

Politechnika Gdańska  
Wydział Chemiczny  
Katedra Technologii Chemicznej

Rozprawa doktorska

*OPRACOWANIE POTENCJOMETRYCZNEGO CZUJNIKA i UKŁADU  
POMIAROWEGO TYPU ALL-SOLID-STATE DO OZNACZANIA  
KATIONÓW OŁOWIU(II)*

mgr inż. Marcin Guziński

PROMOTOR: prof. dr hab. inż. Maria Bocheńska

GDAŃSK 2012

*Składam serdeczne podziękowanie mojemu promotorowi  
Pani Profesor Marii Bocheńskiej za przekazanie mi cennej i bogatej  
wiedzy, a także doświadczenia naukowego.  
Dziękuję za życzliwość i wyrozumiałość oraz cenne wskazówki  
przydatne w czasie pisania i redagowania pracy.*

*Dziękuję także wszystkim pracownikom, koleżankom  
i kolegom z Katedry Technologii Chemicznej  
Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej za  
życzliwą i przyjazną atmosferę w pracy,  
a także za wspólne i owocne dyskusje.*

*Chciałbym również podziękować pracownikom  
Federal Office of Metrology w Szwajcarii  
za ciepłe przyjęcie, wspianą atmosferę w pracy,  
wiele dyskusji naukowych, a także  
pozanaukowych. Danke, Merci, Grazie.*

*Dziękuję wszystkim pracownikom laboratorium  
Chemii Analitycznej w Abo Akademii Univeristy w Finlandii  
za ciepłe przyjęcie, wspianą atmosferę pracy, pomoc, owocne  
dyskusje i wspólną pracę. Kittos.*

*Szczególnie dziękuję Moim Rodzicom  
za cierpliwość, wsparcie i wiarę we mnie.*

# SPIS TREŚCI

<b>LISTA SYMBOLI I SKRÓTÓW STOSOWANYCH W PRACY .....</b>	<b>1</b>
<b>I. CEL I ZAKRES PRACY .....</b>	<b>3</b>
<b>II. CZĘŚĆ TEORETYCZNA .....</b>	<b>6</b>
II.1. HISTORIA ELEKTROD JONOSELEKTYWNYCH .....	6
II.2. POTENCJOMETRYCZNY UKŁAD POMIAROWY .....	8
II.3. MEMBRANA JONOSELEKTYWNA .....	9
II.3.1. POLIMEROWA MATRYCA MEMBRANY .....	10
II.3.2. PLASTYFIKATOR JAKO ROZPUSZCZALNIK SKŁADNIKÓW MEMBRANY .....	13
II.3.3. JONOFOR .....	14
II.3.4. LIPOFILOWY DODATEK WYMIENIACZA JONOWEGO .....	16
II.4. CHARAKTERYSTYKA I PARAMETRY CHARAKTERYZUJĄCE ELEKTRODY .....	18
II.4.1. POTENCJOMETRYCZNY WSPÓŁCZYNNIK SELEKTYWNOŚCI .....	22
II.4.1.1. METODA ODDZIELNYCH ROZTWORÓW, SSM .....	24
II.4.1.2. METODA O USTALONYM STĘŻENIU JONU PRZESZKADZAJĄCEGO, FIM .....	27
II.4.2. METODY OBNIŻENIA GRANICY WYKRYWALNOŚCI .....	28
II.5. ZASTOSOWANIE ELEKTROD JONOSELEKTYWNYCH .....	35
II.6. ELEKTRODY TYPU <i>ALL-SOLID-STATE</i> .....	37
II.6.1. ELEKTRODY JONOSELEKTYWNE ZE STAŁYM KONTAKTEM (SC-ISE) .....	39
II.7. POLIMERY PRZEWODZĄCE .....	41
II.7.1. DOMIESZKOWANIE .....	43
II.7.2. SYNTEZA POLIMERÓW PRZEWODZĄCYCH .....	45
II.7.3. POLI(3,4-ETYLENO-1,4-DIOKSOTIOFEN) (PEDOT) .....	46
II.7.4. POLIPYROL (PPY) .....	47
II.7.5. POLIANILINA (PANI) .....	47
II.8. WYZNACZANIE STAŁYCH TRWAŁOŚCI KOMPLEKSU W MEMBRANIE JONOSELEKTYWNEJ .....	48
II.9. MODELOWANIE ODPOWIEDZI ELEKTROD JONOSELEKTYWNYCH .....	51
II.9.1. MODEL CAŁKOWITEJ RÓWNOWAGI – MODEL KLASYCZNY ( <i>TOTAL-EQUILIBRIUM MODELS CLASSICAL MODELS</i> ) .....	52
II.9.1.1. POTENCJAŁ NA GRANICY FAZ (PB) .....	53
II.9.1.2. MODEL CAŁKOWITEGO POTENCJAŁU MEMBRANY .....	54
II.9.1.3. RÓWNANIE PÓŁ-EMPIRYCZNE .....	54
II.9.2. MODEL RÓWNOWAGI LOKALNEJ ( <i>LOCAL-EQUILIBRIUM MODELS</i> ) .....	55
II.9.3. ZAAWANSOWANE MODELE ( <i>ADVANCED NONEQUILIBRIUM MODELS</i> ) .....	57
II.10. MODELE SZACOWANIA WSPÓŁCZYNNIKÓW AKTYWNOŚCI .....	61
II.10.1. MODEL PITZER’A .....	62
II.11. PRZEGLĄD JONOFORÓW SELEKTYWNYCH NA KATIONY OŁOWIU(II) .....	63
II.12. PODSTAWOWE WIADOMOŚCI Z TOKSYKOLOGII OŁOWIU .....	66
II.13. FUNKCJA ELEKTRODY ODNIESIENIA W POMIARACH POTENCJOMETRYCZNYCH .....	68
II.13.1. ROZWÓJ ELEKTRODY ODNIESIENIA .....	71
<b>III. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA .....</b>	<b>73</b>
III.1. ODCZYNNIKI .....	73

III.2.	STOSOWANE PROCEDURY POMIAROWE.....	73
III.2.1.	PROCEDURA PRZYGOTOWANIA MEMBRAN Z BADANYMI JONOFORAMI.....	73
III.2.2.	WYZNACZANIE WSPÓLCZYNNIKÓW SELEKTYWNOŚCI I CHARAKTERYSTYKI EJS.....	74
III.2.3.	WYZNACZANIE STAŁYCH TRWAŁOŚCI KOMPLEKSÓW W MEMBRANIE JONOSELEKTYWNEJ METODĄ SANDWICZOWĄ.....	75
III.2.4.	PROCEDURA SYNTEZY POLIMERU PRZEWODZĄCEGO, (PEDOT), PRZYGOTOWANIA EJS I WYZNACZENIA WSPÓLCZYNNIKÓW SELEKTYWNOŚCI .....	75
III.2.5.	PROCEDURY WYKORZYSTANE DO OZNACZANIA KATIONÓW OŁOWIU.....	77
III.3.	BADANIA WŁAŚCIWOŚCI JONOFOROWYCH.....	79
III.3.1.	CHARAKTERYSTYKI I WSPÓLCZYNNIKI SELEKTYWNOŚCI ELEKTROD Z JONOFORAMI 1-6 ....	80
III.3.2.	STAŁE TRWAŁOŚCI KOMPLEKSÓW W MEMBRANIE JONOSELEKTYWNEJ Z JONOFORAMI 1-6 .	89
III.3.3.	CHARAKTERYSTYKI I WSPÓLCZYNNIKI SELEKTYWNOŚCI ELEKTROD Z JONOFORAMI 8-9 ....	92
III.3.4.	STAŁE TRWAŁOŚCI KOMPLEKSÓW W MEMBRANIE JONOSELEKTYWNEJ Z JONOFORAMI 8-9 .	96
III.3.5.	OZNACZANIE OŁOWIU W ZŁOMIE OŁOWIANYM .....	98
III.4.	BADANIE WŁAŚCIWOŚCI ELEKTROD TYPU <i>ALL-SOLID-STATE</i> Z WYBRANYMI JONOFORAMI.....	101
III.4.1.	WYNIKI BADAŃ POTENCJOMETRYCZNYCH Z ELEKTRODAMI <i>ALL-SOLID-STATE</i> .....	102
III.4.2.	OZNACZANIE OŁOWIU W PRÓBKACH ŚRODOWISKOWYCH .....	110
III.4.2.1.	WYNIKI OZNACZENIA OŁOWIU W PRÓBKACH ŚRODOWISKOWYCH .....	111
III.4.3.	BADANIE ODPOWIEDZI ELEKTRODY W WARUNKACH WYSOKIEJ SIŁY JONOWEJ JONÓW PRZESZKADZAJĄCYCH .....	115
III.4.4.	OZNACZANIE JONÓW OŁOWIU (II) W PRÓBKACH SYNTETYCZNYCH O WYSOKIEJ SIŁE JONOWEJ CYNKU(II).....	118
III.5.	ELEKTRODA ODNIESIENIA TYPU <i>ALL-SOLID-STATE</i> .....	119
III.5.1.	OPRACOWANE PROCEDURY POMIAROWE .....	120
III.5.2.	PRZYGOTOWANIE DRUCIKA SREBRNEGO .....	122
III.5.3.	ELEKTRODA ODNIESIENIA ZE STOPIONYM KCl JAKO STAŁYM ELEKTROLITEM (RKCl) ...	124
III.5.4.	ELEKTRODA ODNIESIENIA ZE ZDYSPERGOWANYM KCl W STAŁYM POLIMERZE (MR).....	126
III.5.5.	WYNIKI POMIARÓW ELEKTROD ODNIESIENIA.....	127
III.6.	PROJEKT PLATFORMY CZUJNIKOWEJ TYPU <i>ALL-SOLID-STATE</i> .....	131
III.6.1.	PLATFORMA CZUJNIKOWA ZAPROJEKTOWANA W TECHNOLOGII <i>ALL-SOLID-STATE</i> – PROTOTYP .....	132
III.6.2.	PLATFORMA CZUJNIKOWA PRACUJĄCA W SYSTEMIE PRZEPLYWOWYM.....	135
<b>IV.</b>	<b>PODSUMOWANIE I WNIOSKI.....</b>	<b>137</b>
<b>V.</b>	<b>STRESZCZENIE.....</b>	<b>139</b>
<b>VI.</b>	<b>ABSTRACT .....</b>	<b>140</b>
<b>VII.</b>	<b>DOROBEK NAUKOWY .....</b>	<b>141</b>
<b>VIII.</b>	<b>LITERATURA.....</b>	<b>145</b>

## Lista symboli i skrótów stosowanych w pracy

EJS	elektroda jonoselektywna
RE	elektroda odniesienia
SEM	siła elektromotoryczna
LJ	ciekle złącze, potencjał dyfuzyjny
PCW	polichlorek winylu
IUPAC	Międzynarodowa Unia Chemii Czystej i Stosowanej
CP	polimer przewodzący
$S$	nachylenie charakterystyki elektrody
$E$	potencjał
$E^0$	potencjał standardowy
$K_{IJ}^{pot}$	potencjometryczny współczynnik selektywności
$a_I, a_J$	aktywność jonu głównego (I) i przeszkadzającego (J)
$c_I, c_J$	stężenie jonu głównego (I) i przeszkadzającego (J)
$z_I, z_J$	ładunek jonu głównego (I) i przeszkadzającego (J)
$f, \gamma$	współczynnik aktywności
$I$	siła jonowa
$\beta$	stała trwałości kompleksu
$T_g$	temperatura zeszklenia
$D$	współczynnik dyfuzji
$d$	grubość
$L_T$	stężenie jonoforu w membranie
$R_T$	stężenie wymiennicza jonowego w membranie
$\epsilon_r$	stała dielektryczna
$\sigma_{n-1}$	odchylenie standardowe
$U$	rozszerzona niepewność
$E_g$	przerwa energetyczna
SSM	metoda oddzielnych roztworów
FIM	metoda ustalonego stężenia jonu przeszkadzającego
$L, DL$	granica wykrywalności
(P)EDOT	poli(3,4-etyleno-1,4-dioksytyofen)
PANI	poli(anilina)
PPy	poli(pyrol)
SC	stały kontakt
CWE	elektrody typu <i>coated wire</i>
DH	równanie Debye'a-Huckela
NPP	model Nernst-Planck-Poisson

DLM	model warstwy dyfuzyjnej
MMA	metakrylan metylu
IFS	elektrolit wewnętrzny elektrody
BBPA	Adypinian bis(1-butylopentylu)
NPOE	Eter 2-nitrofenylowo-oktylowy
DEHA	Adypinian bis(2-etyloheksylu)
DBP	Ftalan di butylu
DOS	Sebacynian bis(2-etyloheksylu)
KTpCIPB	4-chlorofenyloboran potasu
NaPSS	polistyreno sulfonian sodu
Na <sub>2</sub> EDTA	sól dwusodowa kwasu etyleno-diaminotetraoctowego
THF	tetrahydrofuran
DMPP	2,2-dimethoxy-2-fenylacetofenon
LR	zakres liniowy

## I. Cel i zakres pracy

Czujniki chemiczne są małymi urządzeniami analitycznymi dostarczającymi informacji o składzie chemicznym próbki w czasie rzeczywistym. Przetwarzają informacje chemiczne na mierzalny i użyteczny analitycznie sygnał [1, 2]. Czujnik składa się z dwóch podstawowych elementów: z części receptorowej i przetwornikowej [1-3]. W idealnej sytuacji czujnik chemiczny można użyć w pomiarach bezpośrednich bez konieczności przygotowania próbki, a sam czujnik nie wpływa w żaden sposób na próbkę [3].

Czujniki elektrochemiczne stanowią jedną z najstarszych grup czujników chemicznych, które znalazły szerokie zastosowanie w medycynie, przemyśle i ochronie środowiska [2-8]. Jak sama nazwa wskazuje czujniki elektrochemiczne oparte są o oddziaływania chemiczne i elektryczne [2, 7]. Częścią chemiczną jest część receptorowa czujnika, która reprezentuje oddziaływania części czulej i analitu [7]. Część przetwornikowa natomiast jest odpowiedzialna za zamianę informacji chemicznej na sygnał elektryczny [1, 7, 9].

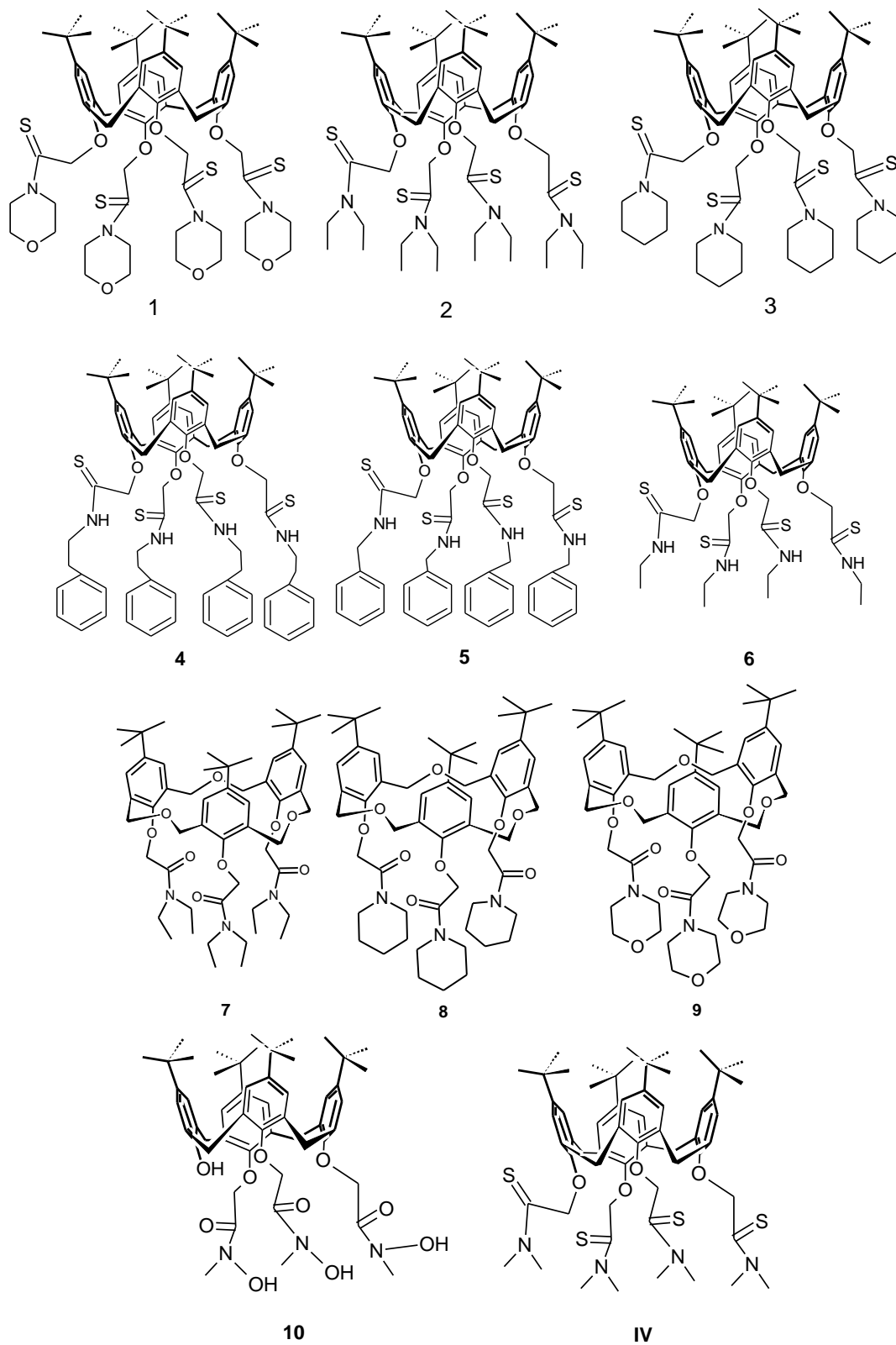
Tradycyjnie czujniki elektrochemiczne można podzielić na 3 główne grupy w zależności od rodzaju sygnału czujnika [8, 10, 11]:

- czujniki potencjometryczne oparte na pomiarze potencjału
- czujniki amperometryczne oparte na pomiarze natężenia prądu
- czujniki konduktometryczne oparte na pomiarze przewodności (oporu)

Tematem mojej pracy są czujniki potencjometryczne, tzw. elektrody jonoselektywne (EJS), które wg. IUPAC można zdefiniować jako „*elektrochemiczne czujniki w których wartość potencjału zależy liniowo od logarytmu aktywności jonu*” [12].

Celem tej pracy było opracowanie nowej elektrody selektywnej na kationy Pb(II) opartej o syntezowane jonofory (Rysunek 1.), pochodne *p-tert*-butylo kaliksarenów. Jonofory scharakteryzowano pod kątem selektywności i przydatności do oznaczanie kationów ołowiu(II). Związki **1-6** i **10** były syntezowane w naszym zespole [13, 14], w Katedrze Technologii Chemicznej Politechniki Gdańskiej. Związki **1-6** to tioamidowe pochodne *p-tert*-butylokaliks[4]arenu i są jednocześnie analogami komercyjnie dostępnego jonoforu na kationy ołowiu(II) występującego pod nazwą Lead Ionophore

IV (tutaj oznaczony jako **IV**) [15]. Związek **10** należy do tzw. kwasów hydroksamowych i jako jonofor był już wcześniej badany [16].



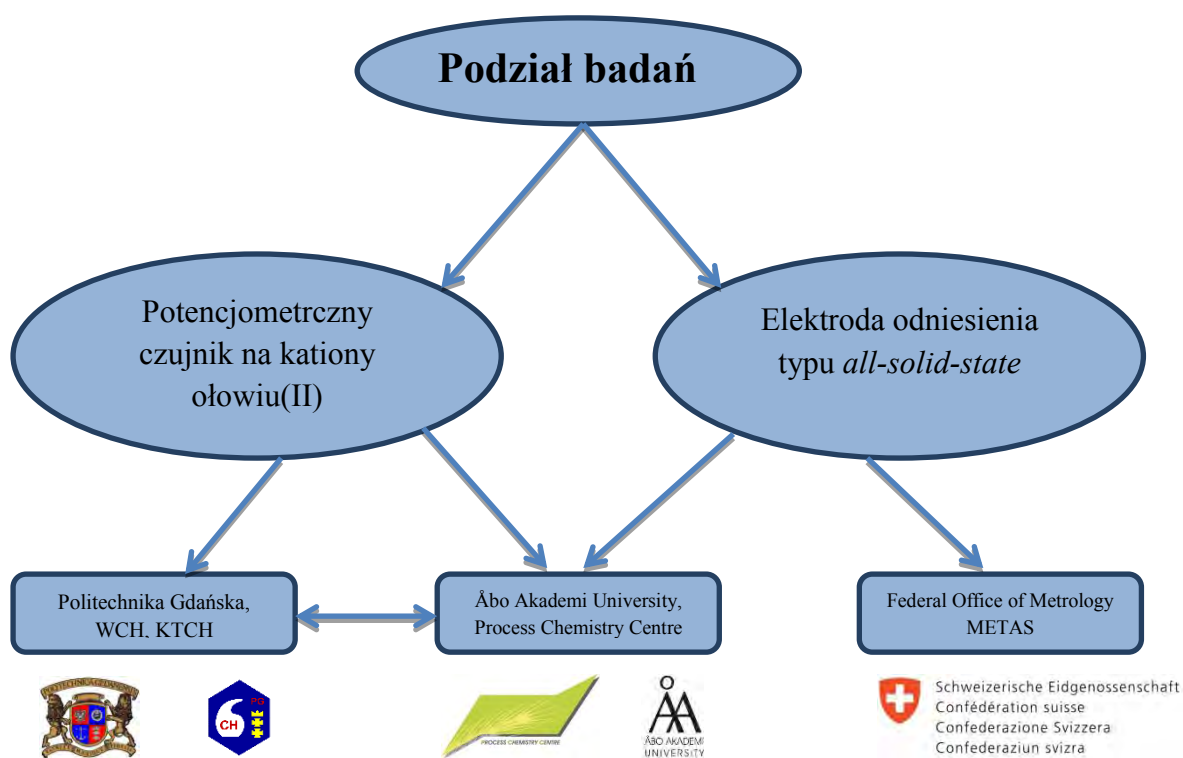
Rysunek 1. Wzory chemiczne badanych jonoforów



Związki **8-9** były również syntezowane w naszym zespole w Katedrze Technologii Chemicznej Politechniki Gdańskiej. Są to amidowe pochodne heksahomotrioksakaliks[3]arenu. Pochodna **7** była wcześniej badana jako jonofor w elektrodach jonoselektywnych na kationy ołowiu(II) [17].

Kolejnym celem była miniaturyzacja czujnika z wykorzystaniem technologii typu *all-solid-state* (bez ciekłego elektrolitu) i wykorzystanie go do oznaczenia ołowiu w próbkach środowiskowych.

Następnym zadaniem było skonstruowanie elektrody odniesienia w technologii *all-solid-state*, oraz połączenie elektrody wskaźnikowej i odniesienia w tzw. platformę czujnikową wykonaną w technologii *all-solid-state*. Praca ta była głównie realizowana na dwóch zagranicznych stażach (Rysunek 2.) jakie odbyłem w Szwajcarii (6 miesięcy) i w Finlandii (10 miesięcy).



Rysunek 2. Schematyczne przedstawienie podziału badań

## II. Część teoretyczna

### II.1. Historia elektrod jonoselektywnych

Czujniki elektrochemiczne, membranowe elektrody jonoselektywne należą do grupy czujników, które obecnie są bardzo szybko rozwijane, a także szeroko stosowane. Wielkość sygnału tych czujników zależy liniowo (w pewnym przedziale) od logarytmu aktywności (stężenia) jonów. Atrakcyjność elektrod jonoselektywnych wynika z możliwości bezpośredniego i szybkiego pomiaru, a także samej prostoty pomiaru. Daje to możliwość oznaczania wielu różnych kationów i/lub anionów, zarówno organicznych jak i nieorganicznych, a także związków obojętnych i substancji gazowych.

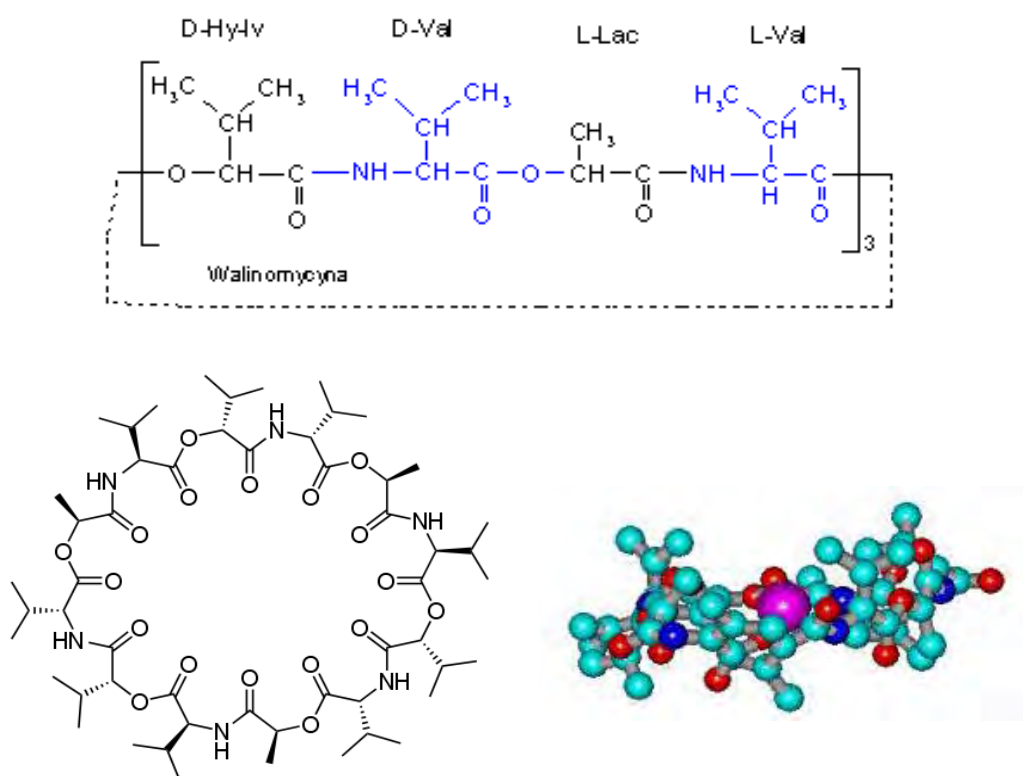
Pierwszą elektrodą jonoselektywną była elektroda przeznaczona do pomiarów pH (stężenia jonów wodorowych), skonstruowana w 1909 roku m.in. przez Polaka, profesora Klemensiewicza. Modyfikując skład membrany szklanej można uzyskać elektrody czułe na jony metali pierwszej grupy. Przykłady takich modyfikacji podane są w Tabeli 1. [18, 19]. Wadą elektrod szklanych jest kruchość szkła, z którego są wykonane, co ogranicza ich zastosowanie [20].

Tabela 1. Skład membran szklanych

Jon główny	Skład szkła	Współczynniki selektywności
Na <sup>+</sup>	11% Na <sub>2</sub> O, 18% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 71% SiO <sub>2</sub>	$K_{Na+/H+}=10^3$ ; $K_{Na+/Li+}=K_{Na+/K+}=10^{-3}$
Li <sup>+</sup>	15% Li <sub>2</sub> O, 25% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 60% SiO <sub>2</sub>	$K_{Li+/Na+}=0,3$ ; $K_{Li+/K+}=10^{-3}$
K <sup>+</sup>	27% Na <sub>2</sub> O, 5% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 68% SiO <sub>2</sub>	$K_{K+/Na+}=0,05$

Inną grupę elektrod jonoselektywnych stanowią elektrody, w których membranę stanowi trudno rozpuszczalna w wodzie sól w postaci monokryształu lub pastylki otrzymanej przez sprasowanie mieszaniny krystalicznych związków jonowych jako materiału aktywnego. Jednym z najlepszych przykładów tego typu elektrod jest elektroda fluorkowa, skonstruowana w 1966 roku [21]. Elektrody krystaliczne są z reguły wysoce selektywne, jednak problemem jest otrzymanie odpowiedniego materiału. Kolejnym etapem w rozwoju EJS było zaproponowanie elektrod z tzw. pseudociekłą membraną do oznaczania jonów K<sup>+</sup> i NH<sub>4</sub><sup>+</sup> w 1967 roku przez W. Simona i

Z. Stefanac [22]. W polimerowej membranie otrzymanej na bazie polichloroku winylu (PCW) i odpowiedniego zmiękczacza (plastyfikatora), jako substancje aktywne zastosowano naturalne makrocykliczne antybiotyki: walinomycynę lub eniatynę (Rysunek 3.). W tym samym czasie Ross zaproponował EJS o podobnej konstrukcji, ale jako substancję aktywną użył wymienniacz jonowy [23]. Obecnie opracowywane są EJS o analogicznej konstrukcji do oznaczania wielu innych kationów (przede wszystkim kationów metali ciężkich i przejściowych), a także anionów. Do opracowywania nowych EJS można zaliczyć również projektowanie i syntezę nowych związków makrocyklicznych, takich jak pochodne kaliksarenów czy eterów koronowych.



Rysunek 3. Struktura walinomycyny i jej kompleksu z kationem potasu

W Tabeli 2. przedstawiono inne ważne daty charakteryzujące postęp w pracach nad elektrodami jonoselektywnymi.

Tabela 2. Rys historyczny EJS.

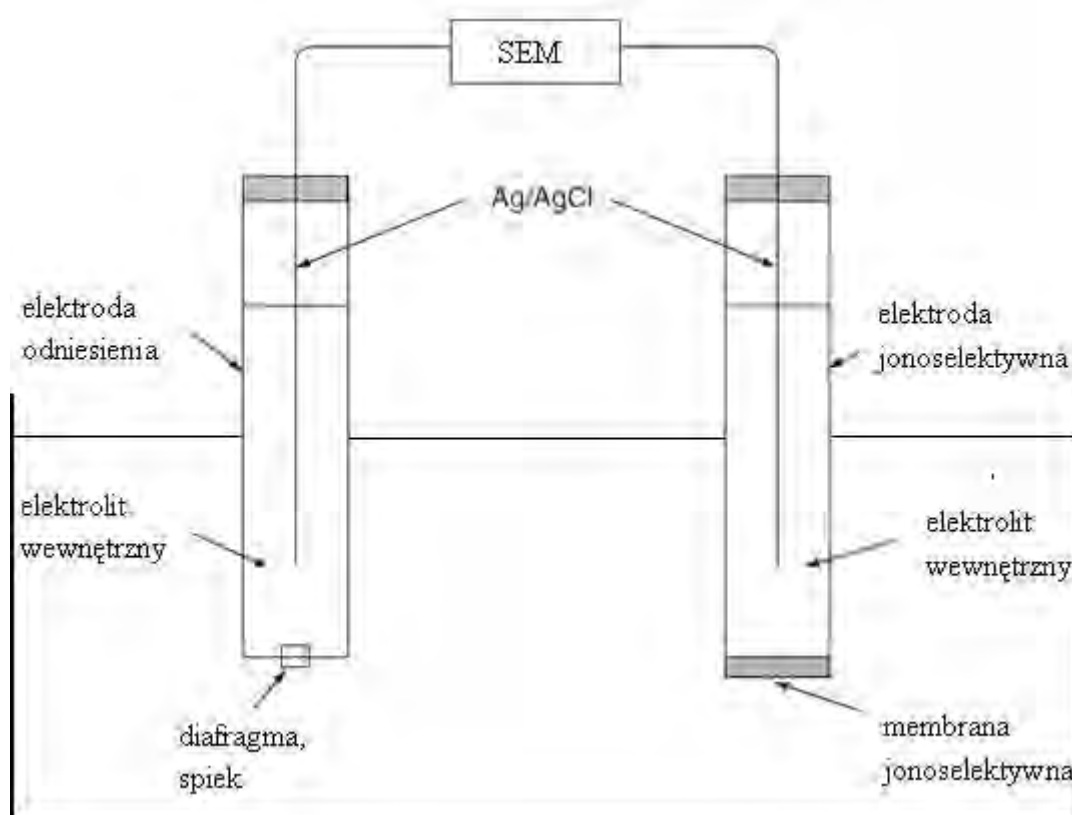
Rok	Przedmiot badań
1906	Cremer: zależność potencjału membrany szklanej od pH [24]
1909	Haber, Klemensiewicz: konstrukcja pierwszej elektrody szklanej [18]
1936	Beckman: pierwsze komercyjne pH – metry
1937	Nikolsky: równanie i teoria działania elektrody szklanej [18, 25]
1957	Eisenman: właściwości szklanej elektrody i równanie Nikolsky-Eisenman [26]
1958	Severomghaus, Bradley: elektroda gazowa [27]
1961	Pungor: EJS z heterogeniczną krystaliczną membraną [28]
1966	Frant, Ross: elektroda fluorkowa oparta o LaF <sub>3</sub> [21]
1967	Simon: EJS z pseudociekłą membraną [29]
1967	Ross: EJS z wymiennikiem jonowym jako substancja aktywną [23]
1969	Guibault, Montalvo: potencjometryczny bioczujnik [30]
1970	Bergveld: pierwszy tranzystor polowy czuły na jony [31]
1971	Elektrody typu CWE (coated wire electrode) [32]
1972	Metody potencjometryczne zastępują fotometrię płomieniową [33]
1975	Lundstrom: pierwszy tranzystor polowy czuły na substancje gazowe [34]
1982	Persaud, Dodd: elektroniczny nos [35]
1992	Toko: czujnik smaku, oparty o EJS [36]
1995	Vlasov, Legin, D'Amico, Di Natale: „elektroniczny język” [37]
1997	Sokalski: obniżenie granicy wykrywalności poniżej 10 <sup>-9</sup> mol/dm <sup>3</sup> [38-40]
2001	Lewenstam, Sokalski: model Nernst-Planck-Poisson [41-45]

Podział elektrod jonoselektywnych znajduje się w raporcie IUPAC z 1994 roku [46], który nie został uaktualniony w następnych raportach [47-51]. Wraz z rozwojem EJS, stosowaniem nowych konstrukcji i materiałów, w literaturze można spotkać odmienne podziały EJS. Można wyróżnić dwa trendy podziału EJS, pierwszy pod względem konstrukcji (klasyczne, sitodrukowane itd.), drugi pod względem zastosowanej membrany – materiału czulego (z membraną polimerową, szklaną itd.) [19, 20, 52].

## II.2. Potencjometryczny układ pomiarowy

Potencjometria polega na pomiarze siły elektromotorycznej SEM ogniwa (różnicy potencjałów) składającego się z elektrody wskaźnikowej i elektrody odniesienia w warunkach zero-prądowych [2]. Powinno się stosować potencjometr o

wysokim oporze wejściowym ( $10^{13} \Omega$  lub więcej), wtedy przepływ prądu w układzie pomiarowym jest rzędu picoamperów [53]. Odpowiedź elektrody wskaźnikowej powinna być szybka i selektywna w stosunku do aktywności analitu w próbce, a potencjał elektrody odniesienia powinien być stały podczas pomiaru. Pomiar potencjometryczny z reguły są proste, szybkie i stosunkowo tanie. Schemat typowego układu pomiarowego został przedstawiony na Rysunku 4.



Rysunek 4. Schemat potencjometrycznego układu pomiarowego

### II.3. Membrana jonoselektywna

Membrana jonoselektywna jest główną częścią elektrody jonoselektywnej. Typowa membrana składa się z rozpuszczalnika (plastyfikatora) niemieszającego się z

wodą o wysokiej lepkości, w którym rozpuszczone są inne składniki. Najważniejszym składnikiem membrany odpowiadającym za odwracalne wiązanie wybranego jonu jest lipofilowy czynnik kompleksujący, zwany jonoforem lub nośnikiem jonów. Jednakże inne składniki membrany (polimerowa matryca, plastyfikator, wymiennicz jonowy, inne dodatki) wpływają na proces kompleksowania, z tego względu skład membrany powinien być zoptymalizowany [2, 3, 54, 55]. Wysoka lipofilowość membrany jest decydującym czynnikiem wpływającym na czas życia elektrody, ponieważ w czasie użytkowania obserwuje się powolne wymywanie składników membrany do fazy wodnej [3, 54, 56]. Problem ten jest bardziej widoczny w pomiarach medycznych, serum krwi lub bezpośrednio we krwi, ponieważ składniki membrany są wymywane/ekstrahowane przez ten rodzaj próbki [55]. Aby temu zapobiec syntezuje się związki o większej lipofilowości lub tworzy się kowalencyjne wiązanie z polimerową matrycą membrany [57].

