatибилноста на уредот и проблемите со помесувањето на потенцијалот во директен контакт со крвта.