### **II.3.1. Polimerowa matryca membrany**

#### *a) Polichlorek winylu, PCW*

Od wielu lat typowy skład membrany jonoselektywnej używanej w EJS skład się z 66 % (w/w) plastyfikatora, 33 % (w/w) PCW, 1 % (w/w) jonoforu i małej ilości dodatku soli lipofilowej (wymieniacza jonowego) [55-57]. Wcześniej ciekła membrana była unieruchomiona (imobilizowana) w porowatym materiale takim jak filtr celulozowy, czy w spieku ceramicznym [22, 56, 57]. Plastyfikowany PCW, dzięki swojej budowie, oferuje optymalne własności mechaniczne, jednocześnie dzięki dużej ilości plastyfikatora zapewnia względnie dużą ruchliwość składników membrany (jonoforu, wymieniacza jonowego, kompleksu jonofor-jon) [57, 58]. Ruchliwość jonów w tego typu membranie jest około 1000 razy mniejsza niż w wodzie [56]. PCW przed długi czas był uważany za kompletnie inertny jako składnik membrany, jednak jak się później okazało, PCW zawiera jonowe zanieczyszczenia, które znacząco wpływają na odpowiedź EJS [59-62]. Dodatkowo PCW nieznacznie wpływa na stałą dielektryczną membrany jonoselektywnej [56, 57].

a) Polimetakrylany i poliakrylany

Jako alternatywa dla PCW zostały zaproponowane inne polimery, takie jak poliakrylany jako matryca polimerowa membrany jonoselektywnej. Pierwsze próby użycia plastyfikowanych pochodnym metakrylanu nie były udane [63, 64]. Homopolimer metakrylan metylu (MMA) ma niską stałą dielektryczną,  $\epsilon_r=3$  [65] i wysoką temperaturę zeszklenia  $T_g=378$  K [66, 67], dlatego aby otrzymać materiał (membranę) o wymaganych właściwościach, m.in.  $T_g <$  temperatury pokojowej [63], polimer ten wymaga dużej ilości plastyfikatora lub powinien być kopolimeryzowany. Obecnie membrany oparte o MMA są zazwyczaj kopolimeryzowane z innymi monomerami, takimi jak: decylometakrylan [67-74] ( $T_g=243$  K [67]), n-butyloakrylan [66, 75-81] ( $T_g=218$  K [66]), isodecyloakrylan [82, 83]. Materiał ten jest często nazywany samoplastyfikującą się membraną. Kontrolowanie ilości poszczególnych monomerów, ich zawartości w końcowym produkcie pozwala uzyskać materiał o wymaganych właściwościach [66, 76, 80]. Przeprowadzono również badania z sieciowanym poli(n-butyloakrylanem) [81, 84-88] i sieciowanym kopolimerem isodecyloakrylanu i akrylonitrylu [83, 89, 90]. Polimeryzacja monomerów może zostać zrealizowana dwiema drogami, za pomocą inicjatora temperaturowego [66-74, 76-79, 82, 83, 85], a membrana jest wycinana tak samo jak w przypadku membrany PCW lub za pomocą foto inicjatora [75, 76, 83-89, 91], co czyni tą metodę bardzo atrakcyjną dla mikroelektrod [76, 82, 83].

Jedną z największych wad membrany PCW jest wymywanie plastyfikatora i innych składników membrany, co powoduje skrócenie czasu życia czujnika [92]. Problem ten jest bardziej widoczny w systemach przepływowych [92], w szczególności w pomiarach *in vivo*, gdzie plastyfikator może wywołać miejscowy stan zapalny lub uczuleniowy [93]. Z tego względu membrany nie zawierające plastyfikatora (*plasticizer-free*), takie jak pochodne poliakrylanów, są uważane za bardziej biokompatybilne. Przy stosowaniu pochodnych poliakrylanów ułatwione jest również tworzenie wiązań kowalencyjnych z grupami funkcyjnymi [66, 69, 72, 76, 79, 82, 88], a materiał ten charakteryzuje się dobrymi właściwościami adhezyjnymi [67, 80, 83, 94, 95]. Dodatkowym parametrem przemawiającym za użyciem tego typu materiału jest niższa, o około 3 rzędy wielkości, ruchliwość jonów w nim [79], co pozwala na wytwarzanie EJS z niską granicą wykrywalności,

dzięki zmniejszeniu strumieniu jonów w membranie [73, 74, 81, 96]. Do tej pory skonstruowano EJS z membranami opartymi o pochodne poliakrylanów dla kilku rodzajów jonów:  $H^+$  [76, 78],  $Na^+$  [67, 76, 82-84, 89],  $K^+$  [66, 67, 74, 76, 77, 80, 81, 84, 87, 88],  $Li^+$  [67],  $Ag^+$  [74],  $Ca^{2+}$  [67, 69, 72-74, 76, 87, 88],  $Mg^{2+}$  [67],  $Pb^{2+}$  [74, 85, 90, 97],  $Cl^-$  [86],  $I^-$  [74]. Membrany z pochodnych poliakrylanów, oprócz swoich zalet, posiadają też wady: niektóre z nich są klejące, co utrudnia prace z nimi [72], niska ruchliwość jonów (co jest również zaletą) powoduje, że membrany tego typu posiadają wysoki opór [79, 81, 83, 85, 88], co wymaga długiego czasu kondycjonowania i wysokiej jakości potencjometrów [74, 85, 86].

#### a) *Guma silikonowa*

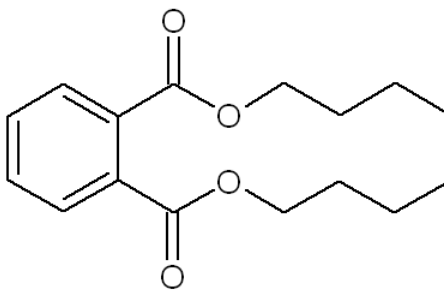
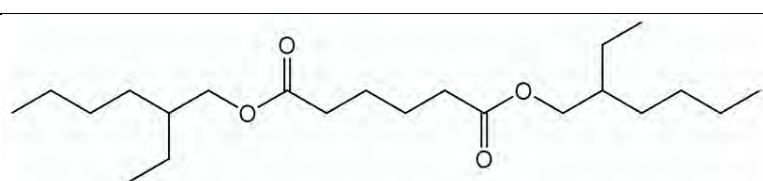
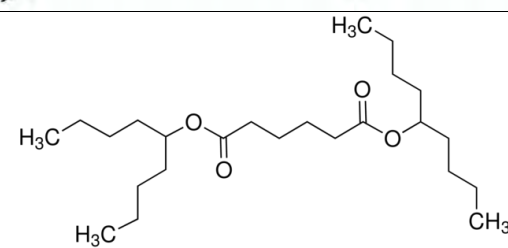
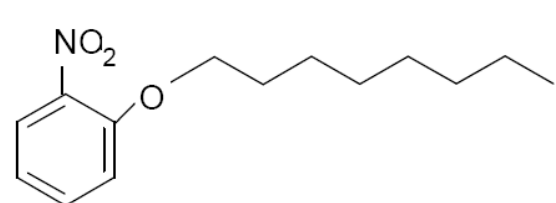
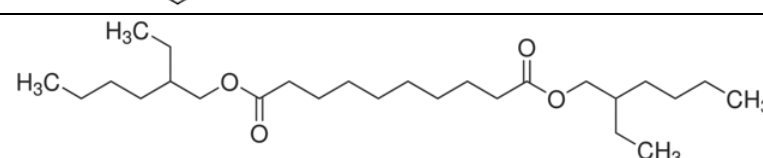
Guma silikonowa została użyta jako matryca membrany już w momencie pierwszego użycia lipofilowych ligandów jako nośników jonów w EJS [63, 98]. Posiada dobre właściwości adhezyjne do wielu materiałów, bardzo dobre właściwości mechaniczne. Mimo, że materiał ten został pierwszy raz użyty bardzo dawno, to ze względu na wady, takie jak: wysoki opór elektryczny i słabą rozpuszczalność innych składników membrany nie był stosowany powszechnie w EJS [99-104]. Obecnie, dzięki rozwojowi techniki, odpowiednie potencjometry o wysokim oporze wejściowym są dostępne [105], a dodatek plastyfikatora zwiększy rozpuszczalność składników membrany [101, 102]. Dodatkowo materiał ten charakteryzuje się większą biokompatybilnością niż membrany z PCW [100, 106-108]. Komercyjny materiał Dow Corning RTV 3140 [109] ze względu na dobre właściwości adhezyjne, kompatybilność z technologią wytwarzania elektrod sitodrukowanych, spowodował zainteresowanie tym materiałem [110]. RTV 3140 jest rozpuszczalny w THF i może być przygotowany w temperaturze pokojowej, uzyskując elastyczny materiał o wysokiej masie cząsteczkowej [101, 102, 111, 112]. RTV 3140 został wykorzystany do wytwarzania EJS opartych na gumie silikonowej w wersji z i bez plastyfikatora, selektywnych na takie jony jak:  $Na^+$  [101, 104, 110, 111, 113],  $K^+$  [110, 111, 113],  $Ca^{2+}$  [102, 110, 111, 113], czasami uzyskując lepsze parametry pracy elektrody niż z typową membraną PCW. Materiał ten ma niską stałą dielektryczną,  $\epsilon_r=2,5$ , a czujniki wykazywały wydłużony czas życia i lepszą odtwarzalność sygnału [101, 102, 111].



### II.3.2. Plastyfikator jako rozpuszczalnik składników membrany

Plastyfikator, który właściwie jest rozpuszczalnikiem składników membrany, jest nie mieszającym się z wodą rozpuszczalnikiem o wysokiej temperaturze wrzenia [56, 57]. Powinien zapewnić membranie temperaturę zeszklenia poniżej temperatury pokojowej, jest to właściwie podstawowy warunek umożliwiający prawidłową pracę membrany jonoselektywnej [56, 63]. Jako że plastyfikator stanowi 2/3 składu plastyfikowanej membrany PCW, ma znaczący wpływ na właściwości membrany [56, 58]. Plastyfikator powinien być wysoce lipofilowy, fizycznie kompatybilny z polimerem i zapewniać optymalne parametry matrycy dla selektywnego kompleksowania przez jonofor [55, 57]. Struktury najczęściej używanych plastyfikatorów przedstawiono w Tabeli 4. Ogólnie można przyjąć, że plastyfikator NPOE jest używany dla jonów dwuwartościowych, podczas gdy DOS dla jonów jednowartościowych. Jest to spowodowane przede wszystkim wyższą polarnością membrany PCW/NPOE i z tego powodu selektywność na jony dwuwartościowe jest lepsza. Stałe dielektryczne dla czystego NPOE i DOS wynoszą odpowiednio  $\epsilon_r=21$  i  $\epsilon_r=4,2$ , a dla membran PCW, zawierających 2/3 plastyfikatora, wynosi odpowiednio  $\epsilon_r=14$  i  $\epsilon_r=4,7$  [55-58, 114]. Jednakże użycie plastyfikatora powoduje zmniejszenie biokompatybilności membrany przez wymywanie się plastyfikatora [93], ekstrakcję substancji lipofilowych (które pogarszają selektywność [115]), problemy z adhezją i pogorszenie granicy wykrywalności przez wysoką ruchliwość jonów w membranie [116]. Plastyfikatory BBPA, DEHA i DOS mają podobne właściwości i często są używane zamiennie, jednak to DOS i NPOE są najczęściej używanymi plastyfikatorami.

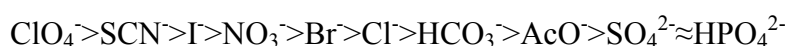
Tabela 4. Najczęściej używane plastyfikatory w membranie jonoselektywnej

Nazwa (skrót)	Wzór
Ftalan dibutyłu (DBP)	
Adypinian bis(2-etyloheksyłu) (DEHA)	
Adypinian bis(1-butyloptyly) (BBPA)	
Eter 2-nitrofenylo- oktylowy (o-NPOE lub NPOE)	
Sebacynian bis(2-etyloheksyłu) (DOS)	

### II.3.3. Jonofor

Jonofor jest odpowiedzialny za selektywną i odwracalną ekstrakcję jonu (analitu) do membrany. Jest to proces selektywnego kompleksowania, który prowadzi do separacji ładunku, kiedy jony są transportowane pomiędzy fazą wodną i fazą organiczną (membraną), co powoduje wzrost w mierzalnej zmianie potencjału na granicy faz woda/membrana [3, 55, 57]. Selektywność membrany, która zawiera tylko lipofilowy wymiennicz jonowy, nie posiadający właściwości jonoforowych, będzie

zależęć od równowagi podziału jonów między fazę wodną a organiczną, zgodnie z ich chemicznymi potencjałami. Selektowność ta jest zgodna z tak zwanym szeregiem Hofmeister'a [57, 117], która historycznie jest wiązana z lipofilowością jonów i jest bardziej znana dla anionów niż dla kationów [118]. Jednakże prawdziwa przyczyna takiego uszeregowania nie jest dokładnie wyjaśniona [119]. Typowa kolejność lipofilowości kationów i anionów zazwyczaj wygląda następująco [118]:

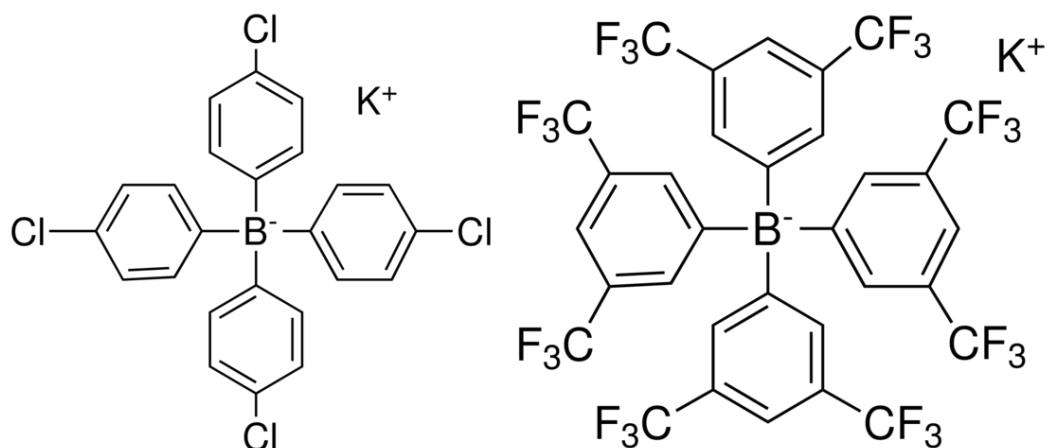


Selektowność zgodna z szeregiem Hofmeister'a może być nieznacznie zmieniona przez dobór plastyfikatora i polimerowej matrycy membrany, jednak to jonofor ma największy wpływ na selektowność. Jonofor powinien silnie wiązać (kompleksować) wybrany jon, a wszystkie inne słabo lub w ogóle. Z drugiej strony zbyt silne wiązanie (wysoka stała kompleksowania) może prowadzić do nieodwracalnej reakcji kompleksowania i w konsekwencji do koekstrakcji przeciwjonu i braku odpowiedzi EJS (tzw. *Donnan failure*). W ostateczności to zdolność wiązania jonów przez jonofor decyduje o szeregu selektowności EJS [57]. Obecnie jest dostępna duża liczba jonoforów dla więcej niż 60 analitów [120]. Można podzielić je na trzy grupy: wymiennicze jonowe, przenośniki z ładunkiem i obojętne nośniki [2, 3, 57, 121]. Istnieją jonofory, które pracują w tzw. trybie mieszanym, kiedy istnieje forma z ładunkiem i obojętne i obydwie formy wpływają na kompleksowanie i selektowność elektrody [121]. Selektowność typowych wymienniczy jonowych jest zgodna z szeregiem Hofmeistera (brak kompleksowania) [3, 121]. Są one głównie używane do elektrod anionoselektownych. Głównym powodem jest brak jonoforów, które mogłyby selektownie kompleksować aniony [57]. Najbardziej popularne jonofory na kationy są oparte o obojętne, spotykane w naturze nośniki jonów, wśród nich najbardziej znanym jest walinomycyna (Rysunek 3.). Walinomycyna jest selektowna na kationy potasu i jest najczęściej używana, np. w pomiarach klinicznych [3, 55]. Historycznie wiele komercyjnie dostępnych jonoforów jest związkami makrocyklicznymi pochodzenia naturalnego, takimi jak: walinomycyna ( $\text{K}^+$ ), nonaktyna ( $\text{NH}_4^+$ ) i moenzyna ( $\text{Na}^+$ ) lub syntetycznymi eterami koronowymi selektownymi na kationy metali alkalicznych

[120]. Obecnie dostępne są również inne syntetyczne jonofory, takie jak pochodne kaliks[4]arenu ( $\text{Na}^+$  [122, 123],  $\text{Ag}^+$  [124],  $\text{Pb}^{2+}$  [125],  $\text{Ca}^{2+}$  [126]).

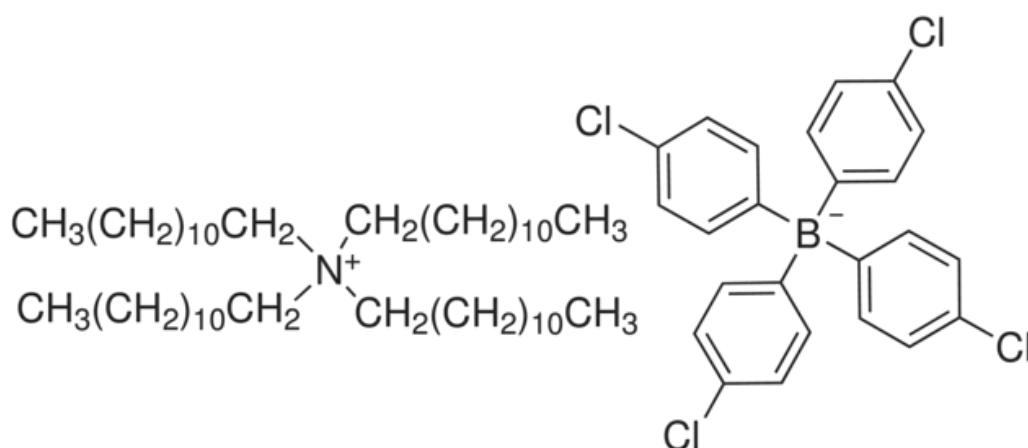
#### II.3.4. Lipofilowy dodatek wymiennicza jonowego

Aby EJS wykazywała odpowiedź zgodną z równaniem Nernsta (1), membrana jonoselektywna musi posiadać właściwości jonowymienne. Dla obojętnych jonoforów jest to realizowane przez dodatek lipofilowej soli o właściwościach wymiennicza jonowego o ładunku przeciwnym do jonu głównego, aby osiągnąć tzw. selektywną permeację (ang. permselectivity). Dodatek soli lipofilowej zapobiega koekstrakcji przeciwnonu z próbki i utrzymuje stałe stężenie jonu głównego w membranie [57, 127-129]. Dodatkowo lipofilowy dodatek wpływa na selektywność membrany, obniża opór elektryczny i obniża czas odpowiedzi elektrody [130]. Lipofilowy wymiennicz jonowy dysocjuje w membranie na lipofilowy jon (zazwyczaj duży jon organiczny) i hydrofilowy jon. Hydrofilowy jon jest wymieniany na jon główny podczas kondycjonowania [57]. Wymiennicz jonowy, używany w membranie, powinien być lipofilowy, aby podczas kontaktu z wodną próbką nie być wymywany z membrany, powinien być chemicznie stabilny (nie reagować z innymi składnikami membrany) i posiadać taką budowę, żeby ładunek jonu był sterycznie separowany (*shielded*), co zapobiega tworzeniu się par jonowych w membranie [131]. Jako dodatek anionowy (do membran kationoselektywnych) stosuje się zazwyczaj pochodne tetrafenyloboranów (najczęściej stosowane pokazano na Rysunku 5.), a jako dodatku kationowego (do membran anionoselektywnych) najczęściej stosuje się pochodne czwartorzędowych soli amoniowych [57, 127, 131]. Ponieważ stężenie wymiennicza jonowego wpływa na selektywność EJS, dlatego stężenie takiej soli powinno być niższe niż stężenie jonoforu [56]. Przez odpowiednią optymalizację stężenia soli lipofilowej i jonoforu można uzyskać szerszy zakres pomiarowy [132], jak i lepszą selektywność elektrody [133]. Optymalny stosunek stężenia soli lipofilowej do jonoforu zależy od ładunku jonu głównego i jonów przeszkadzających i stechiometrii tworzenia kompleksów z jonoforem [55, 57]. Wymiennicz jonowy w membranie jest istotnym jej składnikiem dla optymalnej pracy EJS, pomimo że membrana bez wymiennicza jonowego również może pracować, ale tylko ze względu na jonowe zanieczyszczenia [59, 61, 62, 134].



Rysunek. 5. Najczęściej stosowane wymiennicze jonowe jako dodatki do membrany jonoselektywnej, (lewy) tetrakis(4-chlorofenylo)boran potasu (sodu), (prawy) tetrakis[3,5-bis(trifluorometylo)fenylo]boran potasu (sodu)

Istnieje możliwość dodania lipofilowej soli do membrany bez właściwości wymiennicza jonowego w celu obniżenia oporu elektrycznego [135, 136], np. do mikroelektrod [137] lub do membran o niskiej polarności [102]. Taka inerta sól lipofilowa oznaczona symbolem ETH 500 została przedstawiona na Rysunku 6., dysocjuje ona w membranie na dwa jony lipofilowe, równe ilości kationów i anionów. Zazwyczaj sól ta nie zmienia selektywności [135-137], z wyjątkiem membran o bardzo niskiej polarności gdzie, zwiększenie siły jonowej w membranie powoduje polepszenie selektywności na kationy dwuwartościowe [102, 138].



Rysunek 6. Struktura soli lipofilowej nie posiadającej właściwości wymiennicza jonowego ETH 500, tetrakis(4chlorofenylo)boran tetradodecyloaminy

#### II.4. Charakterystyka i parametry charakteryzujące elektrody

Podstawowe parametry elektrody wynikają bezpośrednio z równań opisujących odpowiedź elektrody jonoselektywnej. Potencjał elektrody membranowej zmienia się wraz ze zmianą stężenia (aktywności) jonów w badanym roztworze, zależność tę można opisać równaniem Nernsta

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln(a_I) \quad (1)$$

Równanie to dotyczy warunków idealnych, tzn. roztworu zawierającego jeden rodzaj jonów ( $I$ ). W praktyce należy uwzględnić aktywność wszystkich jonów obecnych w badanej próbce. Półempiryczne równanie Nikolskiego-Eisenmana rozwiązuje ten problem:

$$E = E^0 + S \cdot \log \left( a_I + \sum K_{IJ}^{pot} \cdot a_J^{z_I/z_J} + L \right) \quad (2)$$

gdzie  $a_I$  i  $z_I$  to aktywność i ładunek mierzonego jonu,  $R$  to stała gazowa,  $T$  temperatura w skali Kelvina i  $F$  stała Faradaya,  $E^0$  zawiera wszystkie potencjały zależne od używanego układu pomiarowego, elektrody odniesienie itd. jako stałe,  $S$  to nachylenie (czułość) zgodne z równaniem Nernsta,  $K_{IJ}^{pot}$  potencjometryczny współczynnik selektywności,  $a_J$  aktywność jonu przeszkadzającego,  $L$  granica wykrywalności jonu głównego (często pomijana w zapisie tego równania, pierwotnie nie występowała [26]). Dla wielu zastosowań aktywność jonu można zastąpić stężeniem jonu, jednak w specyficznych przypadkach, np. pomiary w płynach fizjologicznych, nie można zastępować aktywności stężeniem jonu. Zależność pomiędzy aktywnością i stężeniem jest następująca:

$$a = c \cdot f \quad (3)$$

gdzie  $f$  jest parametrem zwanym współczynnikiem aktywności, metody szacowania tego parametru opisano w rozdziale II.10.

Potencjometryczny współczynnik selektywności  $K_{IJ}^{pot}$  jest jednym z najważniejszych parametrów elektrody. Opisujący on zdolność do wybiórczego reagowania na stężenie jonu głównego w obecności innych jonów w mieszaninie. Mała wartość liczbową takiego współczynnika oznacza wysoką selektywność, np.  $K_{IJ}^{pot} =$

0,001 oznacza, że jon główny ( $I$ ) przy tysiącrotnie mniejszej aktywności niż aktywność jonu przeszkadzającego ( $J$ ) wytworzy taki sam potencjał. W przypadku, gdy  $K_{IJ}^{pot} = 1$  to aktywność jonu ( $I$ ) i ( $J$ ) jednakowo wpływa na potencjał elektrody, oznacza to, że elektroda jest nioselektywna. Czasami może być to zaletą elektrody np., gdy współczynnik selektywności  $Mg^{2+}/Ca^{2+}$  wynosi 1, elektroda taka mierzy sumę tych kationów, czyli oznacza twardość wody (zakładając  $z_I=z_J$ ). W przypadku zastosowań praktycznych do obliczenia stężenia interesującego nas jonu, nie uwzględnia się współczynnika selektywności, a jedynie nakłada się pewne wymaganie, co do wartości tego współczynnika w zależności od warunków, w jakich taka elektroda musi pracować. Do oszacowania wymaganego współczynnika selektywności możemy wykorzystać poniższy wzór [139]:

$$K_{IJ(max)}^{pot} = \frac{a_{I(min)} \cdot x^{\frac{z_I}{z_J}}}{(a_{J(max)})^{z_J} \cdot 100} \quad (4)$$

gdzie  $a_{I(min)}$  to minimalne stężenie jonu głównego,  $a_{J(max)}$  maksymalne stężenie jonu przeszkadzającego,  $x$  dopuszczalny błąd w %. Według najnowszego raportu IUPAC rekomendowane są dwie metody wyznaczania współczynników selektywności [51]:

- 1) metoda o ustalonym stężeniu jonu przeszkadzającego (FIM – fixed interference method) polega na wyznaczeniu charakterystyki elektrody (kalibracji) dla jonu głównego  $I$  przy stałym, określonym stężeniu jonu przeszkadzającego  $J$ . Z wykresu zależności  $E=f(a_I)$  wyznacza się wartość  $a_I$  graficznie (jest to punkt przecięcia przedłużeń odcinków liniowych wykresu, wyznacza się analogicznie jak granicę wykrywalności) i oblicza wartość współczynnika wg wzoru:

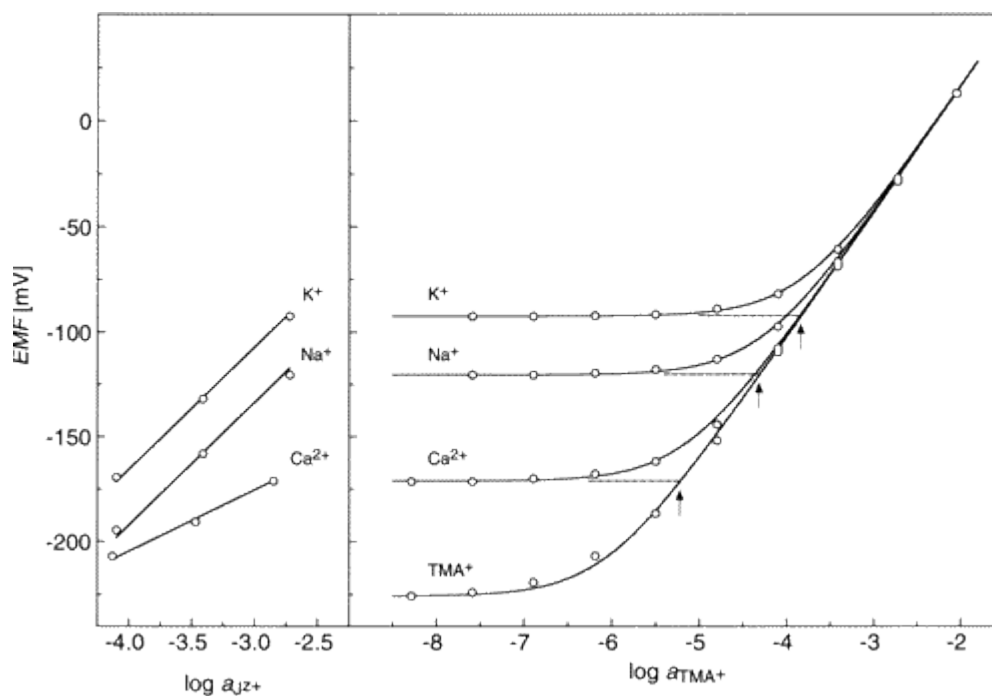
$$\log K_{IJ}^{pot} = \log \left( \frac{a_I}{a_J^{z_I/z_J}} \right) \quad (5)$$

Graficzna interpretacja metody FIM została przedstawiona na Rysunku 7.

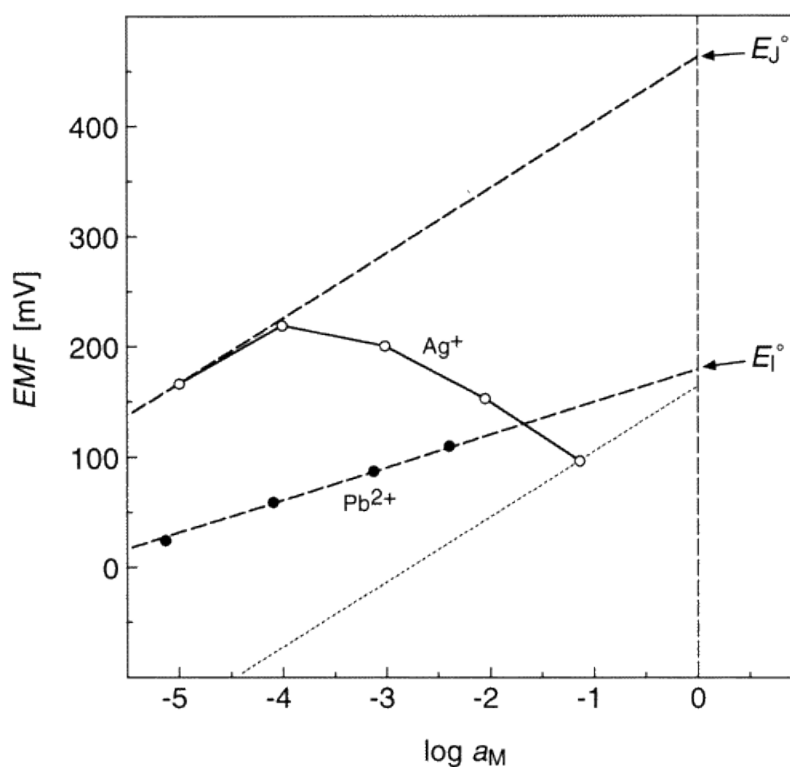
- 2) metoda oddzielnych roztworów (SSM – separate solution method), polega na oddzielnym wyznaczeniu charakterystyki elektrody (kalibracji) dla jonu głównego i przeszkadzającego i porównaniu wartości potencjałów odpowiadających tym samym stężeniom, wartość współczynnika obliczamy wg wzoru:

$$\log K_{IJ}^{pot} = \frac{(E_J - E_I)}{s_I} + \log(a_I) - \frac{z_I}{z_J} \log(a_J) = \frac{(E_J^0 - E_I^0)}{s_I} \quad (6)$$

Graficzna interpretacja metody FIM została przedstawiona na Rysunku 8.



Rysunek 7. Wyznaczenie współczynnika selektywności metodą FIM [140]

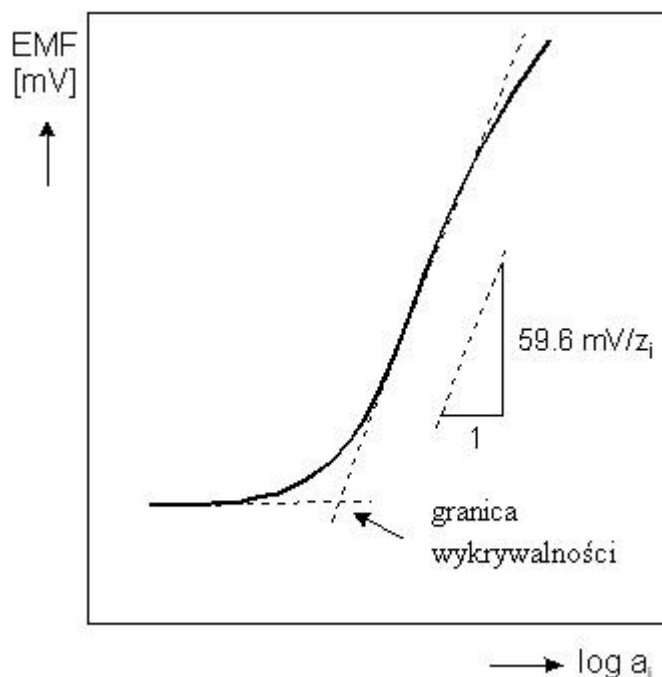


Rysunek 8. Wyznaczenie współczynnika selektywności metodą SSM [140]



Oprócz wyżej przedstawionych metod istnieje jeszcze kilka alternatywnych, jednak nie są one rekomendowane przez najnowszy raport IUPAC [51] i/lub nie są zgodne z równaniem Nikolskiego-Eisenmana (2). Więcej o potencjometrycznym współczynniku selektywności (prawidłowe procedury, problemy, interpretacje teoretyczne) napisano w rozdziale II.4.1.

Kolejnym ważnym parametrem jest granica wykrywalności, którą zgodnie z IUPAC [46] definiuje się jako punkt przecięcia przedłużeń odcinków liniowych wykresu (Rysunek 9.). Definicja ta różni się od granicy wykrywalności dla innych metod analitycznych, dla których jest ona z reguły zdefiniowana jako trzykrotność poziomu szumów [141-143]. Gdyby zastosować tę definicję do EJS prowadziłoby to do uzyskania bardzo niskiej granicy wykrywalności, rzędu  $10^{-16}$  mol/dm<sup>3</sup> lub niżej [3, 142, 144]. Alternatywna metoda wyznaczania DL została zaproponowana w [40, 51], gdzie granicę wykrywalności wyznaczał punkt, który odstawał od krzywej kalibracyjnej o  $S \cdot \log 2$ .



Rysunek 9. Wyznaczenie granicy wykrywalności w EJS

Dwa najważniejsze parametry EJS, współczynnik selektywności i granica wykrywalności, są ze sobą powiązane, a mianowicie dla warunków idealnych, gdzie o tzw. statycznej granicy wykrywalności decydują selektywność i aktywność jonu przeszkadzającego, możemy napisać [57, 127, 145]:

$$DL(stat.) = K_{IJ}^{pot} \cdot a_J^{z_I/z_J} \quad (7)$$

gdzie  $DL(stat.)$  tzw. statyczna granica wykrywalności,  $K_{IJ}^{pot}$  potencjometryczny współczynnik selektywności,  $a_J$  aktywność jonu przeszkadzającego,  $z_I$  i  $z_J$  ładunek jonu głównego i przeszkadzającego.

#### II.4.1. Potencjometryczny współczynnik selektywności

Jednym z najważniejszych parametrów elektrody jonoselektywnej jest jej selektywność, która scharakteryzowana jest za pomocą potencjometrycznego współczynnika selektywności [57]. Współczynnik selektywności jest uwzględniony w równaniu Nikolskiego-Eisenmana (2), które definiuje ten parametr. Podstawowe informacje o współczynniku selektywności zostały podane w punkcie II.4. Opisano tam dwie najczęściej stosowane metody wyznaczania współczynników selektywności, które są rekomendowane przez IUPAC [51]. Mimo prostoty tych metod przez wiele lat nastroczały one problemów eksperymentalnych wynikających z podstawowych założeń, a mianowicie zgodności z równaniem Nikolskiego-Eisenmana, które wymagało nachylenia nernstowskiego dla jonu głównego, jak i przeszkadzającego. [146]. Warunek ten często nie był spełniony [147]. W 1984 roku zaproponowano metodę MPM (*Match Potential Method*) niezależną od równania Nikolskiego-Eisenmana [148]. Jednym z problemów, który od początku był niemożliwy do rozwiązania, był brak takich samych jednostek dla współczynnika selektywności dla jonów przeszkadzających, gdy różniły się one ładunkiem. W takiej sytuacji nie można bezpośrednio porównywać wartości współczynników, a raczej porównywać wartości wyrażenia  $K_{IJ}^{pot} \cdot a_J^{z_I/z_J}$  [140]. Wynika to bezpośrednio z teoretycznego nachylenia charakterystyki elektrody, która jest zależna od ładunku jonu.

Selektywność elektrody była wyznaczana pomimo braku odpowiedzi nernstowskiej na jony przeszkadzające, a co za tym idzie, wbrew podstawowym założeniom metody. W praktyce oznaczało to, że potencjał elektrody na jon przeszkadzający nie był mierzony w zakresie charakterystyki nernstowskiej i/lub warunki eksperymentalne pomiaru nie pozwalały na osiągnięcie takiej odpowiedzi [140]. Jednym z powodów było często pomijanie granicy wykrywalności w równaniu 2 [149, 150].

Stosując metodę SSM i przepisując równanie (2) dla roztworu zawierającego tylko jon główny i dla roztworu zawierającego tylko jon przeszkadzający, otrzymujemy:

$$E_1 = E^0 + S_I \cdot \log(a_I + L) \quad (8)$$

$$E_2 = E^0 + S_I \cdot \log\left(K_{IJ}^{pot} \cdot a_J^{z_I/z_J} + L\right) \quad (9)$$

Używając metody SSM i pomijając granicę wykrywalności czyli, zakładając, że:

$$a_I \gg L$$

$$K_{IJ}^{pot} \cdot a_J^{z_I/z_J} \gg L$$

Otrzymamy:

$$\frac{a_I}{a_J^{z_I/z_J}} 10^{(E_2 - E_1)/S_I} = K_{IJ}^{pot} \quad (10)$$

Jest to równoważne, z równaniem (6) dla metody SSM, natomiast bez pomijania granicy wykrywalności otrzymujemy:

$$\frac{a_I}{a_J^{z_I/z_J}} 10^{(E_2 - E_1)/S_I} = K_{IJ}^{pot} + \frac{L}{a_J^{z_I/z_J}} \quad (11)$$

Równanie (11) różni się prawą stroną od równania (10), gdzie nie występuje człon związany z granicą wykrywalności. Wynika z tego, że wartości wyznaczone w metodzie SSM (również w metodzie FIM) nie są bezpośrednio potencjometrycznym współczynnikiem selektywności, a sumą współczynnika i członu zależnego od granicy wykrywalności. Z prostej analizy wynika, że jeżeli  $K_{IJ}^{pot}$  jest większy od  $L$ , to błąd w oszacowaniu współczynnika jest mały, w innym przypadku wartość wyznaczona jest zależna od dwóch parametrów elektrody.

Ważne jest zrozumienie istoty i fizycznej interpretacji potencjometrycznego współczynnika selektywności, który w przypadku elektrod krystalicznych jest powiązany ze stałymi rozpuszczalności składników membrany krystalicznej [149], a dla elektrod z membraną polimerową powiązany jest ze stałą podziału między fazą wodną a organiczną (membranę) i ze stałymi kompleksowania. Dla najprostszego przypadku kiedy jon główny i przeszkadzający są tego samego ładunku, jak również stechiometria kompleksu jest taka sama ( $z_I=z_J$  i  $n_I=n_J$ ), współczynnik selektywności można zapisać [57]:

$$K_{IJ}^{pot} = K_{IJ} \cdot \frac{\beta_{JL_nJ}}{\beta_{IL_nI}} \quad (12)$$

gdzie  $\beta$  stała kompleksowania,  $IL$  i  $JL$  odnoszą się to kompleksu jonu głównego i jonu przeszkadzającego,  $n$  stechiometrie kompleksu,  $K_{IJ}$  stała wymiany jonowej nieskompleksowanego jonu głównego i przeszkadzającego między membranę, a fazę wodną.

Do opisu współczynnika selektywności używa się tylko innych stałych, z tego względu sam potencjometryczny współczynnik selektywności jest również stały dla danego składu membrany. Fakt ten czasami jest źle rozumiany, prowadząc do stwierdzenia, że współczynnik selektywności jest zależny od warunków pomiarowych i może zostać poprawiony przez ich odpowiednią zmianę [151, 152]. Jak już wskazywano powyżej to, co jest mierzone, nie zawsze jest bezpośrednio współczynnikiem selektywności, a zależy to od odpowiednio dobranych warunków pomiarowych [39, 40, 45, 57, 127, 144, 146, 153-156].

#### II.4.1.1. Metoda oddzielnych roztworów, SSM

Współczynniki selektywności wyznaczone metodą SSM są zgodne z parametrami termodynamicznymi (stałą kompleksowania i stałą podziału), jeżeli wyznaczone charakterystyki na jon główny i jony przeszkadzające są nernstowskie [140].

Typową praktyką laboratoryjną związaną z EJS jest kondycjonowanie elektrod w stosunkowo wysokim stężeniu jonu głównego, a także obecność jonu głównego w

elektrolicie wewnętrznym, co jak zostało pokazane, uniemożliwia wyznaczenie rzeczywistych współczynników selektywności i niskich granic wykrywalności [38-40]. Jest to związane z nasyceniem się membrany jonem głównym i utraty czułości na inne jony. Przyczyną tego jest wypłukiwanie jonu głównego z membrany do próbki, co powoduje ustalenie się stężenia jonu głównego przy membranie na poziomie około  $10^{-6}$  mol/dm<sup>3</sup>. W momencie gdy współczynnik selektywności jest bardzo mały, elektroda nie jest czuła na jon przeszkadzający, a na jon główny wypływający z membrany, który jednocześnie decyduje o granicy wykrywalności i uniemożliwia prawidłowe wyznaczenia współczynnika [39, 40]. Zatem, aby wyznaczyć prawidłowo współczynnik selektywności należy, wyeliminować wypływanie jonu głównego z membrany i tym samym uzyskać czułość i odpowiedź nernstowską dla jonów przeszkadzających. Zaproponowano trzy procedury umożliwiające osiągnięcie odpowiedzi nernstowskich dla jonów przeszkadzających (wyeliminowanie wypływu jonu głównego z membrany). Pierwsza z nich związana była z elektrodami krystalicznymi gdzie o selektywności decyduje stała rozpuszczalności materiału membrany. W przypadku tych elektrod współczynniki selektywności nie były zgodne z przewidywaniami teoretycznymi, z tego względu zaproponowano metodę kompleksowania jonu głównego w roztworach wzorcowych jonów przeszkadzających, co miało na celu obniżenie aktywności jonu głównego przy membranie. Dzięki tej operacji uzyskano wartości współczynników selektywności bliskie wartościom teoretycznym [149]. Później tę samą procedurę zastosowano do elektrod z membraną PCW, wyznaczając współczynniki selektywności mniejsze, niż uzyskane do tej pory [150]. Niedogodnością tej metody jest brak selektywnych czynników kompleksujących tylko wybrany (główny) jon. Następną metodą jest używanie elektrod z membraną, która nie miała kontaktu z jonem głównym i wyznaczenie charakterystyk elektrod, zaczynając od jonu najmniej przeszkadzającego, a kończąc na jonie głównym. Zarówno roztwór kondycjonujący, jak i elektrolit wewnętrzny, nie może zawierać jonu głównego [157]. Trzecią metodą, która wydaje się najłatwiejsza, jest zastosowanie takiego elektrolitu wewnętrznego, aby gradient stężenia jonu głównego w membranie malał w stronę roztworu wewnętrznego, co eliminuje wpływ jonu głównego z membrany do próbki i jednocześnie utrzymywanie stężenia jonu głównego w elektrolicie wewnętrznym na stałym poziomie. Osiągnięto to dzięki zastosowaniu czynnika kompleksującego (najczęściej Na<sub>2</sub>EDTA) lub dodatku żywicy

jonowymiennej w przypadku braku odpowiedniego liganda (np. dla kationów  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) [38-40, 158]. Współczynniki selektywności, wyznaczone zgodnie z wyżej opisanymi metodami, często są nawet 6-8 rzędów wielkości lepsze, niż początkowo wyznaczone, a także współczynniki  $\log K_{IJ}^{pot} < -10$  nie są rzadkością. Aby wyznaczyć rzeczywiste współczynniki selektywności metodą SSM należy:

- wyznaczyć charakterystyki na jony przeszkadzające, jeżeli nachylenie jest nernstowskie należy wyznaczyć  $E_I^0$ , nachylenie znacząco niższe niż nernstowskie wskazuje na wyciekanie jonu głównego z membrany, jeżeli występuje nachylenie super-nernstowskie do wyznaczenia  $E_I^0$  należy uwzględniać tylko punkty leżące w zakresie nachylenia nernstowskiego (zazwyczaj wyższe stężenia)
- wyznaczyć charakterystykę na jon główny, jeżeli jest nernstowska, to wyznaczyć  $E_I^0$  (ekstrapolacja do  $a_I=1$ ), jeżeli nachylenie jest niższe niż nernstowskie lub odwrotne (ujemne w przypadku kationów), oznacza to koekstrakcje anionu do membrany, w takim przypadku do wyznaczenia  $E_I^0$  należy wybrać punkty leżące w zakresie niższych stężeń
- aby wyeliminować wyciekanie jonu głównego z membrany, należy wykorzystać jedną z następujących metod:
  - 1) zastosowanie czynnika kompleksującego jon główny w roztworach jonów przeszkadzających tak, aby ewentualne zanieczyszczenia jonem głównym zostały zamaskowane [149, 150], sposób ten jest ograniczony tylko do niektórych jonów, przede wszystkim dlatego, że trudno jest znaleźć wysoce selektywny czynnik kompleksujący
  - 2) wykonywanie charakterystyk na jony w kolejności wynikającej z selektywności, zaczynając od najmniej przeszkadzającego a kończąc na jonie głównym [157]; ważne jest, aby elektroda przed pomiarem nie miała kontaktu z jonem głównym, jak również jon główny nie znajdował się w roztworze elektrolitu wewnętrznego
  - 3) zastosowanie odpowiedniego roztworu elektrolitu wewnętrznego, zawierającego czynnik kompleksujący, np.  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  lub żywicy jonowymiennej, który buforuje stężenie jonu głównego w roztworze wewnętrznym, eliminując w ten sposób wypływanie jonu głównego do

próbki [38-40]; ważne jest, aby skład roztworu wewnętrznego nie zmieniał się w czasie pomiarów, co zapewnia czynnik kompleksujący, oczywiście metoda ta nie może być zastosowana do elektrod typu *all-solid-state*, gdzie nie ma elektrolitu wewnętrznego

Niezależnie, który z wymienionych sposobów zostanie zastosowany, warunkiem bezwzględnym jest uzyskanie odpowiedzi zgodnej z równaniem Nernsta dla wszystkich badanych jonów, w przeciwnym przypadku  $K_{IJ}^{pot}$  nie powinien być wyznaczany, lub powinna znaleźć się odpowiednia adnotacja. W przypadku, gdy nadal nie jest możliwe uzyskanie odpowiedzi nernstowskiej, dobrym sposobem na pokazanie selektywności jest umieszczenie uzyskanych charakterystyk na jednym wykresie, gdzie różnice w położeniu charakterystyk na poszczególne jony reprezentują względną selektywność. Należy również pamiętać, że stosowane sole zawierają zanieczyszczenia i są potencjalnym źródłem jonu głównego. W przypadku, gdy współczynnik selektywności jest bardzo mały, może się okazać, że odpowiedź elektrody jest związana z jonem głównym jako zanieczyszczeniem.

#### **II.4.1.2. Metoda o ustalonym stężeniu jonu przeszkadzającego, FIM**

W przeszłości metoda FIM była uznawana za lepszą ze względu na to, że lepiej naśladuje warunki rzeczywiste [12]. Podstawowym założeniem metody FIM, tak jak i metody SSM, jest nachylenie nernstowskie na jon przeszkadzający, co w większości przypadków nie było sprawdzone i w konsekwencji powodowało błędne wyznaczenia współczynnika selektywności [140]. W rzeczywistości metoda FIM polega na wyznaczeniu granicy wykrywalności w obecności jonu przeszkadzającego, dlatego (jak w przypadku metody SSM) należy wyeliminować wpływ jonu głównego z membrany, a stężenie jonu przeszkadzającego powinno zostać wybrane z zakresu, gdzie odpowiedź elektrody charakteryzuje się nachyleniem nernstowskim. Wskazówką, czy współczynnik selektywności został wyznaczony prawidłowo, może być porównanie granicy wykrywalności dla roztworów jonu głównego i dla roztworów zawierających jon przeszkadzający (metoda FIM). Granica wykrywalności w roztworze z jonem

przeszkadzającym powinna być co najmniej jeden rząd wielkości gorsza (Rysunek 7.), jeżeli jest inaczej współczynnik, selektywności nie powinien być wyznaczany [140]. W przypadku bardzo małych wartości  $K_{IJ}^{pot}$  (bardzo dobrej selektywności) może okazać się niemożliwe zastosowanie metody FIM ponieważ należałoby użyć bardzo wysokiego stężenia jonu przeszkadzającego, co w konsekwencji uniemożliwia wyznaczenia rzeczywistych współczynników selektywności [159].

#### II.4.2. Metody obniżenia granicy wykrywalności

Wyznaczenie granicy wykrywalności zostało już pokrótce omówione w punkcie II.4., a związek pomiędzy granicą wykrywalności i współczynnikiem wykrywalności opisany równaniem (7). Historycznie, typowa granica wykrywalności dla EJS była zazwyczaj oceniana na ca.  $10^{-6}$  mol/dm<sup>3</sup> [57]. Przyczyną takiego stanu rzeczy był ten sam efekt, który nie pozwalał na wyznaczenie rzeczywistych współczynników selektywności, w tym miejscu efekt ten zostanie opisany dokładniej.

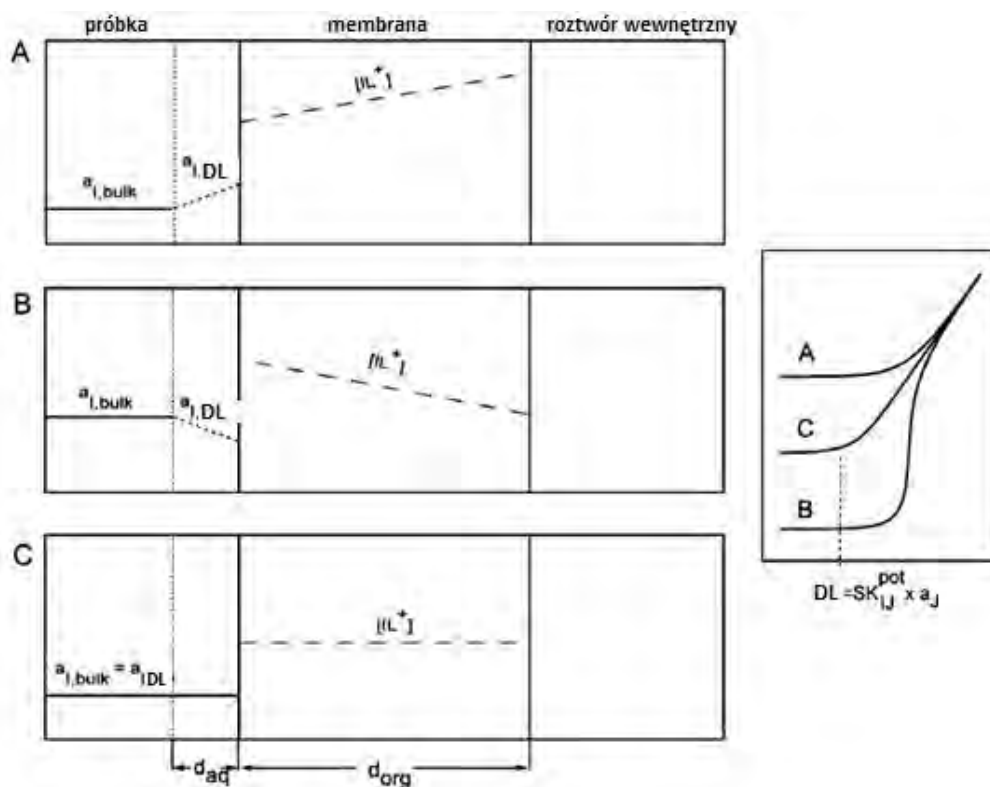
W klasycznej EJS, która zwyczajowo w elektrolicie wewnętrznym zawiera stosunkowo wysokie stężenie jonu głównego, a także była kondycjonowana w roztworze tego jonu występuje tzw. zero-prądowy strumień (ang. *zero-current flux*) jonu głównego z membrany w stronę próbki, co powoduje utrzymywanie się stężenia jonu głównego przy membranie (w warstwie przymembranowej przez membranę) na poziomie  $10^{-6}$  mol/dm<sup>3</sup> [38, 160]. To powoduje brak zmiany potencjału elektrody, a w konsekwencji oznacza granicę wykrywalności, pomimo rozcieńczenia próbki poniżej wartości  $10^{-6}$  mol/dm<sup>3</sup>. Przyczyną tego jest gradient stężenia jonu głównego w membranie, który występuje za każdym razem, gdy skład elektrolitu wewnętrznego i próbki nie są takie same. Jeżeli stężenie jonu głównego jest większe w elektrolicie wewnętrznym, wywołuje to strumień jonu głównego w stronę próbki i determinuje granicę wykrywalności, jeżeli odwrotnie, to strumień jonu głównego skierowany jest w stronę roztworu wewnętrznego. Strumień skierowany do wnętrza może powodować tak szybkie „zasysanie” jonu głównego z warstwy przy membranie, że obniża jego stężenie, co prowadzi do powstawania tzw. nachylenia super-nernstowskiego [39, 40]. Schematycznie efekt ten został przedstawiony na Rysunku 10. Zakładając ustalenie się



lokalnej równowagi pomiędzy membraną a roztworem można zmianę stężenia opisać następującym równaniem (13) [40]:

$$c_i = c_{roz} + \frac{D_{mem} \cdot d_{aq}}{D_{aq} \cdot d_{mem}} \cdot ([IL]' - [IL]) = c_{roz} + q \cdot ([IL]' - [IL]) \quad (13)$$

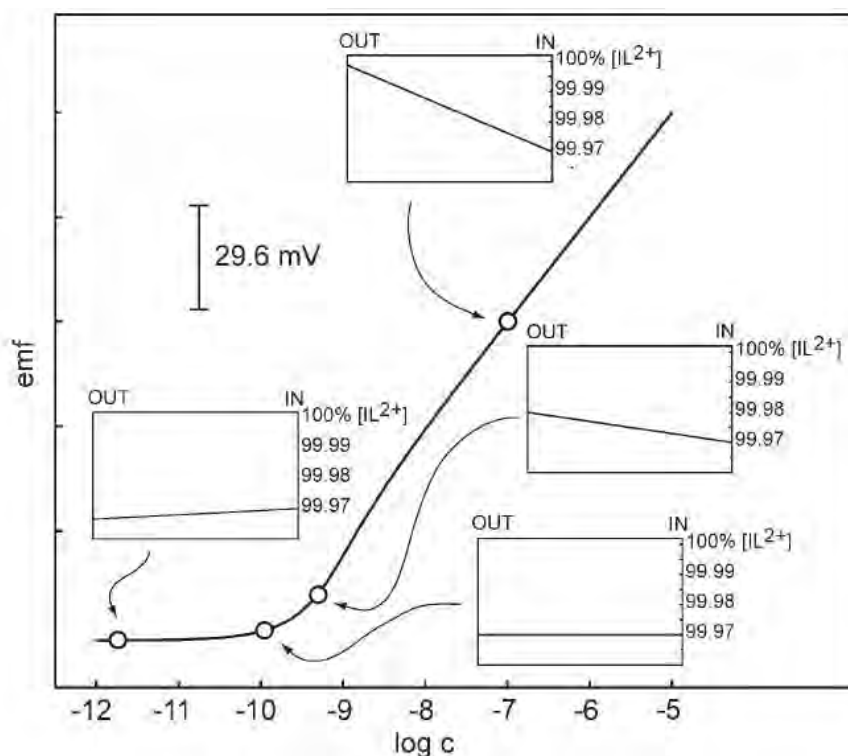
gdzie  $D$  współczynnik dyfuzji,  $d$  grubość fazy dyfuzyjnej,  $mem$  i  $aq$  odnosi się odpowiednio do membrany i warstwy wodnej (próbki),  $c_i$  stężenie jonu głównego przy membranie,  $c_{roz}$  stężenie jonu głównego w roztworze,  $[IL]$  i  $[IL]'$  odnosi się do stężenia kompleksu jonu głównego w membranie po stronie próbki i elektrolitu wewnętrznego.



Rysunek 10. Strumień jonu głównego skierowany A: w stronę próbki powodujący podwyższenie jego stężenia i granicy wykrywalności, B: w stronę elektrolitu wewnętrznego, powodujący obniżenia stężenia i powstanie nachylenia super-nernstowskiego, C: przypadek idealny, gdy strumień jonu głównego nie występuje, co pozwala osiągnąć niską granicę wykrywalności, [146]

Jak już wspomniano, przyczyną stosunkowo wysokiej granicy wykrywalności EJS jest strumień jonu głównego przechodzącego przez membranę do próbki. Zjawisko to zostało później udowodnione doświadczalnie przez oznaczenia zmiany stężenia jonu głównego przy membranie [161]. Aby wyeliminować ten efekt, próbowano prostego rozcieńczenia roztworu wewnętrznego, które jednak nie prowadziło do znaczącej poprawy granicy wykrywalności [160]. Przyczyną jest wymiana części jonu głównego na jon przeszkadzający w membranie po stronie próbki. Efekt ten prowadzi do osiągnięcia granicy wykrywalności, zgodnie z tradycyjną definicją [12, 57, 140], gdy 50% jonu głównego zostanie wymienione na jon przeszkadzający [138]. Tak zdefiniowana granica wykrywalności nosi nazwę „statycznej granicy wykrywalności” [162] i nie zależy ona od strumienia jonów (równanie (7)).

W rzeczywistości wystarczy nieznaczna wymiana jonu głównego na jon przeszkadzający ( $\ll 1\%$ ), która prowadzi do powstania strumienia jonów, aby osiągnąć granice wykrywalności nazywaną „dynamiczną granicą wykrywalności”, która jest z reguły osiągana dla wyższego stężenia, niż statyczna [162] (Rysunek 11).



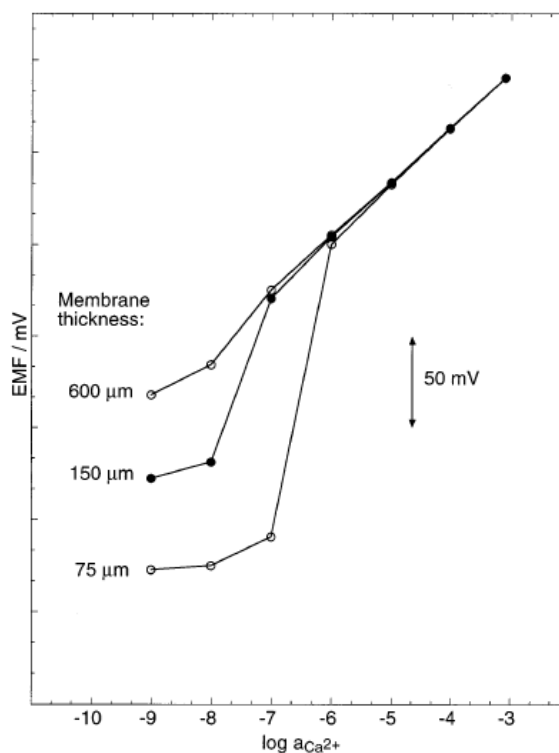
Rysunek 11. Schematyczne przedstawienie odpowiedzi EJS, elektrolit wewnętrzny tak dobrany, aby małą część jonu głównego była wymieniona na jon przeszkadzający po stronie wewnętrznej, gradient stężenia w stronę roztworu wewnętrznego nie ma dużego wpływu na potencjał elektrody tak długo jak stężenie jest wystarczająco wysokie, przy

stężeniu  $10^{-9,3}$  mol/dm<sup>3</sup> obserwujemy się wymianę części jonu głównego na jon przeszkadzający, dalsze rozcieńczanie próbki powoduje dalszą wymianę jonu głównego na jon przeszkadzający, zmianę kierunku gradientu stężeń i w konsekwencji osiągnięcie granicy wykrywalności

Początkowo w celu obniżenia granicy wykrywalności, stosowano czynniki kompleksujące, takie jak Na<sub>2</sub>EDTA w elektrolicie wewnętrznym, co pozwoliło na osiągnięcie bardzo niskich granic selektywności, dochodzących nawet do  $10^{-12}$  mol/dm<sup>3</sup> [38, 163-165]. Zwrócić uwagę należy, że samo zastosowanie czynnika kompleksującego bez odpowiednio wysokiego stężenia jonu przeszkadzającego (w celu wymuszenia wymiany części jonu głównego na przeszkadzający po stronie wewnętrznej), niekoniecznie musi skutkować osiągnięciem niskiej granicy wykrywalności [166]. Znając współczynniki selektywności, można obliczyć, jaka część jonu głównego zostanie wymieniona na jon przeszkadzający [167-170]. Ponieważ nie dla wszystkich jonów jest dostępny odpowiedni czynnik kompleksujący (np. dla kationów metali pierwszej grupy), zaproponowano zastosowanie żywicy jonowymiennej w celu utrzymania stałego niskiego stężenia jonu głównego w roztworze wewnętrznym [158, 171, 172]. Niekonieczne jest stosowanie czynnika utrzymującego niskie stężenie jonu głównego [173, 174], ale wtedy wymagane jest stosowanie stosunkowo wysokiego stężenia jonu głównego, około  $10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup> w celu utrzymania stałego stężenia w dłuższym okresie czasu [175]. Membrany, z którymi udało się uzyskać niskie granice wykrywalności są z reguły wysoce selektywne, dlatego też, aby uzyskać częściową wymianę jonu głównego na jon przeszkadzający, wymaga się stosowania wysokich stężeń jonu przeszkadzającego. Stosowanie Na<sub>2</sub>EDTA przyczynia się do niestabilności potencjału w dłuższym okresie czasu najprawdopodobniej przez ekstrakcję Na<sub>2</sub>EDTA do membrany [168]. Inny problem występuje z żywicami jonowymiennymi, ponieważ ich właściwości, po dłuższym okresie czasu zmieniają się, wpływając na zmianę składu elektrolitu wewnętrznego. Aby pokonać te problemy, zaproponowano stosowanie silnie przeszkadzającego jonu w elektrolicie wewnętrznym, a mianowicie organiczną sól chlorek tetraetyloamoniowy [96].

Inną strategią obniżania granicy wykrywalności jest modyfikacja membrany. Zgodnie z równaniem (13) różnice w stężeniu między roztworem a warstwą przylegającą do membrany można zmniejszyć przez zwiększenie grubości membrany.

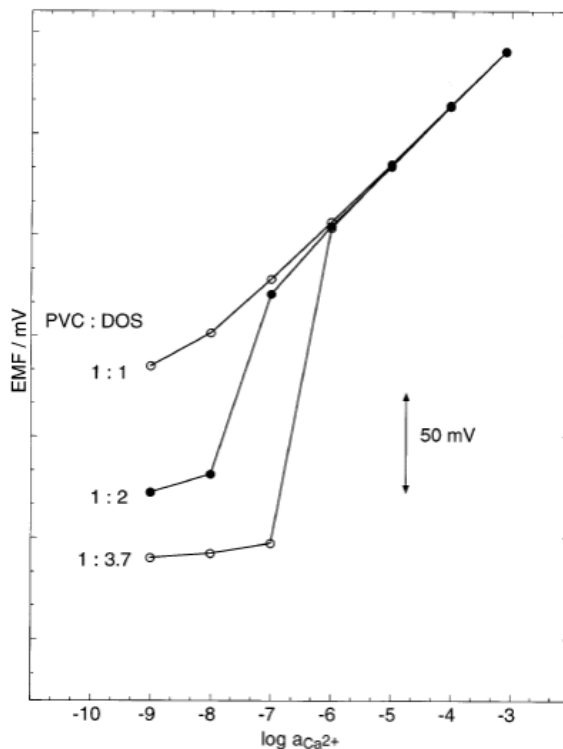
Obecnie typowa grubość stosowanych membran to 100-200  $\mu\text{m}$ . Na Rysunku 12. przedstawiono odpowiedź EJS dla typowego składu membrany, ale dla różnej jej grubości [176]. Zwiększanie grubości powoduje zmniejszenie się nachylenia super-nernstowskiego i w konsekwencji osiągnięcie niskiej granicy wykrywalności. Możliwe jest przygotowanie membrany o jeszcze większej grubości, stosując kapilarę [176], z drugiej jednak strony stosowanie grubszej membrany wydłuża czas odpowiedzi i zwiększa jej opór elektryczny. Podobny efekt można osiągnąć, zmieniając stosunek ilości PCW i plastyfikatora, który w typowej membranie wynosi 1:2. Zwiększając ilość PCW zmniejszamy współczynnik dyfuzji w membranie w równaniu 13. (Rysunek 13.) [177].



Rysunek 12. Zależność odpowiedzi EJS i granicy wykrywalności od grubości membrany, [177]

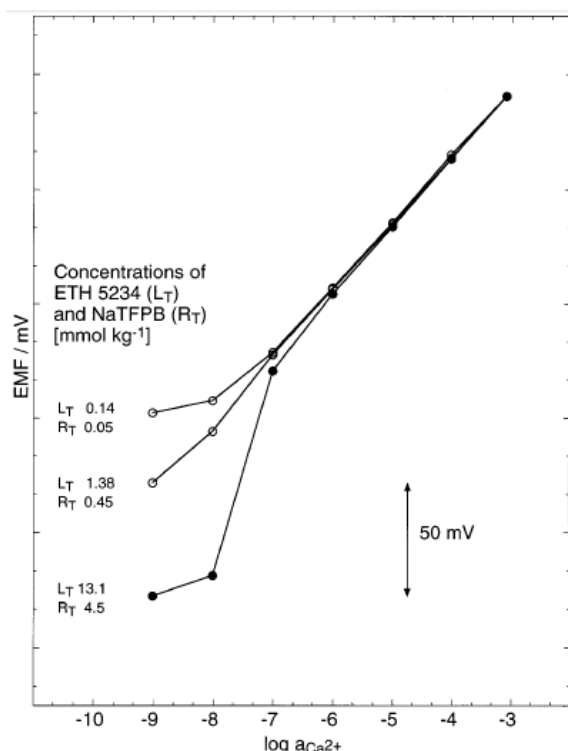
Bardzo łatwym podejściem jest wykorzystanie intensywnego mieszania, które powoduje zmniejszenie fazy dyfuzyjnej przy membranie (równanie 13.), przy jednoczesnym przyspieszeniu dyfuzji [163, 177]. Kolejno zmniejszając stężenie wymiennicza jonowego w membranie, zmniejszamy całkowity strumień jonów w membranie, który odpowiada za granicę wykrywalności i nachylenie super-

nernstowskie [177]. W ten sposób również można pozbyć się nachylenia super-nernstowskiego lub przesunąć je do niższych stężeń (Rysunek 14.)



Rysunek 13. Odpowiedź EJS i granicy wykrywalności w zależności od ilości PCW w membranie [177]

Kolejnym podejściem jest zmniejszenie ruchliwości jonów w membranie przez kowalencyjne wiązanie jonoforu i/lub wymiennicza jonowego do matrycy membrany (polimeru) [72, 75, 82, 99, 178-181]. Metoda ta jest raczej pracochłonna, nie zawsze skuteczna ze względu na brak możliwości utworzenia odpowiednich wiązań i zazwyczaj wiąże się z utratą selektywności [72, 82, 180-182]. Innym podejściem jest zastosowanie innej matrycy polimerowej, takiej jak pochodne poliakrylanów. Współczynnik dyfuzji w tych membranach jest znacznie mniejszy, co wiąże się z ograniczeniem strumienia jonów i obniżeniem granicy selektywności [66, 67, 76, 79, 81, 83, 84].



Rysunek 14. Odpowiedź EJS i granicy wykrywalności w zależności od ilości wymiennicza jonowego w membranie ( $R_T$ ), [177]

Całkowicie inne podejście zostało zaprezentowane przez przyłożenie zewnętrznego prądu w celu skompensowania strumienia jonów w próbce [183-191]. Metoda ta została z sukcesem zastosowana, jednak przez jakiś czas uważano ją tylko za ciekawostkę naukową [96], ponieważ prąd, jaki należy przepuścić przez elektrodę, jest zależny od stężenia jonu głównego w próbce, które z założenia jest nieznanne. Pomimo początkowej krytyki, udało się opracować stosunkowo prostą metodę oznaczania analitu w nieznannej próbce [190, 191]. Metoda ta działa w przypadku każdego rodzaju elektrody, tzn. z membraną krystaliczną, polimerową, zarówno EJS z elektrolitem wewnętrznym, jak i typu *all-solid-state*.

Idealnym rozwiązaniem wydaje się być zastosowanie elektrod bez elektrolitu zewnętrznego, tzw. *all-solid-state*. W układzie takim nie występuje elektrolit wewnętrzny, a więc i problem strumienia jonów z i do wnętrza powinien być rozwiązany. Niestety w rzeczywistym układzie jon główny zazwyczaj występuje w membranie w stosunkowo wysokim stężeniu, co powoduje efekt analogiczny do typowych EJS lub czas potrzebny do osiągnięcia całkowitej równowagi jest zbyt długi

[96]. Elektrody o konstrukcji bez elektrolitu wewnętrznego szerzej opisano w rozdziale II.6.

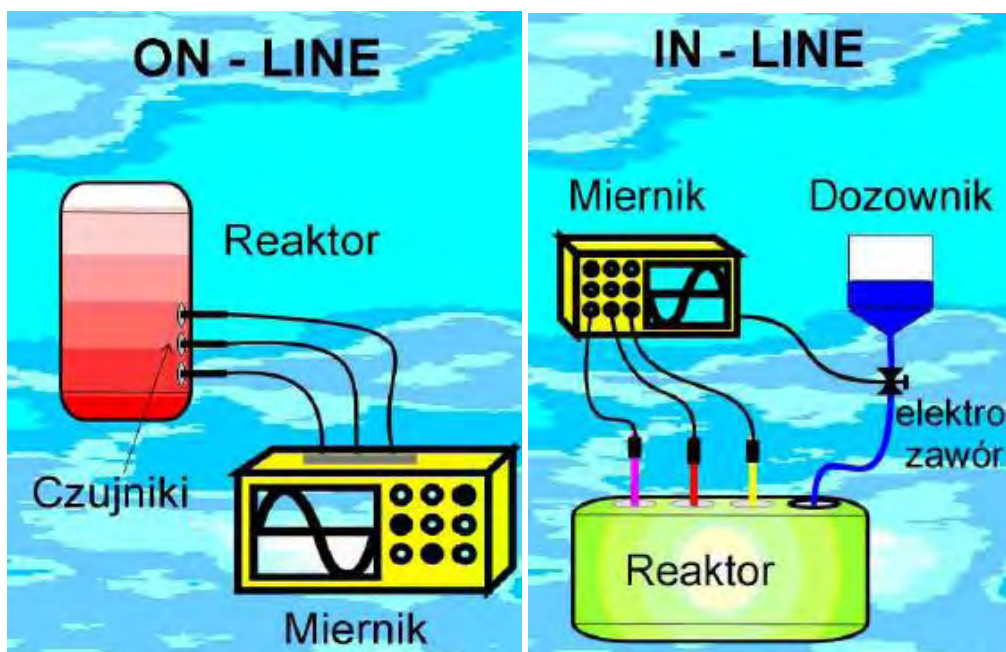
## II.5. Zastosowanie elektrod jonoselektywnych

Membranowe elektrody jonoselektywne ze względu na swoje zalety znalazły zastosowanie w wielu dziedzinach nauki i życia codziennego. Wydaje się, że najważniejszym zastosowaniem EJS jest ich wykorzystanie w medycynie do oznaczania elektrolitów we krwi, serum, płazmie, moczu itd. [146]. W pomiarach medycznych oznacza się zawartość takich elektrolitów jak  $K^+$ ,  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Cl^-$  i pH. Zawartość kationów sodu, potasu i anionów chlorkowych jest właściwie w całości w postaci zdysocjowanej (zjonizowanej). Zawartość zjonizowanej części kationów magnezu i wapnia stanowi odpowiednio 70% i 50% całkowitej zawartości w płazmie [55, 146, 192-194]. Badanie aktywności wybranych elektrolitów jest pomiarem obecnie rutynowym, ale EJS dają możliwość wykonywanie oznaczeń wprost na sali operacyjnej, gdzie nie ma czasu na pobieranie krwi. Taki monitoring ułatwia skuteczność reanimacji i ułatwia rozpoznanie choroby [195]. Badając aktywność potasu, wapnia i litu u pacjentów zagrożonych zawałem serca, stwierdzono, że na około 20 min. przed pojawieniem się symptomów zawału aktywność potasu we krwi znacznie spada. Umożliwia to wczesne wykrycie zagrożenia, przygotowanie planu działania i podjęcie środków zapobiegawczych [152].

Jednym z najczęstszych pomiarów z wykorzystaniem EJS jest pomiar pH. Stosuje się go właściwie w każdej dziedzinie, w której wykorzystuje się roztwory wodne, od tak zaawansowanych instalacji przemysłowych, jak elektrownie atomowe, przez ochronę zdrowia, ochronę środowiska (kwaśne deszcze, pH wody pitnej), do prostych zastosowań domowych takich jak hodowla rybek akwariowych [3, 55, 152, 195, 196]. Umożliwiają to podręczne przenośne pH-metry, które umożliwiają szybki, łatwy i niezawodny pomiar pH bez posiadania rozległej wiedzy i skomplikowanych umiejętności technicznych [52, 197]. W literaturze można również znaleźć wiele innych zastosowań EJS w przemyśle, stosuje się je przede wszystkim wszędzie tam, gdzie wymagana jest szybka odpowiedź (pomiar), najlepiej w systemie ciągłym, ale

także tam, gdzie wymagane jest uprzednie przygotowanie próbki (np. oznaczanie zawartości jonów w glebie) [198-202].

Obecnie wiele uwagi poświęca się na ogólnie pojętej dziedzinie ochrony środowiska. Z tego punktu widzenia EJS stają się atrakcyjnym narzędziem analitycznym, głównie ze względu na koszt, szybkość pomiaru, a może przede wszystkim potencjalnie łatwe zintegrowanie czujnika w system *IN-LINIE* lub *ON-LINIE* (Rysunek 15.) [203].



Rysunek 15. Schemat pracy układu *IN-LINIE* i *ON-LINIE* [203]

Ze względu na to, że dostępne są selektywne jonofory na takie jony jak  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , stosunkowo łatwo jest zbudować system pomiarowy do ich oznaczania, w szczególności, że ich stężenie w wodach powierzchniowych (rzeki, jeziora) jest stosunkowo wysokie [83, 204, 205]. W przypadku oznaczania kationów metali ciężkich i przejściowych, poziom ich stężenia jest zazwyczaj dużo niższy niż znany poziom elektrolitów w żywych organizmach, co wymaga od czujnika niskiej granicy wykrywalności. Czujniki takie są w trakcie opracowywania, a obecnie głównym problemem nie jest osiągnięcie niskiej granicy wykrywalności, a tzw. odtwarzalność czujnik-czujnik i utrzymanie niskiej granicy wykrywalności przez dłuższy czas [206]. Pomimo tych problemów EJS znalazły zastosowanie do oznaczania metali ciężkich w wodach naturalnych, jak i próbkach biologicznych nawet dla niskich poziomów ich



stężenia [207]. Najwięcej badań zostało przeprowadzonych z elektrodami selektywnymi na kation miedzi(II), jest to związane z dostępem do krystalicznej elektrody miedziowej charakteryzującej się bardzo dobrymi parametrami (selektywności, granicą wykrywalności) [208-211], ale także przeprowadzono oznaczanie innych jonów, takich jak:  $Pb^{2+}$  [145, 212, 213],  $Fe^{3+}$  [214, 215],  $Cd^{2+}$  [216-218],  $Hg^{2+}$  [219, 220],  $F^-$  [221-224],  $CN^-$  [225-227] i innych [228-233]. Wiele razy wskazywano, że toksyczność kationów metali jest raczej związana ze stężeniem formy w pełni zdysocjowanej (wolnej, nieskompleksowanej), dlatego EJS jest użytecznym narzędziem w badaniach toksyczności kationów metali [234-240].

## II.6. Elektrody typu *all-solid-state*

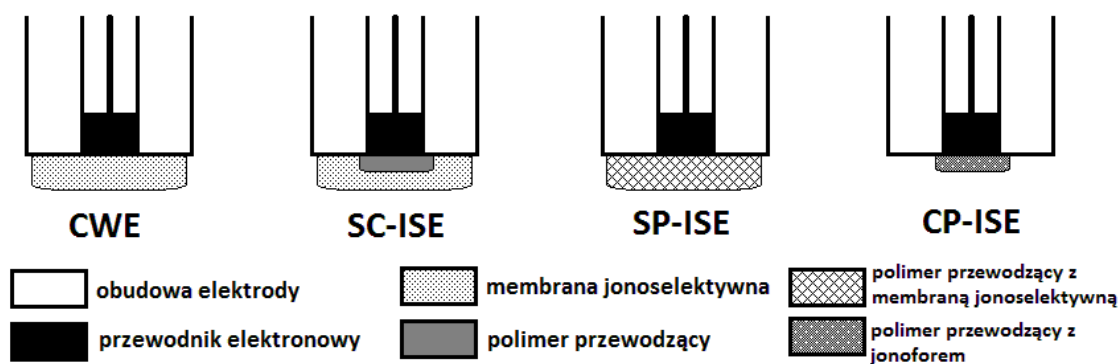
W elektrodzie jonoselektywnej o konwencjonalnej konstrukcji membrana jonoselektywna znajduje się pomiędzy elektrolitem wewnętrznym a roztworem próbki (Rysunek 4.). Taki układ zapewnia zdefiniowaną ścieżkę przewodzenia dzięki stabilnemu układowi redoks (drucik  $Ag/AgCl$ ) ze stabilnym i odtwarzalnym potencjałem. W EJS typu *all-solid-state* drucik  $Ag/AgCl$  i elektrolit wewnętrzny są zamienione przez stały materiał, który powinien zapewnić te same funkcje. EJS wykonana w tej technologii jest zazwyczaj kojarzona z takimi zaletami jak: brak potrzeby uzupełniania elektrolitu wewnętrznego, możliwość pracy w różnym położeniu, niska cena jednostkowa, łatwa miniaturyzacja, (właściwie jest to cecha wymagana, aby możliwa była miniaturyzacja [11, 241-243]). Co więcej wyeliminowanie roztworu wewnętrznego powinno ułatwić obniżenia granicy wykrywalności przez usunięcie wyciekania i gradientu stężenia jonu głównego w membranie [96, 159].

Pierwszy krok w kierunku dzisiejszych elektrod typu *solid-state* wykonali Cattrall i Freiser, proponując elektrodę typu *coated-wire* (CWE). Przygotowanie elektrody CWE polegało po prostu na pokryciu drucika platynowego typową membraną jonoselektywną przez nakropienie lub zanurzenie w roztworze membrany [32]. Jednak elektrody typu CWE nie posiadają jednoznacznie zdefiniowanego połączenia elektrycznego między jonoprzewodzącą membraną a elektronoprzewodzącym podłożem (drucik  $Pt$ ,  $GC$ ,  $Au$  itp.), co prowadzi do niestabilności i dryftu potencjału elektrody [244, 245]. Ponieważ membrana jest przepuszczalna dla  $O_2$  i wody, uważa się, że to tlen pomiędzy

połączeniem metal/membrana jest odpowiedzialny za ustalanie się potencjału [244, 246]. W konsekwencji elektrody CWE są czułe na warunki pomiarowe i wykazują skłonność do dryftu potencjału spowodowanego niską pojemnością tego układu. Z tego też powodu elektrody typu CWE nie spełniają warunku stabilnego i odtwarzalnego potencjału, gdyż aby uzyskać stabilny potencjał układ powinien spełnić trzy następujące warunki [243]:

- odwracalna i stabilna równowaga przewodzenia elektronowo-jonowa
- wysoka wymiana prądu w stanie równowagi co uniemożliwia polaryzację układu w pomiarach potencjometrycznych
- brak reakcji ubocznych z wyjątkiem głównej reakcji elektrodowej

Polimery przewodzące są dobrym kandydatem do spełnienia tych warunków, posiadają przewodnictwo zarówno jonowe, jak i elektronowe [247, 248], stosunkowo wysoką pojemność redoks [249] i wykazują brak reakcji ubocznych [250]. Jednakże w zależności od CP i warunków pomiaru mogą być czułe na światło i wrażliwe na układy redoks, np. w obecności tlenu albo zmian pH [186, 188, 247, 250-259]. Z tego powodu mogą być trudności w utrzymaniu stabilności potencjału.



Rysunek. 16. Schematyczne przedstawienie różnych typów EJS typu *all-solid-state*

Jak pokazano na Rysunku 16. polimery przewodzące można stosować w EJS w różnej konfiguracji [11, 260-262]. Pierwsza EJS przygotowana z wykorzystaniem polimeru przewodzącego jako przewodnika jonowo-elektronowego, była wykonana jako tzw. EJS ze stałym kontaktem (SC-ISE) [123, 263, 264], gdzie polimer przewodzący pokryto typową membraną jonoselektywną. Alternatywnie polimer przewodzący może zostać wymieszany z membraną jonoselektywną, otrzymując *single-*

*piece ISE* (SP-ISE) [265]. Wymaga to rozpuszczania albo zdyspergowania CP w organicznym rozpuszczalniku razem z innymi składnikami membrany. W obydwu przypadkach o selektywności decyduje jonofor, a polimer przewodzący działa jako przewodnik (przetwornik). Ostatnią możliwością jest EJS tylko z polimerem przewodzącym (CP-ISE), a jonofor jest dodawany jako domieszka lub jest imobilizowany w CP lub łączony kowalencyjnie do polimeru przewodzącego [11, 260, 266, 267]. Elektrody typu SP- i CP-ISE zazwyczaj wykazują czułość w obecności czynników redukująco/utleniających w próbce [11, 262, 268]. Dodatkowo jeśli ilość CP nie jest zoptymalizowana często prowadzi to do pogorszenia selektywności elektrody [265, 269, 270]. Konfiguracja elektrody typu CP-ISE jest bardzo atrakcyjna z punktu widzenia miniaturyzacji czujnika, ponieważ CP może być łatwo otrzymywany przez elektropolimeryzację, w precyzyjnych ilościach na małej powierzchni (małej elektrodzie), co również zmniejsza koszty jednostkowe pojedynczej EJS.

Oprócz polimerów przewodzących jako materiał w konstrukcji elektrod typu *solid-state*, stosowano również monowarstwy redoks [89, 271-274], jednak posiadają one niewystarczająco pojemność redoks i łatwo ulegają uszkodzeniu. Obecnie próbuje się wykorzystać inne materiały, takie jak: makro porowate nanostruktury węgla [275-277], porowaty silikon, nanorurki węglowe [278-282]. We wszystkich przypadkach duża powierzchnia decyduje o dobrej stabilności potencjału. Jednak mechanizm przewodzenia jonowo-elektronowy ma naturę pojemnościową i różni się od mechanizmu redoks w polimerach przewodzących [261, 283].

### **II.6.1. Elektrody jonoselektywne ze stałym kontaktem (SC-ISE)**

Polimer przewodzący w układzie elektrody SC-ISE (Rysunek 16.) może mieć kontakt z substancjami przeszkadzającymi, które mogą spenetrować membranę jonoselektywną. Stały kontakt (SC) może być przygotowany przez syntezę elektrochemiczną lub chemiczną polimeru przewodzącego. Do tej pory wiele CP zastosowano jako stały kontakt, takie jak różne pochodne PPy, PT, PANI i PEDOT [91, 206, 249, 250, 260-262, 284-297].

Selektywność elektrod SC-ISE zależy od jonoselektywnej membrany zawierającej jonofor, co umożliwia stosowanie typowych membran jonoselektywnych i

dużej liczby znanych jonoforów [120, 283]. To również oznacza, że elektrody te mają te same problemy, które wynikają bezpośrednio z zastosowanie typowej membrany, jak w konwencjonalnej EJS. Początkowo spodziewano się, że zastosowanie CP umożliwi osiągnięcie niskiej granicy wykrywalności, ponieważ eliminuje się w ten sposób wyciek jonu głównego z roztworu wewnętrznego, jednak wyciek ten występuje również z samej membrany. Dodatkowo samo-ładowanie i –rozładowanie polimeru przewodzącego może wpływać na granicę wykrywalności [186, 188, 251-253]. Aby utrzymać niskie i stałe stężenie jonu głównego w membranie, wymagane jest stosowanie rygorystycznych protokołów [73, 74, 97, 298]. Pomimo trudności udało się przygotować SC-ISE z niskimi granicami wykrywalności [73, 74, 81, 91, 186, 188, 275, 298-301].

Miniaturyzacja może być jedną z dróg rozwiązania problemu granicy wykrywalności, małe rozmiary membrany i próbki o małej objętości zmniejszą ilość wpływającego jonu głównego [300, 302]. SC-ISE [263, 300, 303-310] mogłyby zastąpić kruche i nieporęczne szklane elektrody i znaleźć zastosowanie w pomiarach biomedycznych, czy jako detektory w elektroforezie kapilarnej [311-314]. Oczywiście, ze względu na małe rozmiary elektrody, zazwyczaj zwiększa się opór elektrody, co w konsekwencji może zwiększyć szumy i niestabilność potencjału elektrody.

Jak zostało pokazane teoretycznie [271] i praktycznie [271, 315] tworząca się warstwa wodna (lub krople) może być przyczyną dryftu potencjału elektrod typu SC-ISE. To może być również przyczyna niestabilności potencjału elektrod typu CWE [271]. Kiedy tworzy się taka niewielka warstwa wodna, czujnik zachowuje się jak typowa EJS z bardzo małą objętością elektrolitu wewnętrznego, który nie pozwala utrzymać stałego potencjału [11, 241]. Sugeruje się również, że efekt ten negatywnie wpływa na granicę wykrywalności. Głównie z tego powodu poli(3-oktylotiofen) (POT) stał się popularnym materiałem SC w elektrodach [71, 73, 74, 300, 316-320]. Stosowanie POT wydaje się zapobiegać tworzeniu się warstwy wodnej w SC-ISE [73]. POT jest mniej elektroaktywny w porównaniu do PEDOT, PANI czy PPy, dlatego jest bardziej odporny na zakłócenia układów redoks, jednak podczas dłuższych pomiarów może charakteryzować się dryftem [11]. Inną metodą uniknięcia warstwy wodnej jest stosowanie innych materiałów do przygotowania membrany jonoselektywnej, takich jak guma silikonowa czy poliakrylany [321].

## II.7. Polimery przewodzące

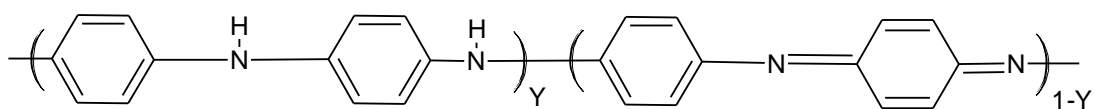
Jest wiele nazw dla grupy związków, które opisuje się jako polimery przewodzące (CP – *conducting polymers*), takich jak: elektrycznie przewodzące polimery, polimery sprzężone i syntetyczne metale, ale najczęściej są po prostu nazywane polimerami przewodzącymi [259, 322-328]. Kompozyty mogą być zbudowane z polimerów wypełnionych materiałem przewodzącym, np. metalicznym proszkiem, co zapewnia im przewodzenie elektronowe. Polimery przewodzące jonowo lub elektrolity polimerowe są ważnym materiałem w przemyśle bateryjnym, a ich jonowa przewodność jest zapewniona przez rozpuszczone jonowe związki w sieci polimerowej. Polimery typu redoks to polimery z elektroaktywną grupą donorową lub akceptorową pozwalającą na przeniesienie ładunku pomiędzy centrami redoks i polimery przewodzące, w których ruchliwe elektrony  $\pi$ , które dzięki sprzężonym wiązaniom zapewniają przewodzenie [259, 328].

Tradycyjnie polimer jest materiałem izolującym, np. izolacje kabli elektrycznych. Ten punkt widzenia zmienił się, gdy w 1976 roku Heeger, MacDiarmid i Shirakawa odkryli polimery przewodzące [322, 329, 330]. W roku 2000 zostali nagrodzeni nagrodą Nobla z Chemii za odkrycie i badanie elektrycznie przewodzących polimerów („*for the discovery and development of electrically conductive polymers*”) [331]. Shirakawa pracował nad polimeryzacją poliacetyleny, kiedy przypadkowo zsyntezował cienki srebrzysty film poliacetyleny, dodając 1000 razy za dużo katalizatora [332]. Wcześniej zsyntezowany poliacetylen miał formę nierozpuszczalnego czarnego proszku [324]. W połowie lat 70-tych MacDiarmid i Heeger pracowali nad nieorganicznymi polimerami przewodzącymi, poli(azotkami siarki) [(SN)<sub>x</sub>] [333], które charakteryzowały się nawet super przewodnictwem w niskim temperaturach [334].

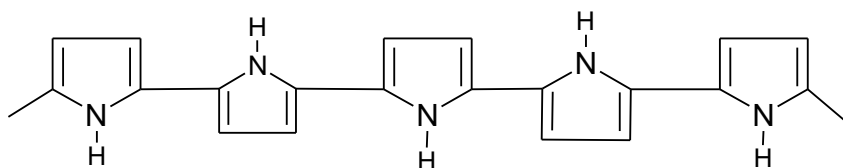
Badania nad polimerami przewodzącymi przyspieszyły po odkryciu polimerów o wysokim stopniu przewodnictwa, jednakże wiele CP było właściwie znanych wcześniej, jednak nie zdawano sobie sprawy z ich właściwości i potencjalnych możliwości zastosowań. Poli(anilinę) (PANI) zsyntezowano już w roku 1862 [335], ale produkt utleniania aniliny był używany nawet wcześniej jako barwnik w przemyśle tekstylnym („*aniline black*”) [259, 336]. Poli(pyrol) (PPY), jeden z najbardziej

badanych CP, został elektrochemicznie zsyntezowany jako „pyrrole black” w 1968 [337], a w 1979 jako wysoce trwały film o przewodnictwie  $\sigma=100$  S/cm [338, 339].

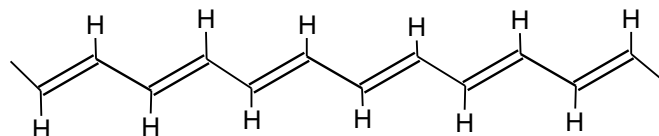
Polimery przewodzące łączą w sobie zalety przewodności metali i właściwości polimerów [322]. Jak widać na Rysunku 17., kluczem w budowie CP jest sprzężony układ wiązań podwójnych, gdzie elektrony  $\pi$  są zdelokalizowane na kilka atomów węgla. Zdelokalizowane elektrony zapewniają niezbędną ścieżkę dla przenoszenia ładunku wzdłuż łańcucha polimeru i są odpowiedzialne za unikalne właściwości elektryczne i optyczne CP [322, 328, 340]. Ze względu na stosunkowo dużą przerwę między wypełnionymi i pustymi orbitalami  $\pi$  CP, można nazwać półprzewodnikami [328, 340].



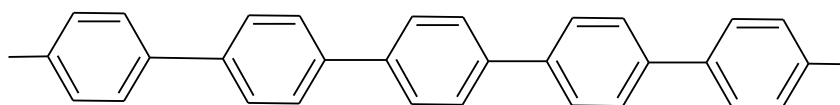
POLIANILINA (PANI)



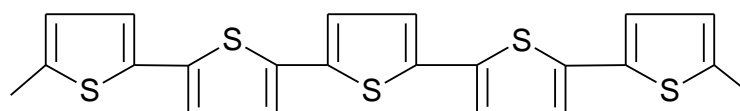
POLIPYROL (PPy)



POLIACETYLEN



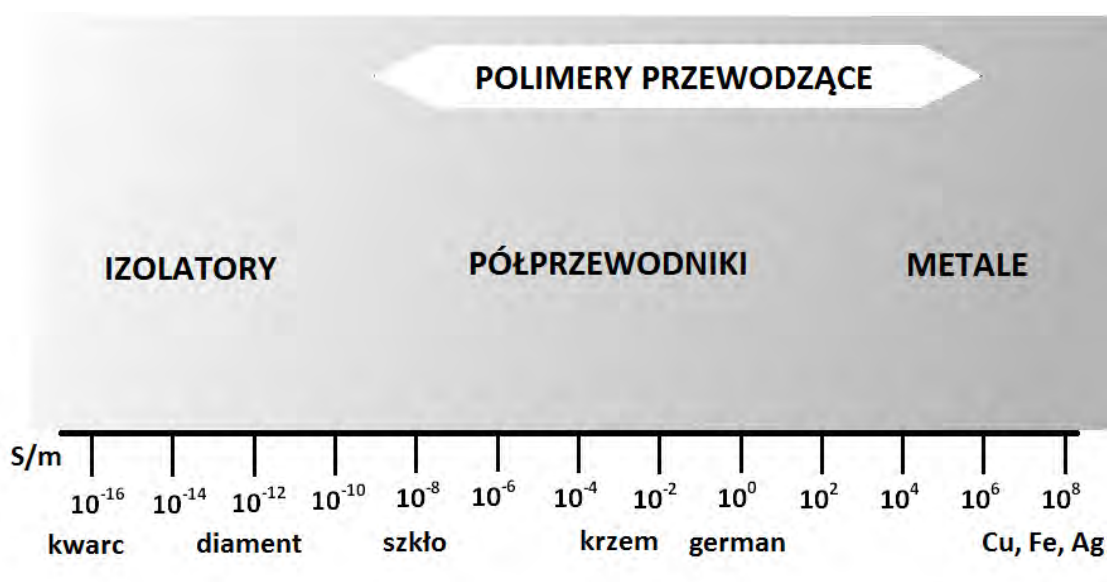
POLIFENYLEN



POLITIOFEN

Rysunek 17. Struktury kilku znanych polimerów przewodzących

Poliacetylen ze względu na niestabilność na powietrzu ma stosunkowo niewielkie zastosowanie praktyczne, mimo odegrania ważnej roli w historii polimerów przewodzących [341]. Jednak poliheterocykliczne polimery, jak politiofeny, polipyrrole i ich pochodne charakteryzują się znacząco lepszą trwałością, dobrą przewodnością i łatwą syntezą [342]. Przewodnictwo różnych CP może się znacznie różnić, dochodząc nawet do 15 rzędów wielkości [341] (Rysunek 18.). Ich unikalna struktura jest również odpowiedzialna za ich właściwości optyczne i chemiczne. Na przykład przerwa energetyczna (*band gap*) może być zmieniana przez modyfikacje chemicznej struktury monomeru [340, 343]. Polimery przewodzące zostały użyte do budowy wyświetlaczy OLED (*organic light emitting diodes*), ogniw fotowoltanicznych, czujników, sztucznych mięśni, systemu dostarczania leków, układów pamięci, baterii, kondensatorów, itd. [326].

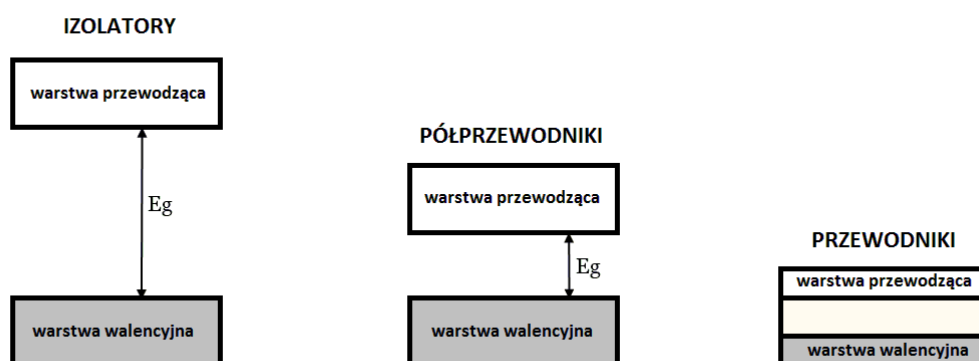


Rysunek 18. Schemat rozpiętości przewodnictwa dla izolatorów, półprzewodników i przewodników

### II.7.1. Domieszkowanie

W stanie neutralnym polimery przewodzące są izolatorami lub półprzewodnikami z przewodnością  $10^{-10}$  do  $10^{-5}$  S/cm [323]. Dzięki swojej budowie można zwiększyć ich przewodność przez domieszkowanie, osiągając nawet

przewodność metali,  $10^5$  S/cm [328] (Rysunek 18.). Domieszkowanie CP odpowiada częściowemu utlenieniu (domieszkowanie typu „p”) lub częściowej redukcji (domieszkowanie typu „n”) [325, 328, 344]. Różnica energii pomiędzy warstwą walencyjną a przewodzącą nosi nazwę przerwy energetycznej ( $E_g$ ), dla metali te dwie warstwy nachodzą na siebie, dlatego ruch elektronów jest ułatwiony. Zarówno izolatory, jak i półprzewodniki charakteryzują się pewną wartością  $E_g$  (Rysunek 19.). Wielkość przerwy energetycznej decyduje o właściwościach materiału, czy jest półprzewodnikiem czy izolatorem i może mieścić się w zakresie 0,8 do 4 V [322, 325, 328, 340]. Przerwa energetyczna polimerów przewodzących może być modyfikowana przez domieszkowanie, co tworzy nowy poziom energetyczny w przerwie energetycznej [325, 328]. Może to być zrobione przez domieszkowanie typu „p” lub „n”, prowadząc do zwiększania przewodnictwa.



Rysunek 19. Schematyczne przedstawienie izolatorów, półprzewodników i przewodników w odniesieniu do ich przerwy energetycznej

Kontrolując stopień domieszkowania uzyskuje się CP o różnej przewodności. Większość polimerów przewodzących wymaga domieszkowania typu „p”, jednak są również takie, które mogą być otrzymywane przez domieszkowanie „n” [341, 345-347]. W większości przypadków domieszkowanie jest przeprowadzane chemicznie lub elektrochemicznie. Chemiczny proces polega na reakcji redoks pomiędzy polimerem przewodzącym a donorem elektronu (domieszkowanie „n”) lub akceptorem elektronu



(domieszkowanie „p”) z jednoczesnym przyłączeniem przeciw-jonu (domieszki) dla utrzymania elektroobojętności.

### II.7.2. Synteza polimerów przewodzących

Większość polimerów przewodzących może zostać syntezowana chemicznie i elektrochemicznie, a wybór metody zależy od zastosowania. W przemyśle chemicznym preferowana jest metoda chemiczna, która jest bardziej odpowiednia dla produkcji wielkoskalowej [341]. Odwrotne podejście występuje w laboratoriach badawczych, gdzie dzięki elektrochemicznej polimeryzacji otrzymuje się cienki polimerowy film bezpośrednio na elektrodzie, którą można wykorzystać do badań elektrochemicznych, spektrofotometrycznych i innych [324, 326]. Większość chemicznych polimeryzacji polega na kondensacji albo polimeryzacji za pomocą czynnika utleniającego np.  $\text{FeCl}_3$ . Typowa chemiczna synteza prowadzi do otrzymania proszku lub grubego filmu [324, 341]. Technika elektropolimeryzacji jest bardziej popularna z powodu jej prostoty i odtwarzalności, a także otrzymywania polimerowego filmu bezpośrednio na elektrodzie [9, 325, 341]. Proces elektrochemicznej polimeryzacji jest zazwyczaj prowadzony w układzie trzelektrodowym, gdzie elektroda pracująca, odniesienia i pomocnicza są zanurzone w roztworze zawierającym monomer i elektrolit. Podczas procesu utleniania przepuszczany prąd prowadzi do tworzenia się filmu polimeru przewodzącego na elektrodzie pracującej [9, 325, 341]. Elektrochemiczną polimeryzację można przeprowadzić na kilka sposobów [9, 325, 326]:

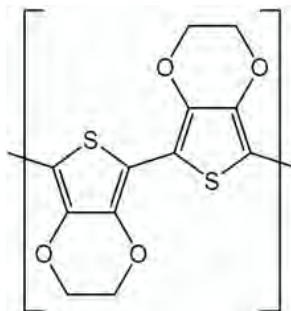
- przy stałym potencjale (potencjostatycznie)
- przy stałym prądzie (galwanostatycznie)
- przy cyklicznej zmianie potencjału (potencjodynamicznie)

Polimeryzacja galwanostatyczna jest jedną z najprostszycy metod do kontrolowania grubości filmu przez dostosowanie czasu procesu (kontrolowanie ładunku). Jednak może prowadzić do uzyskania filmu o złej jakości ze względu na duży wzrost potencjału, ponieważ wymusza się stałą szybkość polimeryzacji. Zazwyczaj najlepszej jakości film uzyskuje się metodami potencjodynamicznymi, prawdopodobnie ze względu na powolne formowanie się filmu [325, 326]. Wpływ na właściwości filmu

otrzymanego elektrochemicznie ma wiele czynników, takich jak: rozpuszczalnik, elektrolit, temperatura, jak i parametry wybranej techniki elektropolimeryzacji [325, 341].

### II.7.3. Poli(3,4-etyleno-1,4-dioksotiofen) (PEDOT)

Poli(3,4-etyleno-1,4-dioksytiofen) (PEDOT) jest jednym z najbardziej trwałych polimerów przewodzących (Rysunek 20.). Został opracowany w późnych latach 80-tych przez naukowców z Bayer AG w Niemczech [348, 349] i od tamtej pory stał się przedmiotem intensywnych badań [343, 350-352]. W przeciwieństwie do wielu innych CP znalazł szerokie zastosowanie z powodu dostępnej formy jako dyspersji CP w wodzie i dobrej trwałości w takim stanie. Między innymi PEDOT zastosowano w częściach elektronicznych, wyświetlaczach, w antystatycznych i przewodzących powłokach [343, 350-352].



Rysunek 20. Wzór strukturalny poli(3,4-etyleno-1,4-dioksytiofenu) (PEDOT)

Głównym powodem powstania PEDOTu była synteza CP o wysokim przewodnictwie i rozpuszczalności, który okazał się nierozpuszczalny [343]. Jednakże powstał CP o bardzo dobrych właściwościach, takich jak: wysokie przewodnictwo, dobra stabilność chemiczna i termiczna (do 280°C [353]) i dobrej przezroczystości [343, 350-352]. Cykliczna grupa eterowa powoduje mniejsze zniekształcenie łańcucha polimerowego, dodatkowo jest grupą elektronodonorową, która znacznie wpływa na właściwości, optyczne, elektrochemiczne i elektryczne PEDOTu [343, 350, 352]. Stąd też stosunkowo niska przerwa energetyczna  $E_g \approx 1,6$  eV [354], niski potencjał utleniania,  $E_{1/2} \approx 0,0$  V vs. Ag/Ag<sup>+</sup> [343] i maksymalna przewodność około 600 S/cm [343, 350, 351]. Ze względu na niski potencjał utleniania PEDOT będzie utleniał się na powietrzu i będzie miał błękitny kolor, który podczas redukcji zmieni się w ciemny [347].

Redukcja PEDOTu do jego obojętnej formy jest bardzo trudna [326]. PEDOT jest polimerem przewodzącym, który można otrzymać przez domieszkowanie typu „n” i „p”, jednak przewodność formy typu „n” jest około 100 razy mniejsza [345-347]. PEDOT może być syntezowany chemicznie [348] i elektrochemicznie [349]. Elektrochemicznie syntezowano PEDOT w różnych warunkach, w rozpuszczalnikach organicznych, wodnych, z różnymi domieszkami [343, 350]. Jednak głównym powodem popularności PEDOTu jest jego komercyjna forma dostępna jako dyspersja w wodzie sprzedawana pod nazwą BAYTRON P przez Bayer AG [326, 343, 351].

#### **II.7.4. Polipyrol (PPy)**

Polipyrol (PPy) (Rysunek 17.) jest bardzo intensywnie badany ze względu na wysokie przewodnictwo elektryczne, dobrą stabilność, dobre właściwości mechaniczne i łatwą drogę syntezy [259]. PPy może być syntezowany w rozpuszczalnikach organicznych, jak i w wodzie i podobnie jak PEDOT metodami chemicznymi i elektrochemicznymi [355]. Przewodnictwo filmu PPy jest zależne od wielu parametrów takich jak: natura i stężenie domieszki [356], stopień domieszkowania [357] gęstość prądu, temperatura syntezy i rozpuszczalnika. PPy ma wiele technologicznych zastosowań, takich jak kondensatory, baterie, procesy membranowe i elektroniczne urządzenia [358]. Ze względu na to, że podczas elektrochemicznej redukcji i utleniania PPy zmienia objętość może być użyty do zamiany energii elektrycznej na mechaniczną [325]. PPy został również zastosowany jako materiał czujnikowy w EJS [11, 261].

#### **II.7.5. Polianilina (PANI)**

Polianilina (PANI) (Rysunek 17.) jest najprawdopodobniej najstarszym i najintensywniej badanym polimerem przewodzącym [325, 336, 359, 360]. Jest kilka powodów trwałej popularności PANI. Anilina jako monomer jest niedroga, łatwa do polimeryzacji z wysokimi wydajnościami, jest trwała, a także jest pierwszym dostępnym komercyjnie polimerem przewodzącym [322, 325, 360]. Rysunek 17. schematycznie przedstawia 3 różne formy utlenienia PANI, całkowicie zredukowana

( $y=1$ ), w połowie utleniona ( $y=0,5$ ) i całkowicie utleniona ( $y=0$ ) [323]. PANI może być syntezowana różnymi sposobami otrzymując produkt w różnej postaci (proszek, włókna i film), jednak najczęściej syntezowana jest chemicznie lub elektrochemicznie [336, 359-361].

## II.8. Wyznaczanie stałych trwałości kompleksu w membranie jonoselektywnej

Ogólnie stała trwałości można zdefiniować jako równowagę reakcji [362, 363]:



$$\beta_{IL_n} = \frac{[IL_n^{z_I}]}{[L]^n \cdot [I^{z_I}]} \quad (15)$$

gdzie  $L$  jonofor (ligand),  $I$  jon kompleksowany,  $z_I$  ładunek kompleksowanego jonu,  $n$  stechiometria kompleksu,  $\beta_{IL_n}$  stała kompleksowania.

Zgodnie z równaniem (12) przepisany jeszcze raz poniżej (16):

$$K_{IJ}^{pot} = K_{IJ} \cdot \frac{\beta_{IL_nI}}{\beta_{IL_nI}} \quad (16)$$

potencjometryczny współczynnik selektywności jest zależny od stałej kompleksowania jonu głównego i przeszkadzającego i jest wprost proporcjonalny do ich stosunku. Główny wpływ na selektywność EJS ma jonofor, parametrem opisującym wpływ jonoforu na selektywność jest stała kompleksowania, a właściwie różnica między stałymi kompleksowania jonu głównego i przeszkadzającego przez dany jonofor [364].

Pomimo powszechnego stosowania jonoforów w czujnikach chemicznych jest niewiele technik eksperymentalnych pozwalających oszacować stałą kompleksowania bezpośrednio w polimerowej matrycy (membranie). Do tej pory najczęściej stosowanymi metodami były tzw. metody porównawcze. Pierwsza metoda polegała na porównaniu współczynników selektywności membrany zawierającej jonofor selektywny na jon  $H^+$ , a druga zawierające dwa jonofory konkurujące ze sobą: ten sam jonofor  $H^+$ -selektywny i drugi jonofor, którego stałe kompleksowania zostaną wyznaczone [365]. Zakłada się przy tym, że jonofor  $H^+$ -selektywny zachowuje się idealnie, tzn. nie oddziałuje z innymi jonami. Dodatkowo metoda ta wymaga precyzyjnej kontroli pH, a także pomiarów praktycznie w całym zakresie (pH=2 do 12),

co uniemożliwia stosowanie tej metody dla kationów hydrolizujących, a także kationów, których rozpuszczalność jest zależna od pH [366]. Zaproponowano modyfikacje tej metody, gdzie kationem odniesienia jest lipofilowy kation organiczny, tetrametyloamoniowy ( $\text{TMA}^+$ ) – w tej sytuacji można przyjąć, że to wymiennicz jonowy w membranie jest „jonoforem” odniesienia [364]. Metoda została wykorzystana do wyznaczenia stałych kompleksowania dla metali grup przejściowych. Dwie wymienione metody charakteryzują się pewną niedogodnością, a mianowicie wszystkie wyznaczone współczynniki selektywności muszą mieć wartości rzeczywiste (patrz rozdział II.4.1.). Stwarza to problemy eksperymentalne szczególnie dla membrany zawierającej jonofor, gdzie, aby wyznaczyć rzeczywisty współczynnik selektywności  $K_{ITMA}^{pot}$  należy postępować zgodnie z rygorystyczną procedurą, aby uzyskać odpowiedź nernstowską dla kationu  $\text{TMA}^+$ . Oczywiście błędne wyznaczone współczynniki selektywności skutkują błędną wartością stałej kompleksowania.

Metodą dużo wcześniej zaproponowaną przez Rosjan, ale ze względu na publikację w języku rosyjskim niedostępną i nieznaną dla szerszego grona naukowców, jest tak zwana metoda sandwiczowa (stosowana w tej pracy) opisana już na początku lat 80-tych [367-369]. W metodzie tej dwie membrany, jedna z jonoforem, druga bez jonoforu, są łączone, tworząc „kanapkę”. Tak połączona membrana z dwóch stron ma kontakt z tym samym roztworem (o tym samym składzie), a potencjał membranowy jest funkcją względnych aktywności w obu warstwach membrany. Jonofor powoduje obniżenie aktywności jonu w stosunku do membrany bez jonoforu. W ten sposób mierząc potencjał membrany sandwiczowej i membrany pustej (membrana bez jonoforu) i obliczając ich różnicę, można obliczyć stałą trwałości kompleksu. Stosując tę metodę, nie zaobserwowano wpływu różnych stężeń jonoforu i/lub wymiennicza jonowego na wynik końcowy, jak również udowodniono, że potencjał dyfuzyjny ma zaniedbywalny wpływ na mierzony potencjał [366].

Wyrażenie na potencjał membrany sandwiczowej, przy założeniu ich identycznego składu, z wyjątkiem jonoforu, można wyrazić następująco:

$$E_M = \frac{RT}{z_1 F} \ln \frac{a_1''}{a_1'} \quad (17)$$

gdzie (‘) i (‘‘) reprezentują aktywności w membranie sandwiczowej w poszczególnych jej fazach

Związek ten musi być wyrażony w postaci zawierającej stałą trwałości kompleksu jon-jonofor. Aby to zrobić, można sytuację rozpatrzeć na dwa sposoby, jedną z nich (najczęściej stosowaną) jest zaniedbanie tworzenia się par jonowych w membranie. Jeśli tworzenie się par jonowych zostanie zaniedbane, to wszystkie jony będą w postaci zdysocjowanej lub w postaci skompleksowanej przez jonofor. Dla membrany bez jonoforu aktywność jonu jest wyrażona równaniem:

$$a_I = \frac{\gamma_I R_T}{z_I} \quad (18)$$

gdzie  $\gamma_i$  to współczynnik aktywności dla jonu  $I$ ,  $R_T$  to całkowite stężenie wymiennicza jonowego (soli liofilowej) w membranie. Dla membrany zawierającej jonofor, który tworzy kompleks  $\beta_{IL_n}$  ( $n$  to współczynnik stechiometryczny kompleksu):

$$\beta_{IL_n} = \frac{a_{IL_n}}{a_I c_L^n} \quad (19)$$

Gdy przyjmiemy, że współczynnik aktywności dla „nie jonów” jest równy jedności, to korzystając z prawa zachowania masy możemy napisać:

$$\frac{R_T}{z_I} = c_I + \sum_n c_{IL_n} \quad (20)$$

Kombinacja dwóch ostatnich wyrażeń i wprowadzenie  $a_I = \gamma_I c_I$  daje

$$a_I = \frac{\gamma_I R_T}{z_I} \left\{ 1 + \sum_n \frac{\beta_{IL_n} c_L^n}{\gamma_{IL_n}} \right\}^{-1} \quad (21)$$

Gdzie stężenie wolnego jonoforu  $c_L$  wyrażone jest przez:

$$c_L = L_T - \sum_n (n c_{IL_n}) \quad (22)$$

Gdzie  $L_T$  jest całkowitym stężeniem jonoforu w membranie. W większości przypadków można założyć, że tylko jedna forma kompleksu występuje w membranie i jest wystarczająco silna, aby założyć, że stężenie nieskompleksowanego jonu jest dużo mniejsze od skompleksowanego, wtedy możemy napisać:

$$a_I = \frac{\gamma_{IL_n} R_T}{z_I \beta_{IL_n} \left( L_T - \frac{n R_T}{z_I} \right)^n} \quad (23)$$

Teraz możemy zapisać równanie na potencjał membrany sandwichowej jako:

$$E_M = \frac{RT}{z_I F} \ln \frac{\gamma_{I_n}}{\gamma_{IL_n}} \beta_{IL_n} \left( L_T - \frac{nR_T}{z_I} \right)^n \quad (24)$$

Jeśli siła jonowa w membranie jest taka sama to można założyć, że współczynniki aktywności kompleksu i jonu nieskompleksowanego są w przybliżeniu równe jedności i wyrażenia na stałą trwałości kompleksu w membranie możemy zapisać jako:

$$\beta_{IL_n} = \left( L_T - \frac{nR_T}{z_I} \right)^{-n} \exp \left( \frac{E_M z_I F}{RT} \right) \quad (25)$$

Używając tego wyrażenia możemy obliczyć stałą trwałości, mierząc potencjał membrany sandwiczowej.

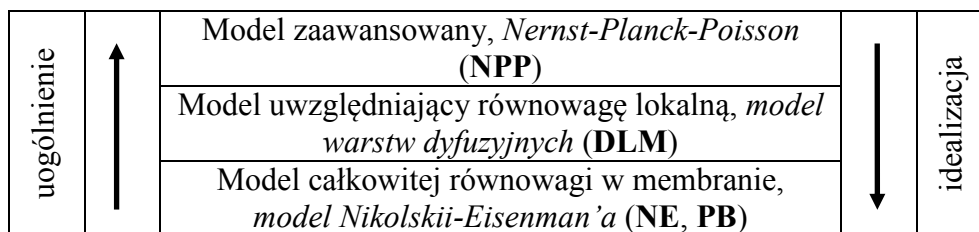
Postępując w podobny sposób, ale uwzględniając tworzenie się par jonowych uzyskamy następujące wyrażenie:

$$\beta_{IL_n} = (L_T - nR_T)^{-n} \sqrt{\frac{K_{IL_nR}}{K_{IR}}} \exp \left( \frac{E_M F}{RT} \right) \quad (26)$$

gdzie  $K_{IR}$  to stała tworzenie pary jonowej, a  $K_{IL_nR}$  to stała tworzenia pary jonowej kompleksu z jonem (pochodzącym z wymiennicza jonowego).

## II.9. Modelowanie odpowiedzi elektrod jonoselektywnych

W tej części zostaną opisane osiągnięcia z ostatnich lat dotyczące teorii mechanizmu odpowiedzi EJS i teoretycznego modelowania odpowiedzi. Odpowiedź EJS jest złożonym zjawiskiem zależnym od czasu, rodzaju (składu) membrany, składu roztworu, właściwości na granicy faz membrana/roztwór, a także ich właściwości termodynamicznych i kinetycznych. Wszystkie te właściwości stanowią podstawę modelowania odpowiedzi elektrody jonoselektywnej. Jednym z zadań jest pomoc dla użytkowników EJS przez dostarczenie im prostych równań analitycznych. Drugim zadaniem, bardziej zaawansowanym jest teoretyczne zrozumienie mechanizmu odpowiedzi przez modelowanie zmiany pola elektrycznego i stężenia w przestrzeni i czasie w membranie. W zależności od tych dwóch celów, opracowano kilka modeli teoretycznych, które schematycznie są przedstawione na Rysunku 21. i podzielone w zależności od stopnia uogólnienia.



Rysunek 21. Schematyczne przedstawienie modeli opisujących odpowiedź EJS w zależności od stopnia uogólnienia

Klasyczne modele są w dużej mierze uproszczone, aby uniknąć matematycznych, numerycznych i obliczeniowych problemów, wynikających z rozwiązywania nieliniowych równań typowych dla modeli zaawansowanych. Klasyczne modele są przede wszystkim łatwe do zrozumienia i do zaprezentowania, dlatego są szeroko stosowane. Jednak stosowanie modeli zaawansowanych jest jedyną drogą do zrozumienia podstawowych zasad rządzących mechanizmem odpowiedzi EJS. Głównym problemem modeli klasycznych jest nierozpatrywanie procesów transportu (migracji) i dlatego nie pozwalają one opisać zależności w funkcji czasu i przestrzeni (odległości, dla modeli jednowymiarowych).

We wszystkich opisanych teoretycznych modelach (poniżej) założono: warunki bezprądowe,  $i=0$ , czujnik składa się z homogenicznej, przewodzącej jony fazy (membrany), która jest jednoznacznie określona, płaska, granica międzyfazowa nie jest zablokowana dla transportu jonów, a także występujące fazy można opisać za pomocą standardowych potencjałów chemicznych składników. Siłami napędowymi powodującymi transport są gradient stężeń jonów i gradient potencjału (gradient prostopadły do powierzchni – podejście jednowymiarowe, 1D), temperatura i ciśnienia są stałe, a efekt osmotyczny (przepływ rozpuszczalnika) jest zaniedbany.

### II.9.1. Model całkowitej równowagi – model klasyczny (*Total-Equilibrium Models Classical Models*)

We wszystkich modelach klasycznych potencjał elektryczny ( $E_M$ ) czujnika jest opisywany jako suma potencjałów na granicy faz roztwór/membrana ( $E_{PB}$ ) jako potencjał dyfuzyjny w membranie ( $E_D$ ).

$$E_M = E_{PB} + E_D + constant \quad (27)$$



### II.9.1.1. Potencjał na granicy faz (PB)

Model opisujący potencjał na granicy faz jest oparty na dwóch podstawowych założeniach [370]:

- 1) potencjał na granicy fazy roztwór/membrana decyduje o odpowiedzi membrany, tzn.  $E_M = E_{PB}$ . Zjawisko transportu membranowego jest zaniedbane, co oznacza, że wszystkie parametry kinetyczne są równe (np. ruchliwość jonów). Potencjał dyfuzyjny jest również zaniedbany,  $E_D = 0$ , co oznacza elektroobojętność w membranie, z wyjątkiem granicy faz (lub zakłada się tzw. elektroobojętność membrany,  $E_D \neq 0 = \text{constant}$ ).
- 2) równowaga elektrochemiczna występuje na granicy faz roztwór/membrana, różnica w potencjałach chemicznych jonu zdolnego do transportu jest równoważona przez potencjał równowagowy  $E_M$ . Potencjał elektryczny i stężenie jonów jest niezależne od odległości i czasu (założenie całkowitej równowagi)

Te dwa założenia prowadzą do wyrażenia na potencjał elektrochemiczny zgodnie z koncepcją Guggenheim'a:

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \varphi = \mu_i^0 + RT \ln(a_i) + z_i F \varphi \quad (28)$$

gdzie  $\mu_i$  to potencjał chemiczny,  $z_i$  ładunek jonu,  $a_i$  aktywność jonu,  $\varphi$  to potencjał elektryczny,  $R$ ,  $T$  i  $F$  są to uniwersalna stała gazowa, temperatura i stała Faraday'a. Stosując dalsze założenia, tzn. tylko jon „i” może być transportowany (założenie idealnej przepuszczalności i selektywności), transfer jonu jest szybki i odwracalny, fazy występujące ze sobą w kontakcie nie mieszają się ze sobą, aktywność poszczególnego jonu jest równa jego stężeniu, nie występuje transport rozpuszczalnika przez membranę. Używając tych założeń, otrzymujemy równanie opisujące różnice potencjałów:

$$E_M = E_{PB} = \frac{RT}{z_i F} \ln k_i + \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{c_i}{\bar{c}_i} \quad (29)$$

gdzie  $c_i$  oznacza stężenie jonu  $i$  w roztworze, a  $\bar{c}_i$  stężenie w membranie,  $k_i$  to stała podziału jonu między fazy. W oparciu o ten model i badając szklaną elektrodę pH-metryczną ( $i = H^+$ ) z udziałem jonu przeszkadzającego ( $j = Na^+$ ), otrzymano równanie opisujące odpowiedź elektrody jonoselektywnej [25]:

$$E_M = E_{PB} = const + \frac{RT}{z_i F} \ln(c_i + K_{i,j} c_j) \quad (30)$$

gdzie  $K_{i,j}$  jest stałą równowagi reakcji wymiany jonowej:

$$K_{i,j} = \frac{k_j}{k_i} = \frac{c_i \bar{c}_j}{c_j \bar{c}_i} \quad (31)$$



### II.9.1.2. Model całkowitego potencjału membrany

Eisenman rozszerzył równanie Nikolski'ego, wprowadzając potencjał dyfuzyjny jako różny od zera,  $E_D \neq 0$  [11]. Eisenman badał różnego rodzaju membrany jonoselektywne, jak również rozważał przypadki asocjacji jonów w membranie. Założenia jego badań modelowych były takie jak dla modeli *całkowitej równowagi*. Otrzymane równanie jest pochodną równania otrzymanego przez Nikolski'ego:

$$E_M = E_{PB} = const + \frac{RT}{z_i F} \ln \left( c_i + \frac{\bar{u}_j}{\bar{u}_i} K_{i,j} c_j \right) \quad (33)$$

gdzie  $\bar{u}_i$  i  $\bar{u}_j$  to ruchliwość jonu głównego i przeszkadzającego, gdy są sobie równe, równanie jest identyczne z równaniem, jakie otrzymał Nikolskii

Otrzymane równanie przez Nikolski'ego i Eisenman'a można wykorzystać tylko w przypadku, gdy jon główny i przeszkadzający mają taki sam ładunek. Otrzymane równanie, które można wykorzystać w chemii analitycznej, w przypadku, gdy jon główny i jon przeszkadzający mają różne ładunki, nie jest możliwe przy założeniach modelu *całkowitej równowagi* [42, 371-373].

### II.9.1.3. Równanie pół-empiryczne

Decyzją IUPAC'u zostało wprowadzone równanie pół-empiryczne, oparte na równaniach Nikolski'ego i Eisenman'a, aby można zastosować je do celów analitycznych. Równanie dzisiaj jest znane jako równanie Nikolski'ego-Eisenman'a [374]:

$$E_M = const' + \frac{2,3RT}{z_i F} \log \left( c_i + \sum K_{i,j}^{pot} c_j^{z_i/z_j} + L \right) \quad (34)$$

Dominującym sposobem modelowania w warunkach całkowitej równowagi jest zaniechanie potencjału dyfuzyjnego, bez jakichkolwiek formalnych czy matematycznych uzasadnień, pomimo prac mówiących o jego znaczącej roli nawet w warunkach całkowitej równowagi [373, 375, 376]. Zaletą modeli wykorzystujących założenia całkowitej równowagi jest ich prostota, co pozwala je bezpośrednio wykorzystać w praktyce. Wady tych modeli leżą bezpośrednio w ich założeniach, że: 1) wszystkie jony charakteryzują się tą samą ruchliwością, co pozwala na zaniechanie transportu przez membranę ( $E_D=0$ ), 2) elektroobojętność membrany przy bliskości innej fazy, 3) stężenie jonu przeszkadzającego i głównego na powierzchni membrany jest takie same jak w roztworze, 4) szybkość wymiany jonowej jest bardzo wysoka.

### II.9.2. Model równowagi lokalnej (*Local-Equilibrium Models*)

W tym modelu, zwanym jako model warstwy dyfuzyjnej (diffusion-layer model, DLM), zakłada się lokalną równowagę. Dodatkowo zakłada się, że stężenie jonów w membranie i w fazie stykającej się z membraną są zależne od odległości, ale niezależne od czasu, tzw. układ w stanie ustalonym (steady state), lub zależne od czasu przez dyfuzję jonów, kontrolowane przez szybkość osiągnięcia równowagi. Potrzeba rozszerzenia termodynamicznych modeli zależnych od czasu została zasugerowana już ponad wiele lat temu, kiedy to obserwowano zmiany selektywności elektrod w czasie [377, 378]. Używając modelu DLM, Sokalski i współpracownicy opracowali metodę obniżenia granicy wykrywalności [38]. Model DLM został po raz pierwszy wprowadzony przez Lewenstama i Hulanickiego [378, 379], a następnie w latach 80 temat był kontynuowany [380-383]. Model bazuje na założeniu lokalnej równowagi pomiędzy fazami membrana/roztwór. Zakłada on stan ustalony przepływu jonów przez membranę jako liniowy gradient stężeń niezależny od czasu. Model warstw dyfuzyjnych, zależny od czasu uzyskuje się, wprowadzając parametr  $s(t)$ , zwany też współczynnikiem pokrycia powierzchni (surface coverage), który opisuje dystans układu od stanu lokalnej równowagi w funkcji czasu i jest definiowany:

$$s(t) = \frac{\bar{c}_{j0}(t)}{c_{i0}(t) + \bar{c}_{j0}(t)} = \frac{K_{i,j}c_{j0}(t)}{c_{i0}(t) + K_{i,j}c_{j0}(t)} \quad (35)$$

DLM w porównaniu do modelu całkowitej równowagi zawiera czas jako parametr. DLM przewiduje, że współczynnik selektywności zmienia się w czasie dochodzenia układu do równowagi (czyli w czasie pomiaru), czyli współczynnik selektywności jest funkcją czasu [380-383]. Zgodnie z modelem DLM współczynnik selektywności  $K_{i,j}^{pot}$  może różnić się pomiędzy dwiema skrajnymi wartościami – pierwszą dla bardzo krótkiego czasu odpowiedzi, gdzie decydujący jest transport jonów:

$$K_{i,j}^{pot}(t \rightarrow 0) = \frac{D_j}{D_i} \approx 1 \quad (36)$$

i drugą możliwością, w stanie ustalonym lub stanie całkowitej równowagi, gdzie współczynnik selektywności zależy od właściwości membrany i wyrażony jest przez model całkowitej równowagi:

$$K_{i,j}^{pot}(t \rightarrow \infty) = K_{i,j}(\text{dla } E_D = 0) \quad (37)$$

lub

$$K_{i,j}^{pot}(t \rightarrow \infty) = \frac{\bar{u}_j}{u_i} K_{i,j}(\text{dla } E_D \neq 0) \quad (38)$$

Wyniki te mają praktyczne znaczenie w zastosowaniu elektrod jonoselektywnych, ponieważ model DLM przewiduje, że odpowiedź czujnika dla krótkiego czasu jest zależna od transportu jonów, a nie od stanu równowagi. Właściwość ta jest używana do odróżniania silnie przeszkadzających jonów, przez tzw. „szybki odczyt/pomiar” ( $t \rightarrow 0$ ) [384, 385]. Model DLM również został użyty do pokazania, że słaba selektywność i granica wykrywalności mają wspólne źródło, tj. zwiększanie się stężenia jonu głównego na powierzchni membrany [149, 150, 386, 387]. W 1999 roku model DLM został użyty do interpretacji efektu obniżenia granicy wykrywalności dla EJS z membranami polimerowymi. W ten sposób model ten umożliwia uzyskanie analitycznego wyrażenia na granicy wykrywalności dla elektrod, a także pozwala oszacować stężenie jonu głównego na powierzchni membrany (w stanie ustalonym), które to decyduje o granicy wykrywalności.

$$c_i = c_{roz} + \frac{D_{mem} \cdot d_{aq}}{D_{aq} \cdot d_{mem}} \cdot ([IL]' - [IL]) = c_{roz} + q \cdot ([IL]' - [IL]) \quad (39)$$

Powyższe równanie wskazuje na takie dostosowanie elektrolitu wewnętrznego, w którym jon główny jest na stosunkowo niskim poziomie, utrzymywany dzięki zastosowaniu czynnika kompleksującego (jeśli to możliwe), odpowiedniej grubości membrany o odpowiednio dobranym współczynniku dyfuzji w warstwie dyfuzyjnej.

Podsumowując, DLM pozwala opisać odpowiedź EJS w sposób, który jest niedostępny w modelu całkowitej równowagi, pozwala modelować w ograniczony sposób zależność odpowiedzi w funkcji czasu, a także tłumaczyć mechanizm obniżenia granicy wykrywalności, zakładając warunki stanu ustalonego.

### **II.9.3. Zaawansowane modele (*Advanced Nonequilibrium Models*)**

Podstawową różnicą pomiędzy modelami zaawansowanymi a modelami równowagowymi jest porzucenie dwóch podstawowych założeń: elektroobojętności membrany i występujących warunków równowagi. Jest to możliwe przez wykorzystanie możliwości separacji ładunków w równaniu Poisson'a i korzystaniu z określonych wartości transferu jonów (w modelach równowagowych, szybkości są bardzo duże (lub zakłada się wręcz nieskończenie duże)). Rozpatrywanie odpowiedzi elektrody w stanach nierównowagowych wymaga wprowadzenia zmiennych czasu i położenia. Aby tego dokonać, zastosowano równanie Nernst'a-Planck'a-Poisson'a (NPP) [388]. Pierwsze zastosowanie równania NPP do opisu stanów nierównowagowych zostało zaprezentowane przez Sokalskiego i Lewenstama [41], a także pojawiły się kolejne prace rozpatrujące różne aspekty modelowania [42-45, 139, 155, 389]. Równanie NPP pozwala na obliczenie profilu różnicy potencjałów i profilu stężenia jako funkcji przestrzeni i czasu dla klasycznych EJS (z ciekłym elektrolitem wewnętrznym) i dla elektrod ze stałym kontaktem. Niepotrzebne są założenia występowania równowagi całkowitej lub/i lokalnej, a także elektroobojętności. W obliczeniach mogą zostać zastosowane układy wielowarstwowe, dyfuzyjne o różnej grubości, przepuszczalności itp. Membrana może zawierać zróżnicowane ilości liganda oraz soli, mogą być one unieruchomione (immobilizowane) lub ruchome, jak również mogą zostać wykonane obliczenia dla jonów o różnych ładunkach, różnym stopniu asocjacji/dysocjacji, ekstrakcji i koekstrakcji do membrany lub do roztworu. Można również rozpatrywać potencjał chemiczny rozpuszczalnika i jego przepływ w

membranie. Nadal zakłada się, że współczynniki aktywności w membranach są równe jedności, a membranę rozpatruje się jednowymiarowo.

Rdzeniem modelu NPP jest strumień jonów w zależności od czasu i przestrzeni opisany równaniem Nernst'a-Planck'a:

$$f_i(x, t) = -D_i \left[ \frac{\partial c_i(x, t)}{\partial x} - z_i c_i(x, t) \left( \frac{F}{RT} \right) E(x, t) \right] \quad (40)$$

gdzie  $f_i(x, t)$  jest strumieniem  $i$ -tego jonu,  $c_i(x, t)$  jest stężeniem  $i$ -tego jonu w punkcie (położeniu)  $x$  i o czasie  $t$ ,  $E(x, t)$  to pole elektryczne,  $D_i$  to współczynnik dyfuzji  $i$ -tego jonu. Aby rozwiązać powyższe równanie dwa, dodatkowe równania są wykorzystane. Równanie wynikające z prawa zachowania masy:

$$\frac{\partial c_i(x, t)}{\partial t} = - \frac{\partial f_i(x, t)}{\partial x} \quad (41)$$

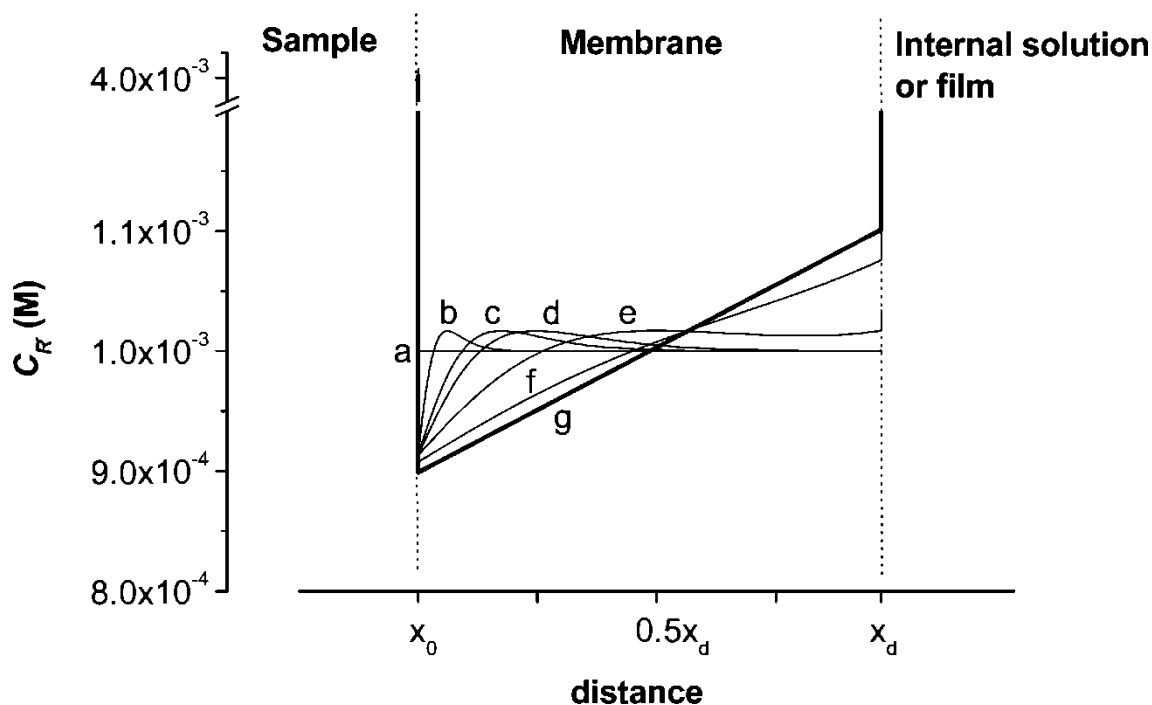
Równanie Poisson'a, napisane dla całkowitej gęstości prądu:

$$I(t) = F \cdot \sum z_i \cdot f_i(x, t) + \varepsilon \frac{\partial E(x, t)}{\partial t} \quad (42)$$

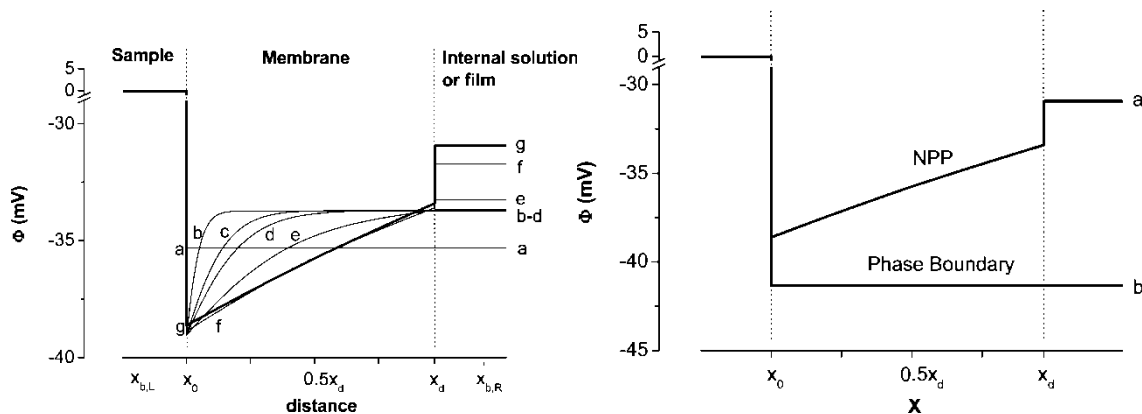
gdzie  $\varepsilon$  to stała dielektryczna.

Nieliniowe równania takie jak NPP mogą być w prosty sposób rozwiązane za pomocą dostępnych programów komputerowych i nie następują dzisiaj takich problemów ze swą złożonością jak kiedyś.

Wcześniej omawiane modele (NE i DLM) mogą zostać wyprowadzone z modelu NPP. Model NPP dzięki numerycznym obliczeniom stanowi nowe spojrzenie na proces odpowiedzi EJS, a także dostarcza odpowiedzi na pytania, na które modele DLM i NE nie były w stanie odpowiedzieć: profile stężenia i potencjału zmieniające się w czasie, a także w stanie ustalonym i w stanie równowagi (Rysunek 22.). Model pokazuje również, że udział potencjału dyfuzyjnego jest znaczny i zmienia się w czasie, co w porównaniu z innymi modelami daje wynik znacznie się różniący (Rysunek 23.). NPP pokazuje również, że liniowość krzywej kalibracyjnej jest zależna od tego, jak daleko układ znajduje się od stanu ustalonego lub stanu równowagi, a nawet w stanie ustalonym może wystąpić znaczące odchylenie powodowane efektem migracji.



Rysunek 22. Zależność profilu stężenia w funkcji czasu i położenia dla,  $R^-$  (wymieniacz jonowy), ( $[i^+] = 10^{-4}$ ,  $[j^+] = 10^{-3}$ ,  $\frac{\bar{D}_i}{D_j} = 0,5$ ,  $K_{i,j} = 0,1$ ,  $R_{całk} = 10^{-3}$ ). Krzywe a – g pokazują profil stężenia po następujących okresach czasu (a)  $4 \times 10^{-4}$ , (b) 1,64, (c) 13,1, (d) 26,2 (e) 104,8, (f) 420 i (g) 13440 s (stan ustalony) [11]



Rysunek 23. Zależności profilu potencjału w zależności od czasu i położenia. Wykres lewy: Krzywe a – g pokazują profil potencjału po następujących okresach czasu (a)  $4 \times 10^{-4}$ , (b) 1,64, (c) 13,1, (d) 26,2 (e) 104,8, (f) 420 i (g) 13440 s (stan ustalony) Wykres prawy: porównanie profilu potencjału dla modelu NPP w stanie ustalonym, i modelu potencjału na granicy faz [42]

Model NPP pozwolił również na analizę krzywych kalibracyjnych dla EJS kondycjonowanych w silnie przeszkadzającym jonie, np. elektrodę chlorkową kondycjonowaną w nadchloranach [43]. W tej samej pracy analizowano zmianę

współczynników selektywności nawet o jeden rząd wielkości, co w modelach DLM i NE było niemożliwe [43, 44]. Podobny sposób postępowania został wykorzystany do analizy granicy wykrywalności powodowanej strumieniem jonów w membranie aby określić zmianę tego parametru w czasie, a także określić jego stabilność [45, 155]. W konsekwencji po raz pierwszy znaleziono zależność pomiędzy transportem jonów (dyfuzją), podziałem jonów między fazy, szybkością poszczególnych reakcji/procesów, ładunkiem jonów, stałą dielektryczną i grubością membrany. Nieuniknionym wnioskiem jest, że model NPP oferuje dzisiaj nowe narzędzie do rozwiązywania licznych problemów w tzw. potencjometrii nierównowagowej, a w przyszłości praktycznie wykorzystany w chemii analitycznej. Sumaryczne przedstawienie i porównanie przedstawionych modeli znajduje się w Tabeli 5.

Tabela 5. Porównanie modeli teoretycznych w potencjometrii

<b>Model</b>	<b>Główne założenia</b>	<b>Zalety modelu</b>
Zaawansowany model, Nernst'a-Planck'a-Poisson'a (NPP)	(1) podstawowe założenia - warunki bezprądowe - stałe ciśnienie i temperatura - brak przepływu rozpuszczalnika i konwekcji (2) homogeniczna, płaska membrana, przewodząca jony (3) jednowymiarowość (1D) (4) aktywność = stężenie (5) ostra granica pomiędzy fazami (6) przenikalność stała w całej fazie (7) brak łączenia strumieni	opis odpowiedzi EJS w funkcji czasu i przestrzeni, opis selektywności i granicy wykrywalności, dostęp do parametrów membrany (transport membranowy, przepuszczalność, dyfuzja), określony transfer ładunków
Lokalnej równowagi, model warstwy dyfuzyjnej (DLM)	(1) jak w NPP (1 – 5) (2) elektroobojętność (3) nieskończone stałe szybkości (4) lokalna równowaga (5) stan ustalony (6) liniowy gradient stężeń i potencjału	dobrze opisuje odpowiedź EJS, selektywność i granice wykrywalności w warunkach stanu ustalonego
Model całkowitej równowagi, Nickolskii-Eisenman (NE)	(1) jak w DLM (1 – 3) (2) całkowita równowaga (3) stałe stężenie i stały potencjał w każdym pkt. Membrany, z wyjątkiem granicy faz	opis odpowiedzi EJS niezależne od czasu (łatwe do zastosowania w chemii analitycznej),



## II.10. Modele szacowania współczynników aktywności

Zgodnie z równaniem Nernsta (1) i Nikolskiego-Eisenmana (2) odpowiedź elektrody jonoselektywnej jest zależna od aktywności jonu. Aby otrzymać aktywność jonu, należy stężenie pomnożyć przez współczynnik aktywności, zgodnie z równaniem:

$$a = f \cdot c \quad (43)$$

Najstarszym modelem (z roku 1923) szacowania współczynników aktywności jest dobrze znany model Debye'a-Huckela (DH), który wyraża się wzorem (44):

$$\log f = \frac{-A \cdot |z_+ z_-| \cdot \sqrt{I}}{1 + a \cdot B \cdot \sqrt{I}} \quad (44)$$

gdzie  $I$  siła jonowe zdefiniowana jako:

$$I = 0,5 \cdot \sum c_i \cdot z_i^2 \quad (45)$$

$A$  i  $B$  to stałe zależne od temperatury i stałej dielektrycznej rozpuszczalnika i dla wody wynoszą odpowiednio  $A=0,5092 \text{ dm}^{3/2} \cdot \text{mol}^{1/2}$ ,  $B=3,286 \cdot 10^9 \text{ dm}^{3/2}/(\text{mol}^{1/2} \cdot \text{m})$ ,  $a$  to efektywna średnica uwodnionego jonu, czyli minimalna odległość, na jaką mogą zbliżyć się jony różnoimienne.

Równanie DH (44) daje dobre przybliżenia dla siły jonowej mniejszej od  $0,05 \text{ mol/dm}^3$ . Przez modyfikację równania DH otrzymuje się kolejne modele, takie jak: tzw. prawo graniczne Debye'a-Huckela, która wyraża się wzorem (46):

$$\log f = -A \cdot |z_+ z_-| \cdot \sqrt{I} \quad (46)$$

Równanie to można stosować dla siły jonowej mniejszej niż  $0,005 \text{ mol/dm}^3$ .

Kolejna modyfikacja równania DH to tzw. model Guntelberga, gdzie iloczyn  $a \cdot B$  przyjęto równy jedności uzyskując równanie (47):

$$\log f = \frac{-A \cdot |z_+ z_-| \cdot \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (46)$$

Według IUPAC [390] dla przyjętej skali pH dla szacowania współczynnika aktywności powinno używać się równania Bates–Guggenheim, w którym iloczyn  $a \cdot B = 1,5$ , a więc otrzymujemy równanie (48):

$$\log f = \frac{-A \cdot |z_+ z_-| \cdot \sqrt{I}}{1 + 1,5 \cdot \sqrt{I}} \quad (48)$$

Ostatnim modelem będącym kolejną modyfikacją równania DH jest równanie Davisa:

$$\log f = \frac{-A \cdot |z_+ z_-| \cdot \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + C \cdot |z_+ z_-| \cdot I \quad (49)$$

gdzie  $C$  jest parametrem mieszczącym się w przedziale 0,1-0,3.

W literaturze można znaleźć wiele innych modyfikacji równania DH, czasami różnie nazywanych i zapisywanych, dających znaczące różnice w oszacowanych współczynnikach aktywności, zazwyczaj powyżej siły jonowej  $I > 0,1$  mol/dm<sup>3</sup> [52, 151, 374, 390].

### II.10.1. Model Pitzer'a

Model ten został opracowany i był rozwijany na początku lat 70-tych [391-394]. Jest to model bardzo dokładny, ale jednocześnie bardzo złożony. Uwzględnia oddziaływanie dalekiego i krótkiego zasięgu między dwoma i trzema jonami, a także między jonami i cząsteczkami obojętnymi. W najprostszej postaci równania Pitzer'a można zapisać go jako (50):

$$\ln f_i = \frac{z_i^2}{2} \cdot \frac{df}{dI} + 2 \sum_j \lambda_{ij} m_j + \frac{z_i^2}{2} \sum_{j,k} \lambda'_{jk} m_i m_k + 3 \sum_{j,k} \mu_{ijk} m_i m_k \quad (50)$$

gdzie  $m$  stężenie molalne składnika oznaczonego w indeksie,  $\lambda_{ij}$  parametr określający oddziaływanie krótkiego zasięgu dwój jonów,  $\mu_{ijk}$  parametr określający oddziaływanie trzech jonów,  $f$  określa funkcję Debye-Huckela,  $\lambda'_{jk} = \frac{d\lambda_{jk}}{dI}$ , inne parametry mają typowe znaczenie

Parametr  $\lambda_{ij}$  jest funkcją siły jonowej i stałych wyznaczonych doświadczalnie, a więc można zapisać:

$$\lambda_{ij} = f(I, z_i, z_j, \beta_{ij}^{(0)}, \beta_{ij}^{(1)}, \beta_{ij}^{(2)}, C_{ij}, \alpha_1, \alpha_2, \Theta_{ij}) \quad (51)$$

Inne dla każdej pary jonów stałe  $\beta_{ij}^{(0)}, \beta_{ij}^{(1)}, \beta_{ij}^{(2)}, C_{ij}, \alpha_1, \alpha_2, \Theta_{ij}$  można znaleźć w cytowanej literaturze, tak jak precyzyjne formuły matematyczne potrzebne do obliczenia każdego parametru [391-395]. Fakt ten pokazuje, jak bardzo złożony jest model. Dla roztworów składających się z wielu jonów, ilość oddziaływań rozpatrywanych przez model, a w tym ilość używanych stałych, jest bardzo duża.

Obecnie jest dostępny darmowy program PHREEQC [396], który umożliwia szacowanie współczynników aktywności, wykorzystując model Pitzer'a, nawet dla skomplikowanych mieszanin.

## II.11. Przegląd jonoforów selektywnych na kationy ołowiu(II)

Jak już pisano w rozdziale II.3 jonofor jest najważniejszym składnikiem membrany, zapewniającym elektrodzie selektywność na wybrany jon. W tej części przedstawiono przegląd najciekawszych jonoforów selektywnych na kationy Pb(II). W roku 1998 ukazała się obszerna praca przeglądowa na temat różnych jonoforów, na ponad 60 jonów, w tym na kationy Pb(II) [120]. W tej części znajduje się krótkie uzupełnienie o nowe jonofory powstałe i opublikowane po roku 1998. Ponieważ najważniejszym parametrem EJS jest potencjometryczny współczynnik selektywności (od niego też zależy granica wykrywalności) to na jego podstawie oceniano dany jonofor. Jako że głównym celem, który przyświeca konstrukcji nowych EJS jest oznaczanie metali toksycznych w wodzie pitnej, dlatego w charakterystykach jonoforów uwzględniono kationy, które występują w wodzie najczęściej i w większym stężeniu. Według [145] należą do nich  $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{H}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$ . Używając dynamicznego modelu odpowiedzi EJS obliczono wymagane współczynniki selektywności, uwzględniając strumień jonów w membranie [145]. Wymagane współczynniki selektywności podano w Tabeli 6. dla wymaganej granicy wykrywalności na ołów  $a_{\text{Pb(DL)}} = 7,2 \cdot 10^{-9} (1,5 \text{ ppb})$  [145].

Tabela 6. Wymagany współczynnik selektywności elektrody selektywnej na Pb(II) potrzebny do osiągnięcia granicy wykrywalności  $7,2 \cdot 10^{-9}$  (1,5 ppb) [145]

Kation przeszkadzający	Stężenie kationu przeszkadzającego	Wymagany $\log K_{PbM}^{pot}$
Na <sup>+</sup>	$3,5 \cdot 10^{-4}$	-3,9
K <sup>+</sup>	$3,8 \cdot 10^{-5}$	-1,9
H <sup>+</sup>	$1,8 \cdot 10^{-8}$	+4,7
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	-2,8
Ca <sup>2+</sup>	$1,6 \cdot 10^{-3}$	-6,6
Mg <sup>2+</sup>	$4,9 \cdot 10^{-4}$	-6,1
Cu <sup>2+</sup>	$4,7 \cdot 10^{-8}$	-2,1
Cd <sup>2+</sup>	$8,9 \cdot 10^{-10}$	-0,4

Na podstawie danych z Tabeli 6. można stwierdzić, że to selektywność na kationy pierwszej i drugiej grupy układu okresowego jest ważniejsza, niż na inne kationy metali ciężkich. Jest to przede wszystkim spowodowane wysokim stężeniem tych kationów w stosunku do niskiego stężenia ołowiu. Często to właśnie selektywność na kation sodu lub wapnia może wyeliminować dany jonofor z praktycznego zastosowania mimo dobrej selektywności na kationy metali toksycznych.

Ze względu na dużą ilość danych, z każdej publikacji wybierano EJS z membraną o najlepszej selektywności, np. w jednej publikacji badano kilka jonoforów, często o podobnej budowie, a także w różnych plastyfikatorach lub składzie membrany. Dane umieszczono w Tabeli 7. Uwzględniając dane znajdujące się w [120] można ocenić liczbę jonoforów na kationy ołowiu(II) (nie zawsze selektywność usprawiedliwia nazywanie tak jonoforów) na około 60 lub więcej. Duża część z nich ma niewystarczającą selektywność do praktycznego zastosowania. Pomimo wykonanego porównania (Tabela 7.) trudno jest jednoznacznie porównać wszystkie jonofory. Bardzo duża ilość pomiarów wyznaczania współczynnika selektywności jest wykonywana w warunkach niezapewniających ich prawidłowe oznaczenie (duże stężenie ołowiu w roztworze wewnętrznym i kondycjonującym), co w konsekwencji uniemożliwia prawidłową ocenę wartości jonoforu. Oczywiście, jeżeli jonofor nie charakteryzuje się dobrą selektywnością, zmiana warunków pomiaru tego nie zmieni.

Tabela 7. Porównanie  $\log K_{pbM}^{pot}$  dla jonoforów (dane opublikowane po 1998 r.)

L.P.	S [mV/dec]	Plastyfikator	$\log K_{pbM}^{pot}$							Lit.
			Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	H <sup>+</sup>	
1	27,9	DOP <sup>1</sup>	-3,7	-4,1	-2,1	-1,9	-2,0	-1,9	-	[397]
2	29,4	DBP	-2,3	-2,2	-3,1	-3,9	-2,8	-2,9	-	[398]
3	29,4	NPOE	-2,5	-2,2	-4,9	-4,1	-2,7	-3,6	-	[399]
4	31,9	NPOE	-2,2	-2,0	-4,0	-4,3	-3,0	-3,2	-	[400]
5	29,3	NPOE	-	-0,4	-1,7	-2,0	-2,1	-2,2	-	[401]
6	27,5	NPOE	-1,8	-0,2	-3,7	-1,4	-3,5	-	-	[402]
7	29,0	BA <sup>2</sup>	-4,8	-4,1	-4,7	-4,2	-4,1	-4,7	-	[403]
8	29,0	AP <sup>3</sup>	-2,6	-2,5	-3,3	-3,2	-2,8	-2,1	-	[404]
9	30,0	DBP	-1,0	-1,3	-1,1	-1,1	-1,0	-2,0	-	[405]
10	29,5	NPOE	-1,9	-1,4	-3,4	-2,3	-2,5	-2,9	-	[406]
11	30,0	DBP	-1,1	-1,2	-2,1	-1,5	-2,0	-1,6	-	[407]
12	29,4	DOP	-8,0	-3,0	-6,0	-7,5	-6,0	-6,9	-	[408]
13	29,7	DOP	-2,2	-1,5	-2,9	-1,6	-2,0	-2,8	-	[409]
14	30,4	NPOE	-0,9	-2,1	-5,4	-4,1	-4,0	-3,5	-	[410]
15	30,5	DEHA	-1,4	-2,0	-4,6	-3,7	-3,9	-3,9	-4,2	[17]
16	28,7	NPOE	-5,6	-6,6	-13,8	-12,3	-4,5	-5,8	-5,6	[39]
17*	29,5	NPOE	-3,3	-4,3	-9,4	-7,5	-3,8	-4,4	-	[411]
18	29,2	DMS <sup>4</sup>	-1,0	-	-1,4	-1,4	-2,2	-1,1	-	[412]
19	29,3	NPOE	-2,8	-2,9	-3,0	-	-1,6	-2,7	-	[412]
20	30,1	BBPA	-4,0	-2,8	-5,8	-4,8	-4,6	-5,2	-	[413]
21	29,6	NPOE	-3,0	-3,0	-	-4,0	-3,1	-3,5	-	[414]
22	31,0	DOS	-3,5	-3,6	-	-4,5	-1,3	-	-	[415]
23	26,8	DBP	-2,5	-3,7	-	-2,8	-1,8	-2,4	-	[416]
24	23,0	DBP	0,9	0,6	-0,8	-0,8	-0,6	-1,0	-	[417]
25	29,2	NPOE	-3,1	-	-3,4	-3,4	-	-3,1	-	[418]
26	30,0	DBP	-1,6	-2,3	-2,1	-3,2	-1,6	-2,1	-	[419]
27	29,0	DBP	-3,8	-3,9	-3,6	-3,4	-2,0	-1,9	-	[420]
28	28,7	DBP	-2,9	-3,1	-3,8	-2,6	-0,7	-2,1	-	[421]
29	29,0	NPOE	-1,2	-1,1	-2,6	-	-2,3	-2,6	-	[422]
30	28,6	NPOE	-3,1	-3,0	-4,0	-3,5	-2,3	-2,9	-	[423]
31*	27,5	NPOE	-6,3	-7,3	-11,0	-13,1	-0,5 -9,2	-5,4	-4,6	[14]

<sup>1</sup>ftalan dioktylu, <sup>2</sup>octan benzylu, <sup>3</sup>acetofenon, <sup>4</sup>sebacynian dimetylu

\*przypadek ten jest dyskutowany szerzej w części eksperymentalnej

Z uwzględnionych publikacji na uwagę zasługuje L.P.16 obecnie najlepszy komercyjnie dostępny [39], pod nazwą Lead Ionophore IV, a jego selektywność nie wynika z tworzenia silnego kompleksu z ołowiem, ale z dużej różnicy stałych trwałości z różnymi jonami [364]. Podobne selektywności, a może nawet lepsze, wykazują L.P. 17 i 31 [14, 411], co nie powinno dziwić ze względu na to, że są to analogi związku

L.P. 16 [39], co nieznacznie (poprawia) zmienia ich selektywność; więcej o tych związkach napisano w części eksperymentalnej.

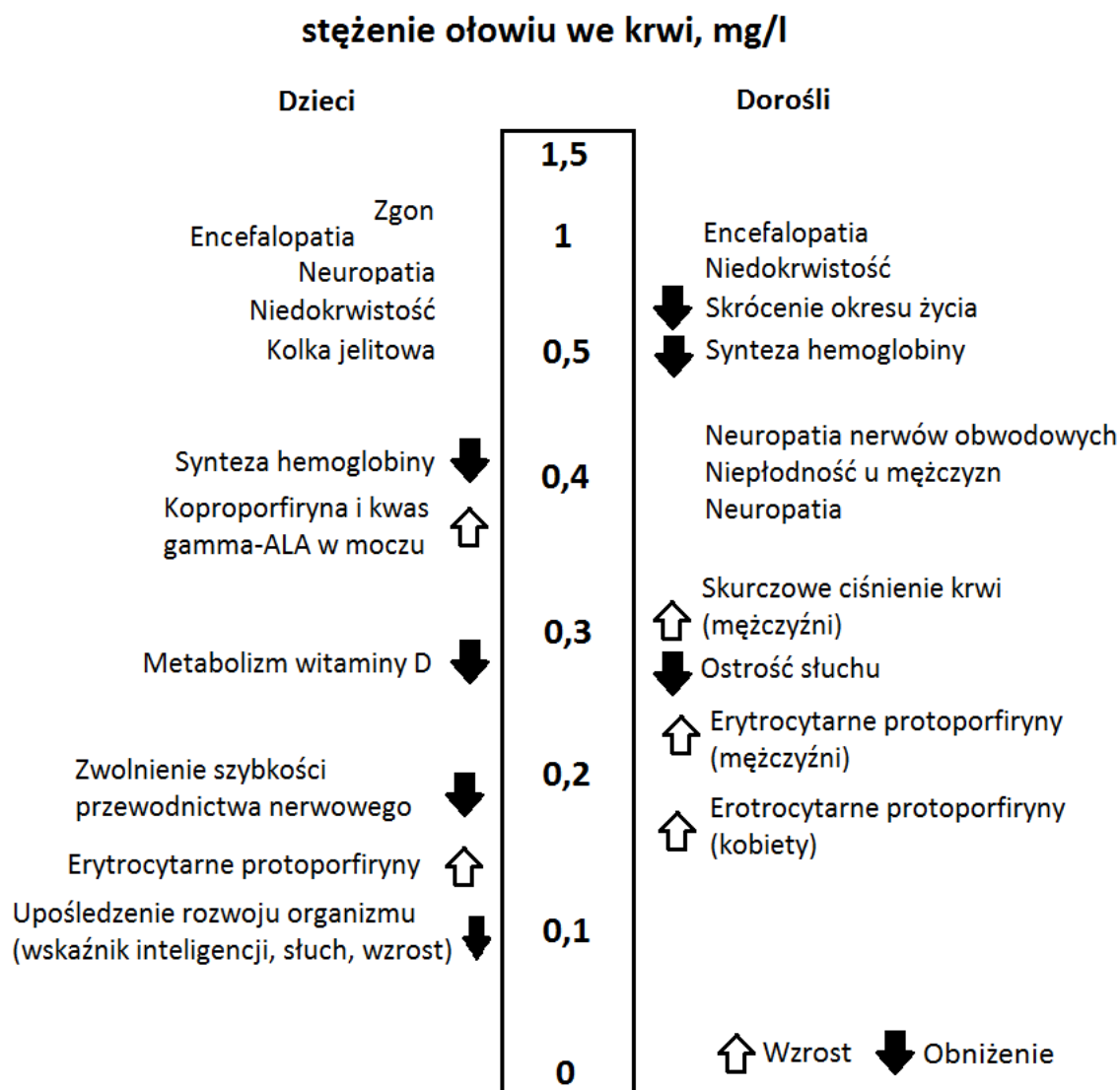
## II.12. Podstawowe wiadomości z toksykologii ołowiu

Ołów może występować na +2 i +4 stopniu utlenienia, a jego zawartość w zewnętrznej warstwie skorupy ziemskiej wynosi średnio 13 mg/kg [424]. Ołów najczęściej występuje w takich minerałach jak: galena (PbS), ceruzyt (PbCO<sub>3</sub>) oraz anaglezyt (PbSO<sub>4</sub>). Wydobywanie, wytop, oczyszczanie, jak również wszystkie procesy związane z końcową produkcją, takie jak: produkcja akumulatorów, kabli, drutów, przemysł chemiczny, produkcja łożysk, osłon przez promieniowaniem i wiele innych, powoduje emisję tego metalu do środowiska i szczególne narażenie na ołów osób pracujących przy produkcji [425].

Inhalacja jest jedną z głównych dróg wchłaniania ołowiu w przypadku osób narażonych zawodowo, przyjmuje się, że nawet 40% ołowiu jest zatrzymywanych w drogach oddechowych [424]. Dla populacji generalnej głównym źródłem ołowiu jest pożywienie, wydajność wchłaniania ołowiu z pożywienia u osób dorosłych wynosi około 10%, tymczasem u dzieci do lat 8 może wynosi nawet 50% [424]. Ołów dostarczony z pokarmem jest w 90% wydalany z kałem, ogólnie 76% ołowiu jest wydalane z moczem, 16% z kałem, 8% innymi drogami [425].

Mechanizm działania toksycznego ołowiu na organizm człowieka objawia się przez hamowanie działania wielu enzymów, syntezy hemu, inhibicji syntezy hemoglobiny, skróceniu życia krwinek czerwonych [424-426].

Ostre zatrucia ołowiu u człowieka zdarzają się rzadko, a śmiertelna dawka nieorganicznych soli ołowiu wynosi 20-30 g [424]. W przypadku ostrych zatruc u człowieka występują takie objawy jak: wymioty, kolka jelitowa, pieczenie w ustach, biegunka, spadek ciśnienia krwi i temperatury ciała, jednocześnie występuje krwimocz i uszkodzenie ośrodkowego układu nerwowego [425].



Rysunek 24. Objawy toksycznego działania ołowiu w zależności od stężenia we krwi u dzieci i dorosłych

Długotrwałemu działaniu ołowiu w organizmie (zatrucia przewlekłe) mogą towarzyszyć różne objawy (Rysunek 24.), dla tego metalu potwierdzono zależność dawka-efekt i dawka-odpowiedź w odniesieniu do stężenia ołowiu we krwi, Rysunek 24. [425]. Wiele badań wskazuje, że dzieci stanowią grupę najbardziej narażoną na toksyczne działanie ołowiu. Zaburzenia ośrodkowego układu nerwowego u dzieci objawiają się w postaci subtelnych zmian behawioralnych, upośledzenia sprawności ruchowej, opóźnienia rozwoju intelektualnego. Stwierdzono, że wzrost stężenia ołowiu we krwi u dzieci ze 100 do 200  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  powoduje obniżenia IQ o 2-3 punktu, co stanowi 20% odchylenia dla normalnego rozkładu wartości IQ populacji [424]. U osób

dorosłych zauważono zaburzenia inteligencji wzrokowej i koordynacji wzrokowo-ruchowej, zmniejszoną zdolność uczenia się, upośledzenia umiejętności wysławiania się i zaburzenia pamięci.

Ołów może wywoływać odwracalne i nieodwracalne zmiany w nerkach. Przy wysokim i krótkim narażeniu obserwuje się odwracalne zmiany kanalikowe objawiające się wzmożonym wydalaniem aminokwasów, fosforanów i glukozy z moczem. Zmiany nieodwracalne (przewlekła neuropatia ołowicza), takie jak: stwardnienie tętnic, zwłóknienia śródmiąższowe, zanik kłębuszków, mają charakter postępujący i mogą prowadzić do całkowitej niewydolności nerek, nawet po długim okresie od czasu ich narażenia [424].

Podwyższenie stężenia ołowiu we krwi powoduje wzrost ciśnienie tętniczego. Wzrost stężenia ołowiu ze 100 do 180  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  powoduje wzrost rozkurczowego ciśnienia krwi o 2 mm Hg, co jak się sądzi, jest odpowiedzialne ze zwiększoną liczbę zawałów serca [424-426]. Są także doniesienia, że ołów hamuje syntezę i naprawę łańcuchów DNA, zwiększa ryzyko poronienia (stężenia ołowiu we krwi matki i dziecka są niemal identyczne), zwiększa ryzyko raka nerek, płuc i żołądka, osłabia system odpornościowy [426].

### **II.13. Funkcja elektrody odniesienia w pomiarach potencjometrycznych**

Do tej pory głównym tematem tej części pracy była elektroda wskaźnikowa. Zgodnie z Rysunkiem 4 potencjometryczny układ pomiarowy składa się z dwóch elektrod, elektrody wskaźnikowej i odniesienia (RE). Elektroda odniesienia ma za zadanie zapewnić stały potencjał, względem którego potencjał elektrody wskaźnikowej jest mierzony [427]. Zdarza się, że funkcja elektrody odniesienia jest niedoceniane, a tymczasem należy traktować ją na równi z elektrodą wskaźnikową. Może to wynikać z tego, że właściwa konstrukcja RE nie zmieniła się od wielu lat (w odróżnieniu od elektrody wskaźnikowej), a ilość prac poświęconych RE jest dużo mniejsza, niż elektrod wskaźnikowych.

Konstrukcja klasycznej elektrody odniesienia składa się z tzw. elektrody drugiego rodzaju (zazwyczaj drucika srebrnego pokrytego chlorkiem srebra, Ag/AgCl



lub Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) zanurzonego w roztworze chlorków, roztwór ten jest oddzielony przegrodą (spiekem, szlifem, diafragmą), aby zapewnić elektryczne połączenia w całym układzie potencjometrycznym (Rysunek 4.). Czasami elektroda drugiego rodzaju jest zastąpiona elektrodą redoks.

Jakość RE jest szczególnie ważna w potencjometrii bezpośredniej przy pomiarach pH i elektrolitów krwi, gdzie potencjał kilku EJS jest mierzony w bardzo małej objętości próbki. Od RE wymaga się zapewnienia stabilnego potencjału, który nie zostaje zmieniony przez próbkę, a RE nie zmienia składu próbki. Oczywiście najlepiej, gdy RE jest łatwa w produkcji i stosowaniu, bez serwisowa (*service-free*) i trwała. W klasycznej RE ważną rolę odgrywa natura połączenia ciekłego (LJ). Kiedy, na przykład LJ zostaje zapchane przez składniki próbki (częsty problem w pomiarach krwi [146]) lub po prostu słabej jakości wykonanie LJ, błąd powodowany powstającym potencjałem na ciekłym złączu wzrasta. Połączenie RE za pomocą LJ staje się kluczowe w próbkach o wysokiej lub niskiej sile jonowej, np. woda używana w elektrowniach. Kolejnym problemem z klasycznymi RE jest niemożliwość ich miniaturyzacji, ze względu na wymagania pracy w pozycji pionowej, uzupełnianie roztworu wewnętrznego, co w przypadku małych elektrod stawało się bardzo uciążliwe.

Jak już wspomniano, na ciekłym połączeniu powstaje potencjał, zwany potencjałem dyfuzyjnym. Potencjał dyfuzyjny występuje na granicy dwóch roztworów o różnym składzie. Z tego względu występuje gradient stężeń i dyfuzja jonów, która w ostateczności ma doprowadzić do wyrównania stężeń po obu stronach. Z powodu różnej ruchliwości jonów, część jonów porusza się szybciej od innych. Różne szybkości dyfuzji powodują separację ładunku i powstanie pola elektrycznego, pole elektryczne zwalnia jony szybsze, a przyspiesza jony wolniejsze. W końcu zostaje osiągnięty stan ustalony (lokalna równowaga) i stały przepływ jonów. Potencjał dyfuzyjny jest opisywany następującą zależnością [428]:

$$E_D = \frac{-RT}{F} \int_A^B \sum \frac{t_i}{z_i} d \ln a_i \quad (52)$$

gdzie  $E_D$  potencjał dyfuzyjny,  $A$  i  $B$  oznaczają dwa roztwory o różnym składzie,  $t_i$  liczba przenoszenia jonu  $i$ ,  $z_i$  ładunek jonu  $i$ , inne oznaczenie jak zazwyczaj

Należy zaznaczyć, że wyrażenie (52) jest słuszne niezależnie od rodzaju połączenia ciekłego, jednak, aby scałkować równanie (52) należy przyjąć nietermodynamiczne

założenia [428], takie jak: gradient stężenia w ciekłym połączeniu jest liniowy, współczynniki aktywności i ruchliwość jonów przyjęte jako stałe, co prowadzi do dobrze znanego równanie Henderson'a [429, 430]:

$$E_D = \frac{-RT}{F} \cdot \frac{\sum z_i u_i (c_{iB} - c_{iA})}{\sum z_i^2 u_i (c_{iB} - c_{iA})} \cdot \frac{\sum z_i^2 u_i c_{iB}}{\sum z_i^2 u_i c_{iA}} \quad (53)$$

gdzie  $u_i$  ruchliwość jonu  $i$ ,  $c$  stężenie, inne oznaczenia jak poprzednio.

Opracowano również inne równanie do obliczenia potencjału dyfuzyjnego, większość z nich można uznać za bardziej rygorystyczne pod względem założeń, ale pomimo tego nie dają wyników różniących się znacznie od równania (53). Również model NPP zastosowano do oszacowanie potencjału dyfuzyjnego [41, 42].

W potencjometrii bezpośredniej nawet mała zmiana potencjału w LJ może prowadzić do błędnego wyniku, w szczególności, gdy zakres stężeń (potencjałów) jest wąski. Jednym z takich przykładów jest krew, gdzie zakresy stężeń i potencjałów wynoszą:  $\text{Ca}^{2+}$  1,0 do 1,5 mmol/dm<sup>3</sup>,  $\text{K}^+$  3,0 do 6,0 mmol/dm<sup>3</sup> i  $\text{Na}^+$  120 do 160 mmol/dm<sup>3</sup>, co prowadzi odpowiednio do 5,2, 17,8, 6,4 mV [431] (zakresy te mogą się różnić w zależności od źródła). Należy również pamiętać, że równanie (53) pozwala oszacować potencjał dyfuzyjny, co w jednych zastosowaniach jest wystarczające, a w innych (jak próbki krwi) może być kwestionowane, szczególnie, że z założenia nie zna się składu próbki, a więc i trudno jest szacować potencjał w LJ. Z tego względu formułuje się wymagania dotyczące potencjału dyfuzyjnego (nie zawsze spełnione [146, 431]):

- wartość potencjału dyfuzyjnego powinna być możliwie mała
- zmiana potencjału dyfuzyjnego wynikające ze zmiany roztworu próbki powinna być możliwie mała
- zmiana potencjału dyfuzyjnego wynikająca ze zmiany składu roztworu wewnętrznego powinna być możliwie mała

Aby to osiągnąć, zazwyczaj stosuje się elektrolit o wysokim stężeniu w roztworze wewnętrznym RE (zazwyczaj 3M KCl). To jednak prowadzi do innych problemów, przede wszystkim w pomiarach biologicznych i medycznych, może powodować denaturację białek i/lub krystalizację elektrolitu, co w obydwu przypadkach jest przyczyną niestabilności RE. Problem można rozwiązać przez stosowanie rozcieńczonego roztworu elektrolitu, ale prowadzi do wysokiego potencjału

dyfuzyjnego [431]. Rozwiązanie problemu elektrody odniesienia zostało porównane do odnalezienia Świętego Grała “finding the Grail” [432], co w pewnym sensie najlepiej opisuje elektrodę odniesienia.

### II.13.1. Rozwój elektrody odniesienia

Rozwój RE polega przede wszystkim na poszukiwaniu nowej konstrukcji RE wykonanej w technologii *all-solid-state*. Wyeliminowanie roztworu wewnętrznego z RE pozwoli na miniaturyzację, tak jak w przypadku elektrod jonoselektywnych. Jednak zadanie to jest dużo trudniejsze niż w przypadku EJS. Proponowane nowe konstrukcje elektrod można podzielić w następujący sposób:

- a) sól o podobnej ruchliwości kationu i anionu rozproszona w polimerze lub innym materiale, są to elektrody typu *all-solid-state* i mają kilka przewag nad typowymi RE: nie trzeba uzupełniać roztworu wewnętrznego, mogą pracować w dowolnej pozycji, minimalizacja potencjału dyfuzyjnego, są stosunkowo łatwe do miniaturyzacji i możliwe do przygotowania w różnych rozmiarach i kształtach. Elektrodę tego typu zaproponował Diamond [433-435], gdzie KCl rozproszona w żywicy poliwinylowej pozostaje w stosunku 1:1. Materiał ten nazywany też Refex® zastosowano jako elektrodę odniesienia i jako połączenie dwóch roztworów (zamiast spieku). Niestety dokładny skład i rodzaj żywicy nie jest znany. Podobne rozwiązanie zaproponowało kilku innych autorów wykorzystując inne materiały, w których sól została rozproszona: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PTFE, żywica formaldehydowa, poliakryalny, polipropylowęglany, poliestry [436-440]. Vonau i współpracownicy zaproponowali elektrodę, w której drucik Ag/AgCl został „spieczony” w przetopionym KCl [441]. Idea działania tego typu elektrod polega na kontrolowanym i wolnym uwalnianiu KCl z danego materiału. Ten sam autor zaproponował kilka innych tego typu elektrod, opartych o np. „brąz molibdenowy”, jednak wszystkie z nich charakteryzowały się stosunkowo dużym oporem (1-500 MΩ) i nieodtworzalnym potencjałem [5, 440, 442].
- b) dwie elektrody jonoselektywne połączone równolegle, jedna elektroda kationoselektywna druga anionoselektywna. Każda z tych elektrod powinna

odpowiadać na zmianę stężenia zgodnie z równaniem Nernsta, a więc np.: 10-krotny wzrost stężenia KCl powinien spowodować zmianę +59 mV EJS kationowej i -59 mV EJS anionowej i w konsekwencji zrównoważyć zmiany sygnału. Oczywiście ten pomysł jest bardzo ograniczony, tylko do warunków laboratoryjnych i ściśle kontrolowanych. Każda membrana posiada pewną selektywność i nie odpowiada na zmianę stężenia idealnie, ale największym problemem jest inna odpowiedź na jony o różnym ładunku, np.  $MgCl_2$  [443-445].

- c) wykorzystanie membrany „nieczulej” na zmiany aktywności jonów, pomysł ten polega na zaprojektowaniu membrany, która pod wpływem zmiany aktywności jonów w próbce nie zmienia potencjału. Stosowano różne dodatki do membrany, a także różne polimery [284, 290, 446-461]. Membrany takie stosowane są w elektrodach o konstrukcji klasycznej, a także typu *solid-state*. Nie jest znany dokładny mechanizm działania takich membran, jeżeli np. membrana działa jak spiek (lub podobnie) i polega na uwalnianiu KCl z roztworu wewnętrznego do próbki, to konstrukcja elektrody typu *solid-state*, a co za tym idzie, miniaturyzacja nie będzie możliwa.
- d) zastosowanie EJS selektywnej na polijony. Podstawą pomysłu jest stosowanie EJS selektywnej na jony o dużym ładunku (np. heparyna) [462]. Zasada działania jest bardzo prosta; zgodnie z równaniem Nernsta czułość EJS jest odwrotnie proporcjonalna do wielkości ładunku jonu, jeżeli ładunek jonu jest duży, to czułość elektrody jest mała. Ponieważ antykoagulanty, takie jak heparyna są polijonami, taką elektrodę można stosować dla próbek krwi, a wahanie stężenia polijonu, dzięki małej czułości EJS, tylko nieznacznie wpływają na sygnał elektrody.

### III. Część doświadczalna

#### III.1. Odczynniki

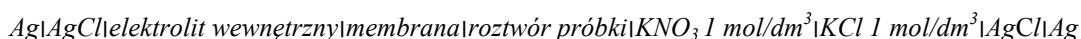
Nazwa	Wzór/Skrót	Czystość	Producent
Azotan(V) ołowiu(II)	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	99,99%	Sigma-Aldrich/Fluka
Azotan(V) miedzi(II)	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	cz.d.a.	POCH
Azotan(V) kadmu(II)	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	cz.d.a.	POCH
Azotan(V) wapnia	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	cz.d.a.	POCH
Chlorek manganu	MnCl <sub>2</sub>	cz.d.a.	POCH
Azotan(V) baru	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	cz.d.a.	POCH
Chlorek strontu	SrCl <sub>2</sub>	cz.d.a.	POCH
Chlorek magnezu	MgCl <sub>2</sub>	cz.d.a.	POCH
Azotan(V) niklu(II)	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	cz.d.a.	POCH
Azotan(V) kobaltu(II)	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	cz.d.a.	POCH
Azotan(V) cynku(II)	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	cz.d.a.	POCH
Chlorek cezu	CsCl	cz.d.a.	POCH
Chlorek litu	LiCl	cz.d.a.	POCH
Azotan(V) potasu	KNO <sub>3</sub>	cz.d.a.	POCH
Azotan(V) sodu	NaNO <sub>3</sub>	cz.d.a.	POCH
Chlorek potasu	KCl	cz.d.a.	Sigma-Aldrich
adypinian bis(1-butylo-pentylu)	BBPA	≥98%	Sigma-Aldrich/Fluka
sebacynian bis(2-etyloheksylu)	DOS	≥97%	Sigma-Aldrich/Fluka
eter 2-nitrofenylo-wo-oktylowy	NPOE	≥99%	Sigma-Aldrich/Fluka
4-chlorofenyloboran potasu	KTpCIPB	≥98%	Sigma-Aldrich/Fluka
Polichlorek winylu	PCW	-	Sigma-Aldrich/Fluka
Octan winylu	VA	≥99%	Sigma-Aldrich
3,4-etyleno-1,4-dioksytiofen	EDOT	97%	Sigma-Aldrich
sól dwusodowa kwasu etyleno-diaminotetraoctowego	Na <sub>2</sub> EDTA	cz.d.a.	POCH
polistyreno sulfonian sodu	NaPSS	-	Sigma-Aldrich
tetrahydrofuran	THF	≥99,5%	Sigma-Aldrich/Fluka
Drucik srebrny	Ag	≥99,99%	Sigma-Aldrich
Tlenek srebra	Ag <sub>2</sub> O	≥99,99%	Sigma-Aldrich
2,2-dimethoxy-2-fenyloacetofenon	DMPP	99%	Sigma-Aldrich
kwas azotowy (V)	HNO <sub>3</sub>	98%	POCH

#### III.2. Stosowane procedury pomiarowe

##### III.2.1. Procedura przygotowania membran z badanymi jonoforami

Składniki membrany: jonofor 2,25 %wag, PCW 32,5 %wag, plastyfikator (NPOE – eter 2-nitrofenylo-wo-oktylowy lub BBPA – adypinian bis(1-butylo-pentylu)) 65 %wag, wymiennicz jonowy KTpCIPB – 4-chlorofenyloboran potasu 0,25 %wag odważono na wadze analitycznej z dokładnością do 0,1 mg uzyskując masę całkowitą 185 mg, potem zostały rozpuszczone w 1,5 ml świeżo destylowanego i suszonego THF. Homogeniczny

roztwór wylano do szklanego pierścienia o średnicy 24 mm i zostawiono na 20 godzin do odparowania THF. Po 20 godzinach z otrzymanej membrany wycięto mniejsze membranki o średnicy 7 mm i umieszczono w obudowie elektrody typu IS 561 (Moeller S. A., Zurich, Switzerland). Stosowano elektrolit wewnętrzny o składzie:  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$   $10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup>,  $\text{Na}_2\text{EDTA}$   $5 \cdot 10^{-2}$  lub  $10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup>. Jako elektrodę odniesienia zastosowano elektrodę z podwójnym płaszczem Eurosensor EAgClK – 312. Układ pomiarowy schematycznie zapisany:



Pomiary prowadzono w temperaturze pokojowej za pomocą 16-kanalowego multivoltomierza LAWSON LAB (USA) z komputerową rejestracją danych.

### III.2.2. Wyznaczanie współczynników selektywności i charakterystyki EJS

Roztwory do badań zostały sporządzone w postaci soli chlorkowych lub azotanowych w przedziale stężeń  $10^{-6}$  mol/dm<sup>3</sup> –  $10^{-1}$  mol/dm<sup>3</sup> (lub  $10^{-2}$  mol/dm<sup>3</sup> dla niektórych metali ciężkich). Roztwory soli metali zostały sporządzone w wodzie o przewodnictwie właściwym  $\kappa < 1$  [ $\mu\text{S}/\text{cm}$ ]. Sole hydrolizujące sporządzano w roztworze kwasu azotowego (V) o pH=4. Współczynniki aktywności oszacowano, stosując pół-empiryczne równanie Pitzer'a, które opisuje nieidealne zachowanie się elektrolitu nawet w wysokich stężeniach [391-394]. Współczynnik aktywności obliczano, biorąc pod uwagę reakcje zachodzące w roztworze, tzn. reakcje kompleksowania z  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{OH}^-$  (hydroliza). Do obliczeń zastosowano program komputerowy PHREEQC w wersji 2.17 (David Parkhurst, U.S. Geological Survey) [396].

Współczynniki selektywności wyznaczano metodą oddzielnych roztworów (SSM) zgodnie z procedurą opisaną przez Bakker'a i obliczono zgodnie z następującym równaniem [51, 140]:

$$\log K_{Pb,M}^{pot} = \frac{E_M^0 - E_{Pb}^0}{S_{Pb}}$$

gdzie:  $E_M^0$  - potencjał elektrody w roztworze kationu przeszkadzającego interpolując do  $\log(a)=0$ ,  $E_{Pb}^0$  - potencjał elektrody roztworu kationu Pb(II) interpolując do  $\log(a)=0$ ,  $S_{Pb}$  – nachylenie charakterystyki (czułość) dla kationów Pb(II),  $K_{Pb,M}^{pot}$  - potencjometryczny współczynnik selektywności, gdzie jonem głównym jest Pb(II)

### III.2.3. Wyznaczanie stałych trwałości kompleksów w membranie jonoselektywnej metodą sandwiczową

Przygotowano membrany (z jonoforem i bez jonoforu), zgodnie z procedurą opisaną w pkt. III.2.1. Z membrany wycięto 6-7 mniejszych membran o średnicy 7 mm i kondycjonowano przez 24 godziny w roztworach odpowiednich soli metali o stężeniu 0,01 mol/dm<sup>3</sup> (BBPA/PCW) lub 0,001 mol/dm<sup>3</sup> (NPOE/PCW). Po 24 godzinach membranę bez jonoforu zamontowano w obudowie elektrody typu IS 561, dodając jako elektrolit wewnętrzny roztwór, w którym membranę kondycjonowano. Zmierzono SEM dla elektrody z membraną bez jonoforu w tym samym roztworze (po obu stronach membrany był ten sam roztwór). Membranę z jonoforem i bez jonoforu wyjęto z roztworu kondycjonującego, osuszono i uważnie skleiono ze sobą. Membranę sandwiczową zamontowano w obudowie elektrody typu IS 561. Przed zamontowaniem membrany sprawdzono, czy pomiędzy warstwami nie ma bąbelków powietrza lub cieczy. Zmierzono wartość SEM dla membrany sandwiczowej. Od momentu sklejenia membran nie powinno minąć więcej niż 2 min przed pomiarem potencjału. Stałą kompleksowania obliczono z następującego wzoru;

$$\beta_{ILn} = \left( L_T - \frac{nR_T}{z_I} \right)^{-n} \exp\left( \frac{E_M z_I F}{RT} \right)$$

gdzie  $R_T$  - to całkowite stężenie wymiennicza jonowego (soli liofilowej) w membranie,  $n$  - to stechiometria tworzącego się kompleksu ligand-metal (założenie  $n=1$ ),  $E_M$  - to SEM obliczone jako różnica potencjałów pomiędzy membraną sandwiczową a membraną bez jonoforu

### III.2.4. Procedura syntezy polimeru przewodzącego, (PEDOT), przygotowania EJS i wyznaczenia współczynników selektywności

Przed polimeryzacją, elektroda pracująca, oparta na węglu szklistym, została wypolerowana przy użyciu proszku Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o ziarnistości 0,3 μm. Następnie elektroda ta została poddana czyszczeniu chemicznemu, polegającemu na płukaniu kolejno w roztworach: 1 mol/dm<sup>3</sup> KOH w metanolu, wodzie dejonizowanej, 5-10% HNO<sub>3</sub>, wodzie dejonizowanej. Do syntezy PEDOTu zastosowano metodę galwanostatycznej polimeryzacji. Elektrode pracującą (uprzednio przygotowaną) o powierzchni 0,07 cm<sup>2</sup>,

drut węglowy (jako elektrodę pomocniczą) i elektrodę odniesienia zanurzono w roztworze 0,01M EDOT (3,4-etyleno-1,4-dioksytyfen – monomer) i 0,1 mol/dm<sup>3</sup> NaPSS jako elektrolit. Po włączeniu prądu stałego o natężeniu 0,01414 mA (0,2 mA/cm<sup>2</sup>) w czasie 714 s. PEDOT osadzał się na elektrodzie pracującej, co można było zaobserwować zmianą barwy światła odbitego od powierzchni.

Na tak przygotowaną elektrodę nakrapiono 40 µl (2 razy po 20µl) uprzednio przygotowanego roztworu membrany o składzie: 0,8% (w/w) jonofor, 0,2% (KTPCIPB), 33% PCW, 66% plastyfikator. Zastosowano dwa rodzaje plastyfikatorów: DOS i NPOE. Roztwory do badań zostały sporządzone w postaci soli chlorkowych lub azotanowych w przedziale stężeń 10<sup>-6</sup> mol/dm<sup>3</sup> – 10<sup>-1</sup> mol/dm<sup>3</sup> (lub 10<sup>-2</sup> mol/dm<sup>3</sup> dla niektórych metali ciężkich). Następnie dodając je w odpowiedniej kolejności do roztworu, otrzymywano zakres stężeń 10<sup>-9,3</sup> mol/dm<sup>3</sup> -10<sup>-3</sup> mol/dm<sup>3</sup>. Roztwory soli metali zostały sporządzone w wodzie o przewodnictwie właściwym κ < 0,1 [µS/cm]. Sole hydrolizujące sporządzono w roztworze kwasu azotowego(V) o pH=4. Współczynniki aktywności oszacowano, stosując półempiryczne równanie Pitzer'a, które opisuje nieidealne zachowanie się elektrolitu, nawet w wysokich stężeniach [391-394]. Współczynniki aktywności obliczano, biorąc pod uwagę reakcje zachodzące w roztworze, tzn. reakcje kompleksowania z Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, OH<sup>-</sup> (hydroлиза). Do obliczeń zastosowano program komputerowy PHREEQC w wersji 2.17 (David Parkhurst, U.S.Geological Survey) [396].

Współczynniki selektywności wyznaczono metodą oddzielnych roztworów (SSM), zgodnie z procedurą opisaną przez Bakker'a i obliczono zgodnie z następującym równaniem [51, 140]:

$$\log K_{Pb,M}^{pot} = \frac{E_M^0 - E_{Pb}^0}{S_{Pb}}$$

gdzie:  $E_M^0$  - potencjał elektrody w roztworze kationu przeszkadzającego, interpolując do  $\log(a)=0$ ,  $E_{Pb}^0$  - potencjał elektrody roztworu kationu Pb(II) interpolując do  $\log(a)=0$ ,  $S_{Pb}$  – nachylenie charakterystyki (czułość) dla kationów Pb(II),  $K_{Pb,M}^{pot}$  - potencjometryczny współczynnik selektywności, gdzie jonem głównym jest Pb(II)

Aby wyznaczyć tzw. „rzeczywiste” współczynniki selektywności, kalibracje elektrody przeprowadzano, zaczynając od kationu najmniej przeszkadzającego.



### III.2.5. Procedury wykorzystane do oznaczania kationów ołowiu

Elektrody typu *all-solid-state* przygotowano zgodnie z procedurą opisaną w III.2.4. z membranami zawierającymi jonofor **1** i **3**.

#### *Procedura pobierania próbek*

Pięć próbek wody odciekowej oznaczonych jako 1-5 pobierano na terenie byłej kopalni srebra mieszczącej się na Południowo-Zachodnim Archipelagu Fińskim w rejonie miasta Turku/Abo. Próbki pobierano w różnej odległości od głównego szybu (20, 35, 40 i 55 m). Został pobrany co najmniej 1 litr każdej próbki. Po przeniesieniu do laboratorium wyznaczono pH każdej próbki, a następnie wszystkie próbki zostały zamrożone. Dzień przed wykonaniem oznaczenia, próbkę odmrażano w temperaturze pokojowej pod wyciągiem. Skład każdej próbki został wyznaczony za pomocą potencjometrii bezpośredniej oraz techniką ICP-MS.

#### *Procedura oznaczania ołowiu za pomocą potencjometrii bezpośredniej*

Do oznaczania wolnego ołowiu w próbkach 1-5 przygotowano zestaw 3 nowych elektrod każdego typu. Elektrody kondycjonowano w ciągu nocy w roztworze  $10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup> Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> dla próbek 1, 2, 3 i 5. W przypadku próbki numer 4 elektrody kondycjonowano w ciągu nocy w roztworze  $10^{-6}$  mol/dm<sup>3</sup> Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Elektrody do oznaczania ołowiu w próbkach 1, 2, 3 i 5 kalibrowano w zakresie pPb=(6-3), a dla próbki numer 4 w zakresie pPb=(9-6). Kalibracja została wykonana za pomocą podwójnej sprzężonej biurety automatycznej Metrohm Dosino 700 przez kolejne 10-krotne rozcieńczenia. Biurety zaprogramowano do rozcieńczenia roztworu wzorcowego za pomocą świeżo dejonizowanej wody (18,2 MΩcm). W czasie kalibracji utrzymywano stałą siłę jonową  $10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup> KNO<sub>3</sub>. Po każdym rozcieńczeniu potencjał elektrody mierzono 10 min. z zapisem potencjału co 10 sekund. Potencjał końcowy elektrody obliczano jako średnią z 5 ostatnich pomiarów (50 sekund). Po zakończeniu kalibracji elektrody płukano świeżo dejonizowaną wodą, a następnie zanurzano w roztworze próbki, a potencjał mierzono tak, jak to opisano wyżej. Następnie elektrody ponownie płukano dejonizowaną wodą i powtarzano procedurę kalibracji. Stężenie wolnego ołowiu obliczono jako  $pPb = -\log(c_{Pb})$  na podstawie krzywej kalibracyjnej uzyskanych z dwóch kalibracji, przed i po pomiarze w próbce. Pomiar wykonywano raz dziennie dla każdej próbki, trzy dni z rzędu. Niepewność oszacowano na podstawie następującego wyrażenia:

$$U(pPb) = k \cdot pPb \cdot \sqrt{\left(\frac{u_{cal}}{pPb}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{n-1}}{\sqrt{n} \cdot pPb}\right)^2}$$

gdzie:

$pPb$  – stężenia wyrażone w skali logarytmicznej  $pPb = -\log(c_{Pb})$ , obliczone na podstawie krzywej kalibracyjnej

$k$  – współczynnik rozszerzenia,  $k=2$

$U(pPb)$  – rozszerzona niepewność

$n$  – liczba pomiarów dla próbki

$\sigma_{n-1}$  – odchylenie standardowe

$u_{cal}$  – niepewność etapu kalibracji, obliczona z następującego wyrażenia:

$$u_{cal} = \frac{S_{xy}}{S_{pb}} \cdot \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(pPb_s - pPb_{av})^2}{\sum_{i=1}^n (pPb_i - pPb_{av})^2}}$$

gdzie:

$S_{xy}$  – reszkowe odchylenie standardowe

$S_{pb}$  – nachylenie krzywej kalibracyjnej (czułość elektrody)

$p$  – liczba powtórzeń wykonanych dla jednej próbki

$n$  – liczba roztworów wzorcowych

$pPb_s$  – wartość stężenia próbki obliczona na podstawie krzywej kalibracyjnej dla której wyznacza się niepewność

$pPb_{av}$  – średnia wartość stężenia wszystkich próbek wzorcowych

### **III.3. Badania właściwości jonoforowych**

Pierwszym etapem badań właściwości jonoforowych w EJS nowych związków jest wyznaczanie charakterystyk elektrod z jonoforami na różne kationy metali, a następnie wyznaczanie potencjometrycznych współczynników selektywności jedną z rekomendowanych przez IUPAC metod. W celu lepszego scharakteryzowania poszczególnych jonoforów, wyznaczono stałe trwałości kompleksów „jonofor-kation metalu” w membranie jonoselektywnej. Stosowane procedury opisano poniżej.

### III.3.1. Charakterystyki i współczynniki selektywności elektrod z jonoforami 1-6

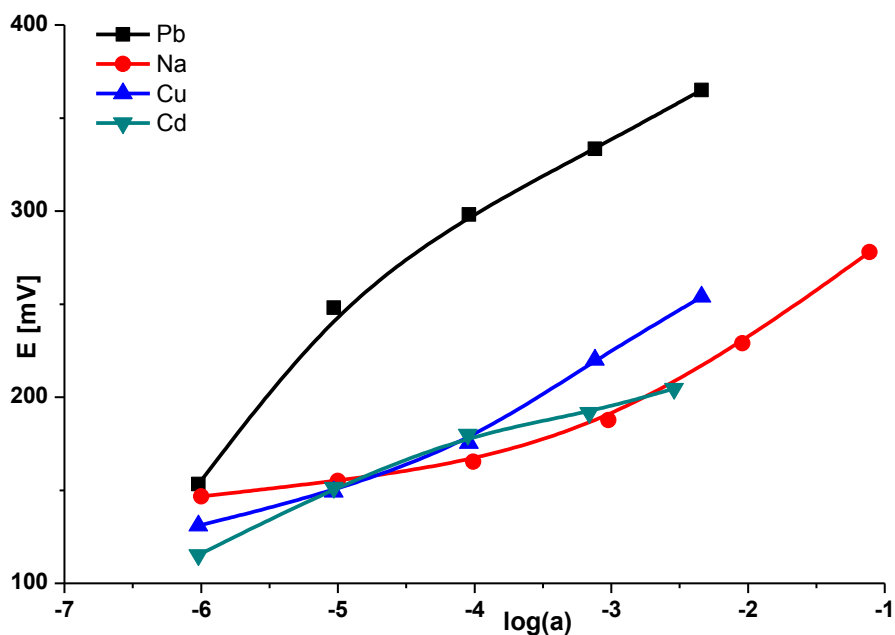
Wyznaczono charakterystyki elektrod z membranami zawierającymi pochodne tioamidowe 1-6 na szereg kationów. Membrany zawierające związki 1-3 i 6 przygotowano w dwóch plastyfikatorach (NPOE i BBPA), a związki 4 i 5 w plastyfikatorze NPOE. Dla porównania i potwierdzenia prawidłowości stosowanych procedur zbadano również związek dostępny komercyjnie oznaczony jako IV [125]. Związek ten był wykorzystany w badaniach nad obniżeniem granicy wykrywalności z jednoczesnym potwierdzeniem wysokiej selektywności, dzięki zastosowaniu nowej procedury do wyznaczenia rzeczywistych współczynników selektywności [39].

Wyznaczone nachylenie charakterystyk (czułość) na jon główny ( $Pb^{2+}$ ) i najważniejsze jony przeszkadzające przedstawiono w Tabeli 8. Wszystkie badane elektrody wykazywały nachylenie charakterystyki zgodne z równaniem Nernsta ( $S \approx 30$  mV/dec) na kation ołowiu(II). Stosując jako elektrolit wewnętrzny roztwór  $Pb(NO_3)_2$   $10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup> +  $Na_2EDTA$   $5 \cdot 10^{-2}$  mol/dm<sup>3</sup> uzyskiwano zazwyczaj tzw. nachylenie (skok) super-nernstowskie dla stężenia  $c < 10^4$  mol/dm<sup>3</sup>. Jest to spowodowane gradientem stężenia kationu ołowiu(II) w kierunku roztworu wewnętrznego w membranie, co przy niższych stężeniach powoduje „odsysanie” jonu głównego z warstwy przymembranowej i obniżenie jego stężenia w tej warstwie [39, 40]. Przykłady tego typu odpowiedzi EJS pokazano na Rysunku 25 i 26. Nachylenie super-nernstowskie nie jest pożądane w przypadku typowych zastosowań analitycznych, jednak umożliwia wyznaczenie rzeczywistych współczynników selektywności; oczywiście do obliczenia parametru  $E^0$  wykorzystuje się punkty leżące powyżej super-nernstowskiego skoku [39, 51, 140, 146]. W przypadku jonów przeszkadzających również uzyskano nachylenia charakterystyk bliskie nernstowskiemu, jednak czasami tylko w wąskim zakresie, co może świadczyć o słabym oddziaływaniu między jonoforem i kationem metalu [146]. Uzyskanie wartości nachyleń bliskich teoretycznemu (nernstowskiemu) jest wymagane do wyznaczenia rzeczywistych współczynników selektywności. Zauważyć można, że elektrody ze związkami 4 i 5 wykazują nieznacznie niższe nachylenia, niż inne pochodne, jednak nadal można wnioskować o odpowiedzi zgodnej z równaniem Nernsta.

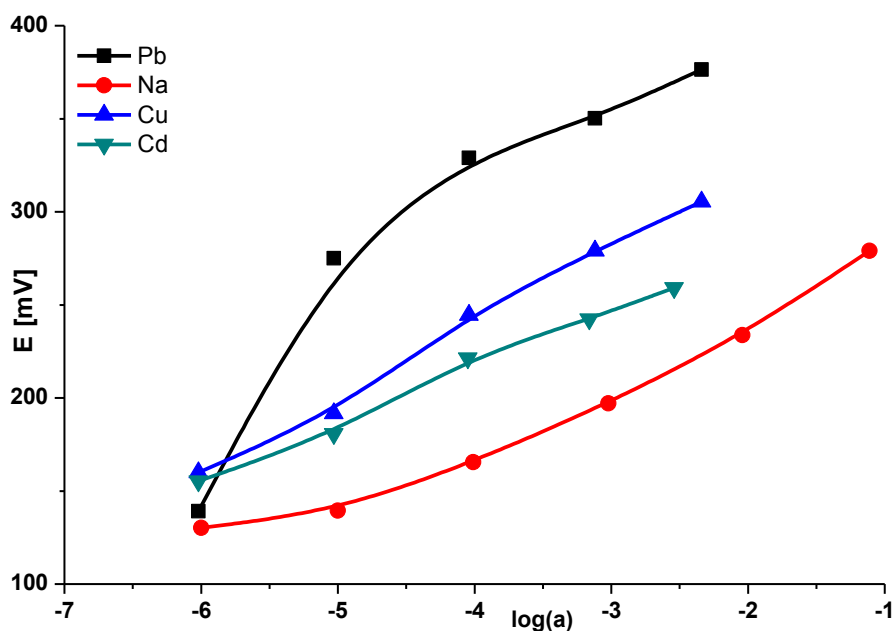
Tabela 8. Wyznaczone nachylenie charakterystyk EJS z jonoforami 1-6 i IV

Jonofor	plastyfikator	kation	S [mV/dec] ( $\sigma_{n-1}$ )	LR	Struktura jonoforu
1	BBPA	Pb <sup>2+</sup>	32,5 (1,1)	6-2	
		Cu <sup>2+</sup>	29,9 (1,5)	5-2	
		Na <sup>+</sup>	50,1 (0,9)	5-1	
		Cd <sup>2+</sup>	26,4 (1,2)	5-2	
1	NPOE	Pb <sup>2+</sup>	29,6 (0,5)	6-2	
		Cu <sup>2+</sup>	27,2 (1,9)	5-2	
		Na <sup>+</sup>	49,8 (1,6)	4-1	
		Cd <sup>2+</sup>	25,7 (1,7)	4-2	
2	BBPA	Pb <sup>2+</sup>	32,1 (1,0)	5-2	
		Cu <sup>2+</sup>	30,1 (1,8)	5-2	
		Na <sup>+</sup>	50,1 (0,6)	4-1	
		Cd <sup>2+</sup>	26,1 (1,4)	3-1	
2	NPOE	Pb <sup>2+</sup>	31,6 (1,9)	5-2	
		Cu <sup>2+</sup>	27,5 (1,2)	5-2	
		Na <sup>+</sup>	52,1 (1,1)	3-1	
		Cd <sup>2+</sup>	27,8 (1,9)	3-1	
3	BBPA	Pb <sup>2+</sup>	29,2 (1,7)	6-2	
		Cu <sup>2+</sup>	57,6 (1,8)* 29,8 (1,1)	6-2	
		Na <sup>+</sup>	53,3 (0,8)	5-1	
		Cd <sup>2+</sup>	23,4 (1,8)	6-2	
3	NPOE	Pb <sup>2+</sup>	27,5 (1,7)	6-2	
		Cu <sup>2+</sup>	57,7 (2,5)* 28,4 (1,2)	6-2	
		Na <sup>+</sup>	51,9 (0,9)	4-1	
		Cd <sup>2+</sup>	31,2 (1,2)	6-2	
4	NPOE	Pb <sup>2+</sup>	26,8 (1,1)	5-2	
		Cu <sup>2+</sup>	32,5 (1,2)	5-2	
		Na <sup>+</sup>	55,1 (1,6)	3-1	
		Cd <sup>2+</sup>	24,9 (0,9)	4-2	
5	NPOE	Pb <sup>2+</sup>	25,1 (0,6)	5-2	
		Cu <sup>2+</sup>	29,6 (1,8)	5-2	
		Na <sup>+</sup>	51,6 (1,3)	3-1	
		Cd <sup>2+</sup>	26,6 (1,7)	4-2	
6	BBPA	Pb <sup>2+</sup>	27,9 (0,9)	6-2	
		Cu <sup>2+</sup>	29,9 (0,6)	5-2	
		Na <sup>+</sup>	53,9 (1,8)	4-1	
		Cd <sup>2+</sup>	27,8 (1,1)	5-2	
6	NPOE	Pb <sup>2+</sup>	28,9 (1,3)	6-2	
		Cu <sup>2+</sup>	26,6 (1,2)	4-2	
		Na <sup>+</sup>	49,8 (2,1)	4-1	
		Cd <sup>2+</sup>	25,5 (1,9)	5-2	
IV	BBPA	Pb <sup>2+</sup>	32,5 (1,4)	6-2	
		Cu <sup>2+</sup>	28,8 (1,2)	6-2	
		Na <sup>+</sup>	57,7 (1,4)	4-1	
		Cd <sup>2+</sup>	28,7 (0,5)	5-2	
IV	NPOE	Pb <sup>2+</sup>	27,9 (1,8)	6-2	
		Cu <sup>2+</sup>	32,1 (1,6)	5-2	
		Na <sup>+</sup>	60,1 (0,3)	3-1	
		Cd <sup>2+</sup>	32,1 (1,1)	4-2	

\*komentarz w tekście



Rysunek 25. Charakterystyka elektrody z membraną 1/BBPA i elektrolitem wewnętrznym  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ ,  $\text{Na}_2\text{EDTA} \cdot 5 \cdot 10^{-2}$ , widoczne super-nernstowskie nachylenie na kation ołowiu(II) dla  $\log(a) < -5$



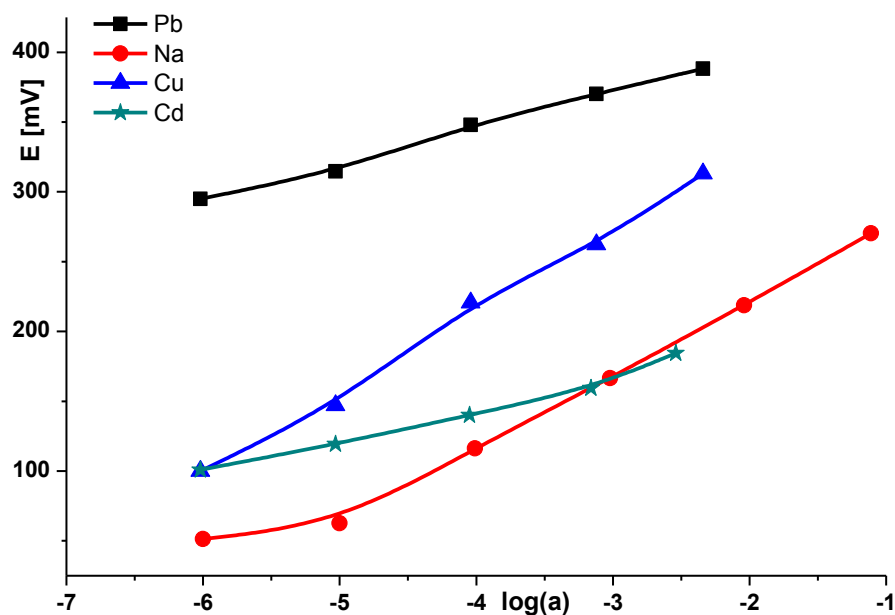
Rysunek 26. Charakterystyka elektrody z membraną 5/NPOE i elektrolitem wewnętrznym  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ ,  $\text{Na}_2\text{EDTA} \cdot 5 \cdot 10^{-2}$ , widoczne super-nernstowskie nachylenie na kation ołowiu(II) dla  $\log(a) < -5$

Nietypowa odpowiedź EJS występuje ze związkami **3**, gdzie nachylenie charakterystyki na kation miedzi(II) jest takie jak dla kationów jednowartościowych ( $S \approx 59$  mV/dec, Rysunek 27). Zjawisko takie częściej występuje w przypadku jonów ołowiu(II) [120, 415, 463, 464], ale również dla kationu miedzi(II) [465]. Najczęściej jest to związane z wykrywaniem i ekstrakcją kationu metalu w postaci  $MA^-$ , tzn. w formie kompleksu z jednym anionem [120, 463]. Zachowanie takie potwierdzają rozważania teoretyczne, jednak odpowiedź taka jest zależna od wielu parametrów takich jak: rodzaj i charakter jonoforu, polarność membrany i jej skład, stężenie jonoforu i wymiennicza jonowego, stosunek molowy jonofor-wymiennicze jonowy w membranie, a także stechiometria tworzącego się kompleksu jonofor-kation metalu [466, 467]. Pokazano również, że przy zmianie stężenia wymiennicza jonowego w membranie można uzyskać nachylenia jak dla kationu dwuwartościowego [364, 468]. Zgodnie z tą wiedzą, przygotowano membranę o dwukrotnie mniejszej zawartości jonoforu (zmniejszono stosunek molowy jonofor/wymiennicze jonowy) i w ten sposób uzyskano odpowiedź EJS na kationy miedzi(II) typowe dla kationów dwuwartościowych (Tabela 8., Rysunek 28.). Należy jednak tutaj zaznaczyć, że w pewnych warunkach podwójne nachylenie może być zaletą w chemii analitycznej, inaczej mówiąc zwiększa się czułość elektrody, która z reguły jest ograniczona czułością wynikającą z równania Nernsta.

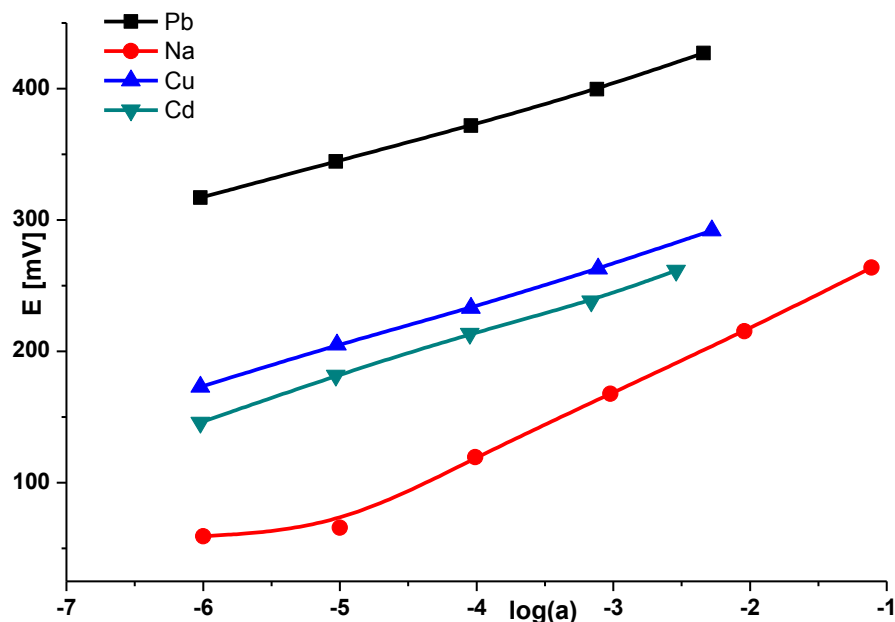
Aby zminimalizować nachylenie super-nernstowskie wykorzystano elektrolit wewnętrzny z niższym stężeniem czynnika kompleksującego ( $Pb(NO_3)_2$   $10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup>,  $Na_2EDTA$   $10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup>), co powinno zmniejszyć gradient jonu głównego w membranie. Wyeliminowano w ten sposób super-nernstowskie nachylenia (Rysunek 27 i 28).

Potencjometryczne współczynniki selektywności wyznaczono metodą oddzielnych roztworów (SSM). Współczynniki selektywności wyznaczono również dla jonoforu komercyjnego **IV** dla wybranych kationów i porównano z wartościami literaturowymi w celu potwierdzenia poprawności stosowanej procedury. Wyznaczone wartości różniły się nieznacznie od literaturowych, co potwierdza poprawność wykonanej procedury, a nieznaczne różnice mogą być spowodowane innym składem membrany, stosowaniem odczynników o innej czystości czy stosowaniem innego modelu szacowania współczynników aktywności. Wartości współczynników

selektywności przedstawiono w Tabelach 9. i 10., a także graficznie na diagramie selektywności, (Rysunek 29).



Rysunek 27. Charakterystyka elektrody z membraną 3/BBPA z elektrolitem wewnętrznym  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$   $10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup>,  $\text{Na}_2\text{EDTA}$   $10^{-3}$ , widoczne „podwójne” nachylenie na kationy miedzi(II)



Rysunek 28. Charakterystyka elektrody z membraną 3/NPOE ze zmniejszoną zawartością jonoforu, z elektrolitem wewnętrznym  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$   $10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup>,  $\text{Na}_2\text{EDTA}$   $10^{-3}$ , widoczne typowe nachylenie na kationy miedzi(II)



Wartości współczynników selektywności wskazują, że wszystkie badane elektrody (jonofory) są selektywne na kation ołowiu(II). Jest to wynik jak najbardziej oczekiwany, ponieważ, że są to analogi związku **IV** różniące się strukturą grupy tioamidowej. Zaskakująco słabą selektywność (w porównaniu do innych pochodnych) wykazuje związek **2**. Jest to pochodna najbardziej podobna do związku **IV**, który wykazuje bardzo dobrą selektywność na ołów(II).

W związku **2** podstawniki na atomie azotu są bardziej rozbudowane (grupy etylowe), niż małe podstawniki (grupy metylowe) w związku **IV**, co może utrudniać kompleksowanie kationów ołowiu we wnęce kaliksarenu i pogorszyło selektywność. Przede wszystkim słaba selektywność wynosząca  $\log K_{PbNa}^{pot} = -2,1$  i  $\log K_{PbK}^{pot} = -1,9$  (w plastyfikatorze NPOE, w BBPA selektywność jest jeszcze słabsza) uniemożliwiają zastosowanie tego związku w elektrodach do oznaczeń środowiskowych.

Związki **4** i **5** są drugorzędowymi tioamidami i ze względu na nieznaczne różnice w rozmiarze podstawników wykazują bardzo podobne i bardzo dobre selektywności w stosunku do większości badanych kationów metali. Jednak wykazują słabą selektywność  $Pb^{2+}/Cu^{2+}$   $\log K_{PbCu}^{pot} = -1,5$  (**4**), a także kation cezu jest (podobnie jak w przypadku związku **2**) kationem przeszkadzającym  $\log K_{PbCs}^{pot} = -0,5$ . Elektrody te można by uznać za selektywne na kationy cezu zamiast ołowiu, gdyż, z wyjątkiem ołowiu(II), charakteryzują się selektywnościami na cez.

Związek **6** również jest drugorzędowym tioamidem, ale posiada w swojej strukturze dużo mniejszy podstawnik niż związki **4** i **5** (Rysunek 1.). Wykazuje selektywność podobną do **4** i **5**, z tą różnicą, że selektywność w stosunku do kationów miedzi(II) i cezu jest bardzo dobra i wynosi dla membrany **6**/NPOE  $\log K_{PbCu}^{pot} = -6,1$  i  $\log K_{PbCs}^{pot} = -6,1$ . Ponadto elektrody ze związkiem **6** wykazują bardzo dobrą selektywność  $Pb^{2+}/Na^+$   $\log K_{PbNa}^{pot} = -5,1$ . Najsłabszą selektywność elektrody wykazują w stosunku do  $Cd^{2+}$  i  $K^+$ , która w obydwu przypadkach wynosi  $\log K_{PbM}^{pot} = -4,9$ , co jest dużo lepszą selektywnością niż wymagana do oznaczania ołowiu w próbkach środowiskowych (Tabela 9.).

Związki **1** i **3** (tak jak **2** i **IV**) są tioamidami trzeciorzędowymi, ale w odróżnieniu od innych pochodnych jako grupę funkcyjną, posiadają resztę aminy cyklicznej, morfolinę (zw. **1**) i piperydynę (zw. **3**). Selektwność **1** jest nieznacznie

gorsza niż 6, ale nadal jest to bardzo dobra selektywność i dla wszystkich badanych kationów  $\log K_{pbM}^{pot} < -4$  w plastyfikatorze NPOE. Szczególnie dobrą selektywność wykazuje zw. 3 w plastyfikatorze NPOE.

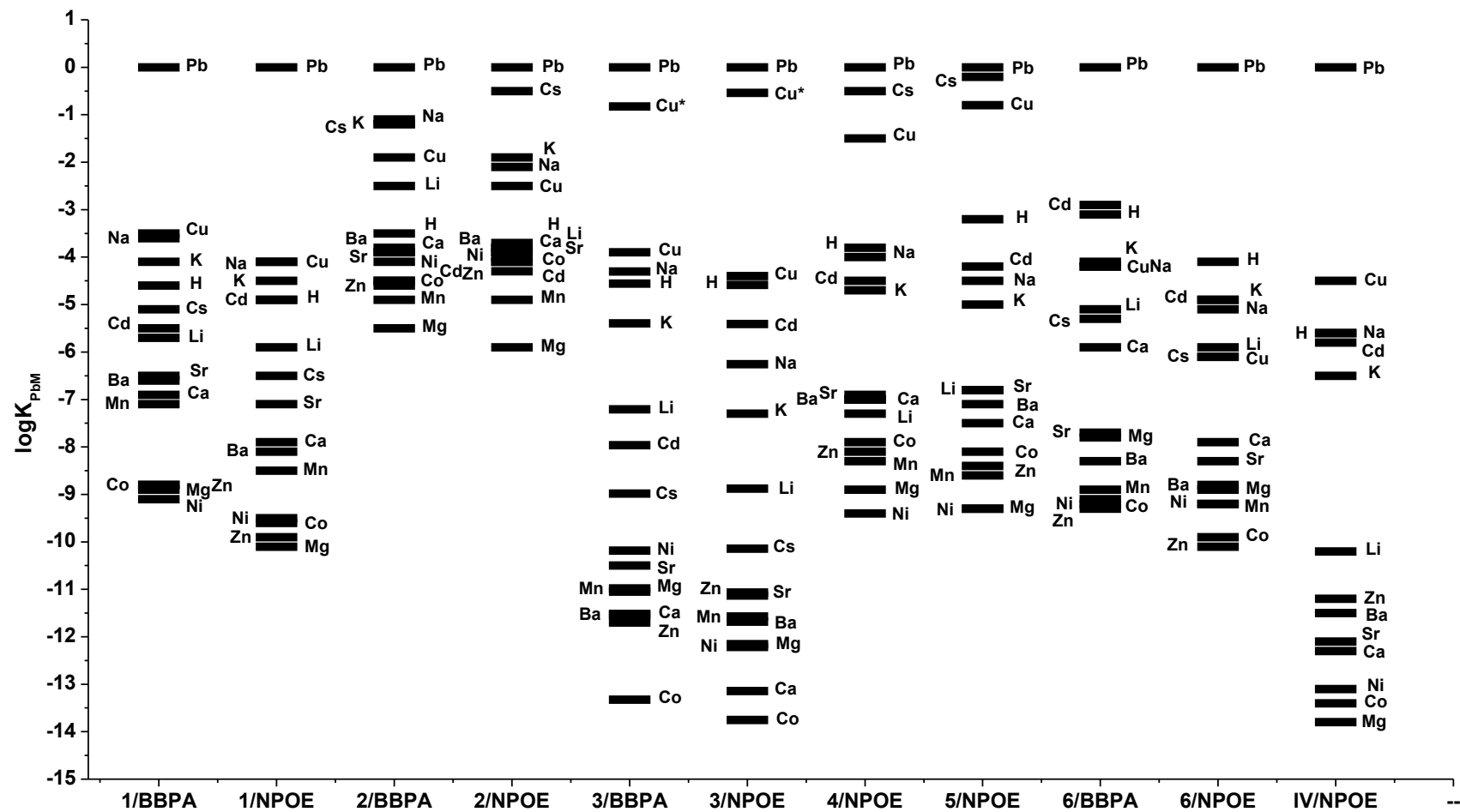
Tabela 9. Potencjometryczne współczynniki selektywności wyznaczone metodą SSM i wyrażone jako  $\log K_{pbM}^{pot}$  dla jonoforów 1-4

	1		2		3		4
	BBPA	NPOE	BBPA	NPOE	BBPA	NPOE	NPOE
Pb <sup>2+</sup>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Na <sup>+</sup>	-3,6±0,1	-4,1±0,1	-1,1±0,1	-2,1±0,1	-4,30±0,03	-6,25±0,07	-4,0±0,3
K <sup>+</sup>	-4,1±0,1	-4,5±0,1	-1,2±0,06	-1,9±0,2	-5,40±0,04	-7,30±0,08	-4,7±0,3
Li <sup>+</sup>	-5,7±0,2	-5,9±0,2	-2,5±0,1	-3,9±0,3	-7,21±0,04	-8,9±0,1	-7,3±0,3
H <sup>+</sup>	-4,6±0,01	-4,9±0,05	-3,5±0,1	-3,9±0,1	-4,56±0,02	-4,58±0,05	-3,8±0,04
Cd <sup>2+</sup>	-5,5±0,1	-4,9±0,1	-4,5±0,1	-4,1±0,1	-7,96±0,06	-5,41±0,05	-4,5±0,3
Cu <sup>2+</sup>	-3,5±0,2	-4,1±0,1	-1,9±0,1	-2,5±0,05	-0,83±0,08* -3,9±0,05	-0,54±0,05* -4,4±0,1	-1,5±0,2
Mn <sup>2+</sup>	-7,1±0,1	-8,5±0,05	-4,9±0,05	-4,9±0,2	-11,1±0,1	-11,6±0,1	-8,3±0,4
Cs <sup>+</sup>	-5,1±0,1	-6,5±0,1	-1,2±0,1	-0,5±0,2	-8,98±0,06	-10,2±0,1	-0,5±0,2
Ba <sup>2+</sup>	-6,6±0,1	-8,1±0,2	-3,9±0,2	-3,8±0,1	-11,5±0,1	-11,7±0,1	-7,0±0,3
Sr <sup>2+</sup>	-6,5±0,2	-7,1±0,1	-3,9±0,1	-3,8±0,2	-10,5±0,1	-11,1±0,1	-6,9±0,3
Ca <sup>2+</sup>	-6,9±0,1	-7,9±0,3	-3,8±0,1	-3,7±0,1	-11,5±0,1	-13,1±0,2	-7,0±0,2
Mg <sup>2+</sup>	-8,9±0,05	-10,1±0,4	-5,5±0,3	-5,9±0,2	-11,0±0,2	-12,2±0,1	-8,9±0,1
Ni <sup>2+</sup>	-9,1±0,1	-9,5±0,3	-4,1±0,1	-4,0±0,1	-10,2±0,1	-12,2±0,2	-9,4±0,4
Co <sup>2+</sup>	-8,8±0,1	-9,6±0,4	-4,5±0,1	-4,1±0,1	-13,3±0,2	-13,8±0,2	-7,9±0,3
Zn <sup>2+</sup>	-8,8±0,2	-9,9±0,1	-4,6±0,1	-4,3±0,2	-11,7±0,1	-11,1±0,1	-8,1±0,3

\*komentarz w tekście

Tabela 10. Potencjometryczne współczynniki selektywności wyznaczone metodą SSM i wyrażone jako  $\log K_{pbM}^{pot}$  dla jonoforów 5, 6 i IV

	5	6		IV		
	NPOE	BBPA	NPOE	BBPA	NPOE	NPOE [39]
Pb <sup>2+</sup>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Na <sup>+</sup>	-4,5±0,4	-4,2±0,1	-5,1±0,2	-3,44±0,01	-6,1±0,1	-5,57±0,07
K <sup>+</sup>	-5,0±0,3	-4,1±0,2	-4,9±0,1	-4,48±0,04	-6,8±0,2	-6,55±0,1
Li <sup>+</sup>	-6,8±0,4	-5,1±0,1	-5,9±0,08	-	-	-10,2±0,64
H <sup>+</sup>	-3,2±0,03	-3,1±0,1	-4,1±0,03	-	-	-5,6±0,05
Cd <sup>2+</sup>	-4,2±0,3	-2,9±0,05	-4,9±0,2	-4,43±0,01	-5,63±0,31	-5,78±0,17
Cu <sup>2+</sup>	-0,8±0,2	-4,2±0,1	-6,1±0,2	-2,9±0,2	-3,94±0,13	-4,5±0,13
Mn <sup>2+</sup>	-8,6±0,2	-8,9±0,2	-9,2±0,3	-	-	-
Cs <sup>+</sup>	-0,2±0,1	-5,3±0,1	-6,1±0,2	-	-	-
Ba <sup>2+</sup>	-7,1±0,3	-8,3±0,1	-8,8±0,4	-	-	-11,5±0,4
Sr <sup>2+</sup>	-6,8±0,3	-7,7±0,1	-8,3±0,2	-	-	-12,1±0,48
Ca <sup>2+</sup>	-7,5±0,4	-5,9±0,1	-7,9±0,2	-5,8±0,2	-12,9±0,4	-12,3±0,62
Mg <sup>2+</sup>	-9,3±0,1	-7,8±0,2	-8,9±0,3	-	-	-13,8±0,57
Ni <sup>2+</sup>	-9,3±0,4	-9,1±0,3	-9,2±0,2	-	-	-13,1±0,4
Co <sup>2+</sup>	-8,1±0,4	-9,3±0,2	-9,9±0,1	-	-	-13,4±0,42
Zn <sup>2+</sup>	-8,4±0,4	-9,2±0,4	-10,1±0,1	-	-	-11,2±0,35



Rysunek 29. Diagram selektywności elektrod z membranami zawierającymi jonofory 1-6 i IV

Związek **3** charakteryzuje się lepszą lub porównywalną selektywnością do komercyjnie dostępnego zw. **IV**. Dla wielu kationów dwuwartościowych wynosi  $\log K_{PbM}^{pot} < -10$ , co oznacza 10 rzędów wielkości lepszą selektywność na kation ołowiu(II), niż kation przeszkadzający. Zauważyć można tutaj pewnego rodzaju grupowanie się wartości współczynników selektywności, zarówno dla danych wyznaczonych, jak i zaczerpniętych z literatury (patrz Tabela 10.), w okolicach wartości  $\log K_{PbM}^{pot} \approx -11 \div -12$ . Może to oznaczać, że wyznaczone współczynniki selektywności nie są wartościami rzeczywistymi (w języku angielskim używa się słowa *biased/unbiased*). Powód tego może być prozaiczny, a mianowicie obecność małych ilości ołowiu w używanych roztworach soli. Należy zwrócić uwagę, że przy  $\log K_{PbM}^{pot} = -10$  ołów powinien być 10 rzędów razy mniej stężony niż jon przeszkadzający, aby mieć pewność że odpowiedź elektrody zależy tylko od jonu przeszkadzającego (co jest wymagane do wyznaczenia rzeczywistych współczynników selektywności). Taki warunek jest trudny do spełnienia, bo i trudno jest kontrolować taki poziom stężenia, a ołów, jak i inne zanieczyszczenie mogą być zarówno w solach metali jak i w stosowanej wodzie. Oczywiście problem ten jest obecnie trudny do rozwiązania, jednakże wniosek jest jednoznaczny, a mianowicie bardzo dobra selektywność związku **3**. Dla związku **3** wyznaczone są współczynniki selektywności dla dwóch składów membran ze względu na różnice w nachyleniu na kation miedzi(II). Dwie różne selektywności  $Pb^{2+}/Cu^{2+}$  są spowodowane różnym nachyleniem dla  $Cu^{2+}$  i jak można było się spodziewać, dla typowego nachylenia selektywność  $Pb^{2+}/Cu^{2+}$  jest lepsza. Intuicyjnie można to tłumaczyć „doganianiem” przez odpowiedź na miedzi(II) co można zaobserwować na Rysunku 27.

We wszystkich przypadkach selektywność w plastyfikatorze NPOE jest lepsza niż w BBPA, co jest zgodne z dotychczasową wiedzą i jest to spowodowane wyższą polarnością NPOE [57].

### III.3.2. Stałe trwałości kompleksów w membranie jonoselektywnej z jonoforami 1-6

Jak wiadomo selektywność elektrody zapewniona jest przez odpowiedni jonofor, a ten zapewnia selektywność przez kompleksowanie jonów z różną siłą. Miarą oddziaływania (kompleksowania) jonoforu z jonem jest stała kompleksowania. Matematycznie potencjometryczny współczynnik selektywności można opisać jako funkcję stałej trwałości kompleksu i składu membrany za pomocą następującego równania [57]:

$$K_{IJ}^{pot} = K_{IJ} \cdot \frac{(\beta_{JL_nJ})^{z_I/z_J}}{\beta_{IL_nI}} \cdot \frac{R_T^-}{z_I [L_T - n_I (R_T^- / z_I)]^{n_I}} \cdot \left( \frac{z_J [L_T - n_J (R_T^- / z_J)]^{n_J}}{R_T^-} \right)^{z_I/z_J} \quad (54)$$

gdzie  $\beta$  stała kompleksowania,  $IL$  i  $JL$  odnoszą się do kompleksu jonu głównego i jonu przeszkadzającego,  $n$  stechiometria kompleksu,  $K_{IJ}$  stała wymiany jonowej nieskompleksowanego jonu głównego i przeszkadzającego między membranę a fazę wodną,  $R_T^-$  stężenie wymiennicza jonowego,  $L_T$  stężenie jonoforu.

Dla najprostszego przypadku, gdy ładunek jonu głównego i przeszkadzającego jest taki sam i stechiometria tworzących się kompleksów jest taka sama (tzn.  $n_I = n_J$  i  $z_I = z_J$ ), równanie to upraszcza się do:

$$K_{IJ}^{pot} = K_{IJ} \cdot \frac{\beta_{JL_nJ}}{\beta_{IL_nI}} \quad (55)$$

a więc współczynnik selektywności jest proporcjonalny do stosunku stałych kompleksowania jonu przeszkadzającego i głównego. Z równania (54) wynika, że nie można bezpośrednio porównywać wartości  $\beta$ , jeżeli jony nie mają takiego samego ładunku.

Stałe kompleksowania wyznaczono tzw. metodą sandwichową opisaną w rozdziale II.8 zgodnie z procedurą III.2.3.

Wyznaczone wartości  $\beta$  całkiem dobrze korespondują z wartościami potencjometrycznych współczynników selektywności. Na przykład dla zw. **3** stała kompleksowania z  $\text{Na}^+$  wynosi  $\log\beta=7,4$  a z  $\text{Pb}^{2+}$   $\log\beta=21$ , czyli zgodnie z równaniem (54)  $2 \cdot 7,4 - 21,1 = -6,3$ , a wyznaczony współczynnik selektywności  $\log K_{PbNa}^{pot} = -6,25$ . Najwyższe wartości stałych kompleksowania wyznaczono dla zw. **3**, zarówno dla

Tabela 11. Stałe trwałości kompleksów jonofor-kation metali wyrażone jako  $\log\beta$ 

kation	1		2	3		4	6	IV [364]
	BBPA	NPOE	NPOE	BBPA	NPOE	NPOE	NPOE	NPOE
Pb <sup>2+</sup>	10,6±0,1	17,0±0,3	15,7±0,1	13,0±0,2	21,1±0,1	10,8±0,1	11,0±0,1	15,9±0,2
Na <sup>+</sup>	3,6±0,1	5,0±0,2	6,5±0,1	5,3±0,1	7,4±0,2	3,0±0,1	3,5±0,1	3.1±0.2
Cu <sup>2+</sup>	8,6±0,1	7,3±0,3	12,3±0,1	6,1±0,2*	7,1±0,4	7,6±0,1	4,5±0,1	12,1±0,2
Cd <sup>2+</sup>	4,3±0,1	10,0±0,2	12,9±0,1	9,6±0,1	13,6±0,2	2,7±0,1	4,1±0,1	10,0±0,2

\*obliczone jak dla kationu jednowartościowego

Rysunek 30. Porównanie wartości stałych trwałości  $\log\beta$  dla pochodnych tioamidowych

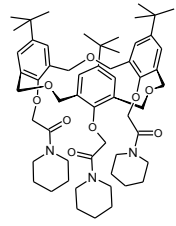
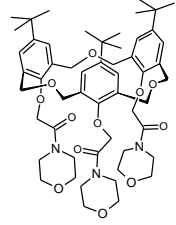
kationu ołowiu(II) jak i dla jonów przeszkadzających. Jednak różnica stałych kompleksowania jest bardzo duża, a to w konsekwencji zapewni bardzo dobrą selektywności elektrody jonoselektywnej. Zauważyć można również, że związki **6**, **4**, a więc drugorzędowe pochodne tioamidowe, charakteryzują się dużo mniejszymi  $\beta$  niż trzeciorzędowe pochodne tioamidowe (**1-3** i **IV**). Dobra selektywność elektrod z pochodnymi drugorzędowymi wynika raczej ze słabego oddziaływania z kationami przeszkadzającymi i stosunkowo silnego, ale dużo słabszego niż trzeciorzędowe pochodne, oddziaływania z kationem ołowiu(II).

Stałe kompleksowania są wyższe w plastyfikatorze NPOE, jest to dobrze znana sytuacja, a odpowiada za nią polarność NPOE, która jest wyższa niż polarność BBPA [57] (stałe dielektryczne wynoszą odpowiednio  $\epsilon_r=21$  i  $\epsilon_r=4,2$ ). Jest to wynik odwrotny od sytuacji występującej w przypadku zwykłych rozpuszczalników. Uzyskany szereg selektywności i szereg stałych trwałości, są zgodne z danymi ekstrakcyjnym dla tych związków [13, 14].

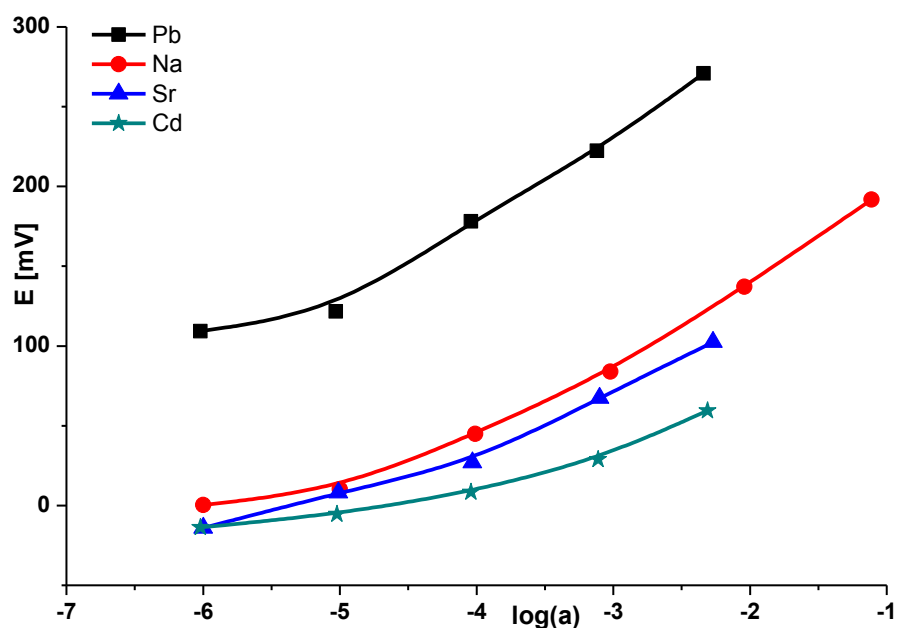
### III.3.3. Charakterystyki i współczynniki selektywności elektrod z jonoforami 8-9

Charakterystyki wyznaczono w sposób analogiczny jak III.3.1. Wyznaczone nachylenie charakterystyk przedstawiono w Tabeli 12. Wyznaczone nachylenia były z reguły nernstowskie dla wszystkich kationów przeszkadzających, co pozwala wyznaczyć rzeczywiste współczynniki selektywności. Nachylenie na jon główny,  $Pb^{2+}$ , w plastyfikatorze NPOE było zgodne z równaniem Nernsta, a w plastyfikatorze BBPA było jak dla kationów jednowartościowych ( $S \approx 59$  mV/dec). Sytuacja taka jest stosunkowo często spotykana dla kationu ołowiu(II) i jest interpretowana jako odpowiedź na ołów w postaci kompleksu  $PbA^-$ , występuje tu także mieszana odpowiedź, co objawia się nachyleniem pośrednim między jedno- i dwuwartościowym kationem ( $S \approx 30-59$  mV/dec) [16, 120, 415, 463, 464, 469, 470]. Różnice nachyleń w różnych plastyfikatorach można tłumaczyć ich różną polarnością (lipofilowością), jako że NPOE jest dużo bardziej polarny pozwala na łatwiejszą dysocjację i rozdzielenie ładunków, a w przypadku BBPA mogą tworzyć się asocjaty i/lub pary jonowe [366]. Na Rysunku 31. i 32. pokazano odpowiedzi elektrody ze zw. 8 w różnych plastyfikatorach, gdzie widoczna jest różna czułość (nachylenie) na kation ołowiu(II).

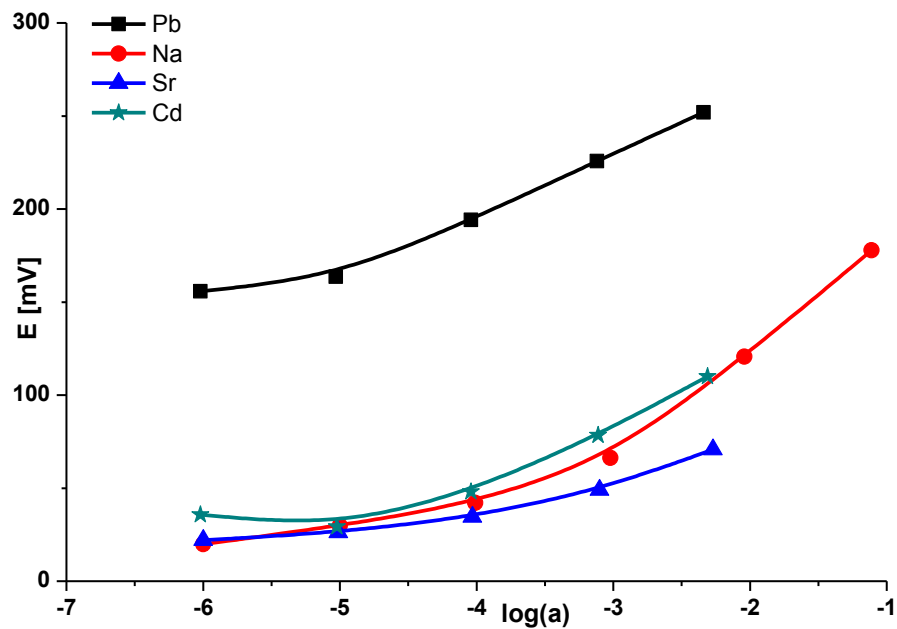
Tabela 12. Wyznaczone nachylenie charakterystyk EJS z jonoforami 8 i 9

Jonofor	plastyfikator	kation	S [mV/dec] ( $\sigma_{n-1}$ )	LR	Struktura jonoforu
8	BBPA	$Pb^{2+}$	56,3 (1,8)	5-2	
		$Na^+$	55,8 (1,7)	5-1	
		$Ca^{2+}$	34,1 (2,2)	4-1	
		$Cd^{2+}$	27,4 (1,7)	4-2	
8	NPOE	$Pb^{2+}$	31,7 (1,9)	5-2	
		$Na^+$	58,1 (1,6)	3-1	
		$Ca^{2+}$	31,5 (2,3)	4-1	
		$Cd^{2+}$	33,4 (2,8)	4-2	
9	BBPA	$Pb^{2+}$	59,3 (0,7)	5-2	
		$Na^+$	54,6 (1,1)	5-1	
		$Ca^{2+}$	32,3 (2,5)	3-1	
		$Cd^{2+}$	25,2 (1,9)	4-2	
9	NPOE	$Pb^{2+}$	30,5 (1,2)	5-2	
		$Na^+$	57,2 (1,3)	3-1	
		$Ca^{2+}$	34,5 (2,1)	4-1	
		$Cd^{2+}$	27,2 (0,8)	4-2	





Rysunek 31. Charakterystyka elektrody z membraną 8/BBPA z elektrolitem wewnętrznym  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$   $10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup>,  $\text{Na}_2\text{EDTA}$   $10^{-3}$ , widoczne „podwójne” nachylenie na kationy ołowiu(II)

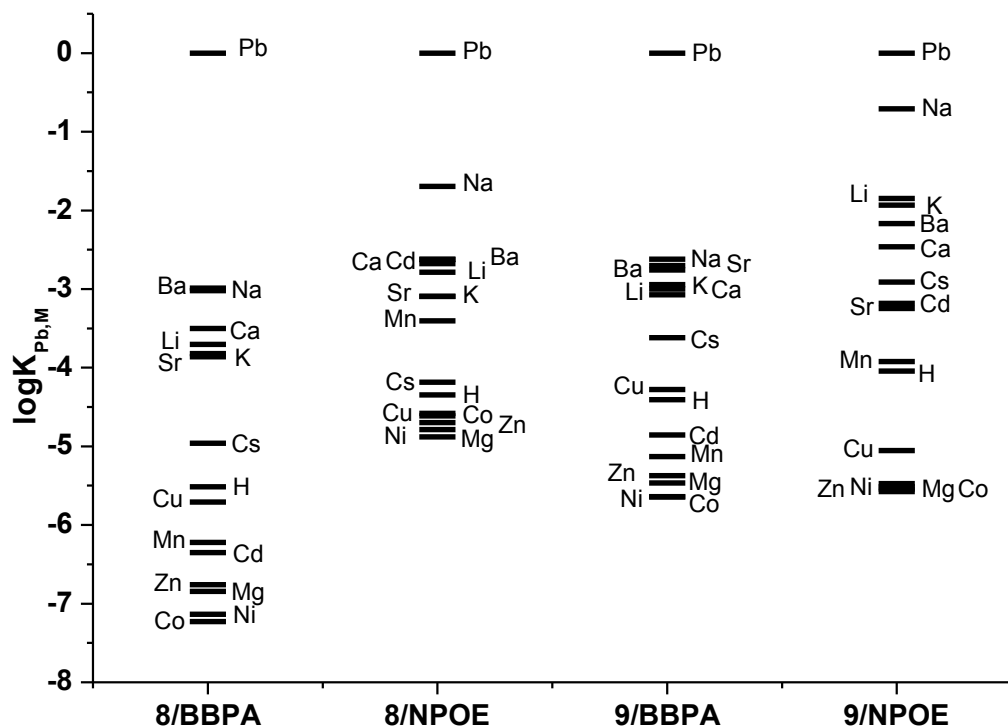


Rysunek 32. Charakterystyka elektrody z membraną 8/NPOE z elektrolitem wewnętrznym  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$   $10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup>,  $\text{Na}_2\text{EDTA}$   $10^{-3}$ ,

Wyznaczone współczynniki selektywności elektrod z jonoforami **8** i **9** przedstawiono w Tabeli 13. i w postaci diagramu selektywności na Rysunku 33. Dwa stosowane jonofory wykazują selektywność na kationy ołowiu(II). Selektywność tych pochodnych amidowych (**8** i **9**) jest gorsza niż omawianych wcześniej pochodnych tioamidowych (pkt. III.3.1.). Związek **8** wykazuje lepszą selektywność niż **9**, co można porównać z lepszą selektywnością związku **3** z **1**, ponieważ posiadają one analogiczne grupy amidowe (morfolinę i piperydynę). W przypadku pochodnych **8** i **9** zaskakujące jest, że selektywność na kationy ołowiu(II) jest lepsza w plastyfikatorze BBPA niż w NPOE. Wynika to z podwójnego nachylenia charakterystyki na kation ołowiu(II) w plastyfikatorze BBPA. Bardzo dobre selektywności zw. **8** wykazuje w stosunku do kationów metali ciężkich i przejściowych. Selektywność  $Pb^{2+}/Cu^{2+}$  i  $Pb^{2+}/Cd^{2+}$  wynosi odpowiednio  $\log K_{PbCu}^{pot} = -5,71$ ,  $\log K_{PbM}^{pot} = -6,35$ , co jest wynikiem lepszym niż dla większości pochodnych tioamidowych (plastyfikator BBPA). Niestety selektywność w stosunku do innych kationów dwuwartościowymi jest dużo gorsza i, w niektórych przypadkach, może zostać uznana za niewystarczającą np.  $\log K_{PbCa}^{pot} = -3,5$ .

Tabela 13. Potencjometryczne współczynniki selektywności wyznaczone metodą SSM i wyrażone jako  $\log K_{pbM}^{pot}$  dla jonoforów **8** i **9**

	<b>8</b>		<b>9</b>	
	<b>NPOE</b>	<b>BBPA</b>	<b>NPOE</b>	<b>BBPA</b>
$Pb^{2+}$	0,0	0,0	0,0	0,0
$Na^{+}$	-1,69±0,1	-3,02±0,2	-0,71±0,2	-2,62±0,2
$K^{+}$	-3,09±0,05	-3,82±0,1	-1,93±0,1	-2,94±0,1
$Li^{+}$	-2,79±0,2	-3,70±0,1	-1,85±0,1	-3,07±0,2
$H^{+}$	-4,34±0,1	-5,51±0,05	-4,05±0,2	-4,41±0,1
$Cd^{2+}$	-2,62±0,2	-6,35±0,2	-3,18±0,1	-4,86±0,1
$Cu^{2+}$	-4,61±0,2	-5,71±0,2	-5,06±0,2	-4,28±0,2
$Mn^{2+}$	-3,41±0,1	-6,22±0,1	-3,92±0,2	-5,13±0,1
$Cs^{+}$	-4,18±0,05	-4,96±0,2	-2,91±0,1	-3,62±0,05
$Ba^{2+}$	-2,68±0,1	-2,99±0,1	-2,17±0,05	-2,76±0,1
$Sr^{2+}$	-3,09±0,05	-3,86±0,2	-3,25±0,2	-2,70±0,2
$Ca^{2+}$	-2,62±0,1	-3,50±0,1	-2,46±0,05	-3,00±0,2
$Mg^{2+}$	-4,88±0,2	-6,84±0,2	-5,54±0,1	-5,46±0,2
$Ni^{2+}$	-4,79±0,1	-7,13±0,2	-5,51±0,1	-5,64±0,1
$Co^{2+}$	-4,58±0,1	-7,23±0,2	-5,48±0,1	-5,64±0,1
$Zn^{2+}$	-4,70±0,2	-6,76±0,2	-5,57±0,2	-5,37±0,1



Rysunek 33. Diagram selektywności elektrod z membranami zawierającymi jonofory **8** i **9**

Słabsze selektywności w stosunku do kationów drugiej grupy (wyjątek  $Mg^{2+}$ ) wskazuje na silniejsze oddziaływania pochodnych **8** i **9** z tymi kationami. Jednak należy pamiętać, że ze względu na nietypowe zachowanie w plastyfikatorze BBPA jednoznaczna interpretacja jest trudna [120], z drugiej strony zwiększona czułość elektrody może być korzystna w zastosowaniach praktycznych.

### III.3.4. Stałe trwałości kompleksów w membranie jonoselektywnej z jonoforami 8-9

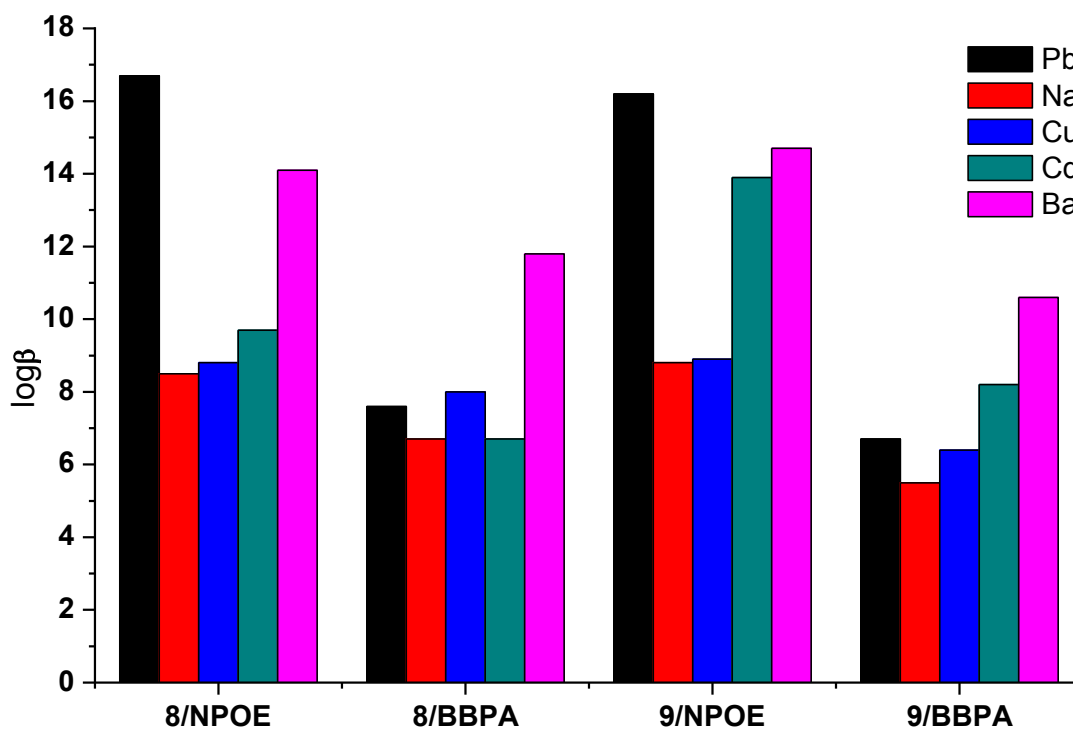
Stałe trwałości kompleksów wyznaczono analogicznie jak w pkt. III.3.2 metodą sandwiczową. Wyznaczone wartości  $\beta$  przedstawiono w Tabeli 14. i na Rysunku 34.

Tabela 14. Stałe trwałości kompleksów jonofor-kation metali wyrażone jako  $\log\beta$

Kation	8		9	
	NPOE	BBPA	NPOE	BBPA
Pb <sup>2+</sup> /PbA <sup>-</sup>	16,7±0,2	7,6±0,2*	16,2±0,2	6,7±0,1*
Cu <sup>2+</sup>	8,8±0,2	8,0±0,3	8,9±0,2	6,4±0,1
Na <sup>+</sup>	8,5±0,1	6,7±0,15	8,76±0,05	5,5±0,1
Cd <sup>2+</sup>	9,7±0,3	6,7±0,15	8,9±0,1	8,2±0,2
Ba <sup>2+</sup>	14,1±0,4	11,8±0,2	14,7±0,2	10,6±0,2

\*obliczone jak dla kationu jednowartościowego, PbA<sup>-</sup>

Stałe trwałości jonofor-kation ołowiu w membranie z plastyfikatorem BBPA liczono jak dla kationu jednowartościowego, z tego względu wartość stałej dla tego kompleksu można bezpośrednio porównywać z kompleksem kationu sodu. Wyznaczone wartości  $\log\beta$  stosunkowo dobrze korelują z wartościami współczynników selektywności. Dużo niższe stałe trwałości z kationem miedzi(II), niż z kationem ołowiu(II) mają swoje odzwierciedlenie w bardzo dobrej selektywności Pb<sup>2+</sup>/Cu<sup>2+</sup>. Również wysoka wartość stałej kompleksowania z kationem baru, a niższa z kationem kadmu(II) i miedzi(II), potwierdza dobrą selektywność w stosunku do kationów metali ciężkich i przejściowych, a gorszą w stosunku do kationów metali drugiej grupy. Wartości  $\log\beta$  są wyższe w plastyfikatorze NPOE, ale różnice między nimi są większe w plastyfikatorze BBPA, co powoduje lepszą selektywność w membranie z BBPA.



Rysunek 34. Porównanie wartości stałych trwałości  $\log\beta$  dla pochodnych 8 i 9

### III.3.5. Oznaczanie ołowiu w złomie ołowianym

W celu sprawdzenia praktycznego wykorzystania EJS, opartych o nowo syntezowane jonofory, wykorzystano je do oznaczenia ołowiu w złomie ołowianym metodą miareczkowania potencjometrycznego, stosując jako titrant Na<sub>2</sub>EDTA.

#### *Procedura przygotowanie próbki i oznaczenia ołowiu*

Określona ilość odpadów ołowiu ( $m_{odp}$ ) została rozpuszczona w 65% kwasie azotowym (V), w kolbce o objętości 100 ml ( $V_1$ ). Po rozpuszczeniu kolbkę uzupełniono wodą do kreski. Następnie 10 ml ( $V_{pi}$ ) tak przygotowanego roztworu zostało przeniesionych do kolbki o objętości 1000 ml ( $V_k$ ) i uzupełnionych wodą. Do poszczególnych pomiarów pobierano po 50 ml ( $V_{pr}$ ) próbki, a następnie, dodając kroplami 1 M roztwór NaOH, ustalano pH=4. Tak przygotowana próbkę miareczkowano 0,01 M ( $c_{EDTA}$ ) roztworem Na<sub>2</sub>EDTA, używając półautomatycznego titratora *TITRONIC BASIC*, a elektrody jonoselektywne oparte na jonoforach **1**, **3**, **6** i **8** zastosowano jako elektrody wskaźnikowe. Wykonano co najmniej pięć miareczkowań. Punkt końcowy miareczkowania wyznaczano metodą pierwszej pochodnej. Przykładowe krzywe miareczkowania wraz z wyznaczeniem PK przedstawiono na Rysunkach 35. i 36.

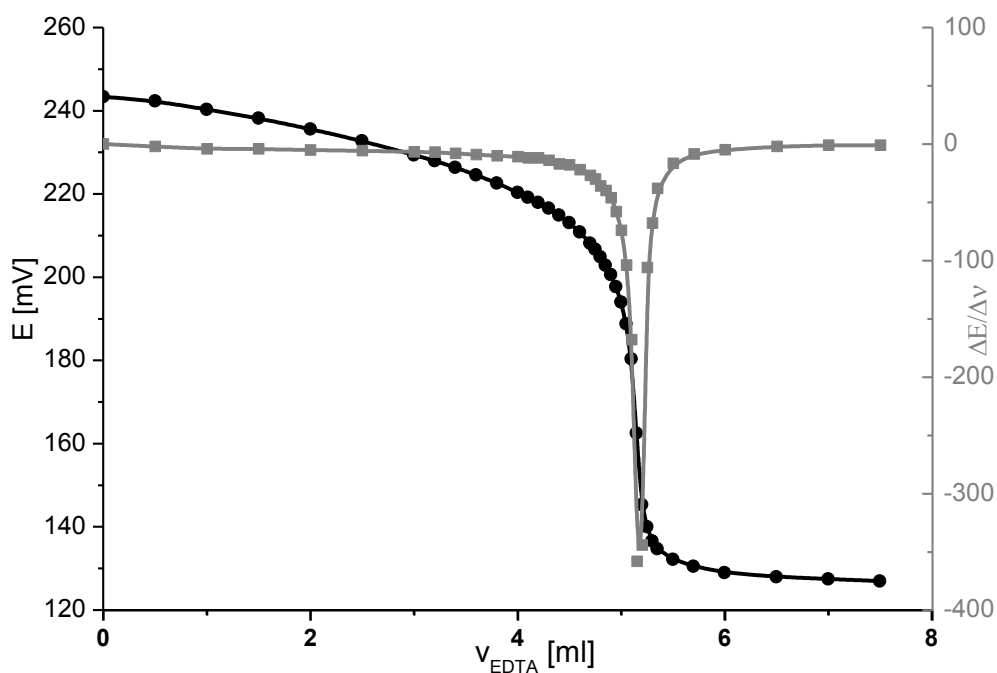
Stężenie procentowe ołowiu obliczono z następującego wzoru:

$$c_{\%} = \frac{V_k \cdot c_{EDTA} \cdot V_{EDTA} \cdot V_1 \cdot M_{Pb}}{V_{pi} \cdot m_{odp} \cdot V_{pr}}$$

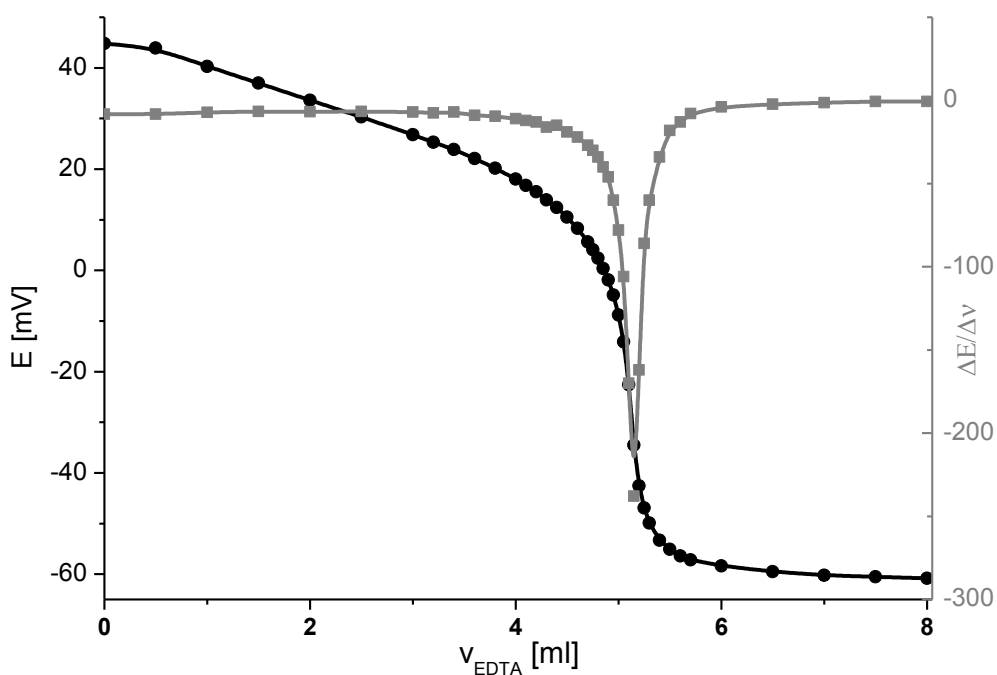
Niepewność oszacowano z następującego wzoru:

$$U = k \cdot c_{\%} \cdot \sqrt{\left(\frac{u_{V_k}}{V_k}\right)^2 + \left(\frac{u_{V_{EDTA}}}{V_{EDTA}}\right)^2 + \left(\frac{u_{c_{EDTA}}}{c_{EDTA}}\right)^2 + \left(\frac{u_{V_1}}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{u_{V_{pi}}}{V_{pi}}\right)^2 + \left(\frac{u_{V_{pr}}}{V_{pr}}\right)^2 + \left(\frac{u_{m_{odp}}}{m_{odp}}\right)^2 + (u_{powt})^2}$$

Uzyskane wyniki wraz z oszacowanymi niepewnościami przedstawiono w Tabeli 15.



Rysunek. 35. Miareczkowanie potencjometryczne z wykorzystaniem Pb-EJS jako elektrody wskaźnikowej z membraną 3/NPOE i wyznaczenie PK metodą pierwszej pochodnej



Rysunek 36. Miareczkowanie potencjometryczne z wykorzystaniem Pb-EJS jako elektrody wskaźnikowej z membraną 9/BBPA i wyznaczenie PK metodą pierwszej pochodnej

Tabela 15. Wyznaczona zawartość ołowiu w złomie ołowianym

Membrana EJS	c% [%]	U(k=2) [%]
<b>1</b> /BBPA	97,33	0,96
<b>1</b> /NPOE	98,1	1,1
<b>3</b> /BBPA	97,8	2,1
<b>3</b> /NPOE	98,11	0,93
<b>6</b> /NPOE	98,11	0,99
<b>8</b> /BBPA	97,2	1,9
<b>8</b> /NPOE	98,13	0,98

W celu porównania statystycznego wyników oznaczenia przeprowadzono jednoczynnikowy test ANOVA w programie ORIGIN ver.8.0. Przeprowadzony test wykazał brak istotnych różnic statystycznych pomiędzy średnimi wartościami stężenia ołowiu uzyskanymi różnymi elektrodami. Wizualnie wartości średnie wraz z niepewnościami pokazano na Rysunku 37.

Rysunek 37. Graficzne przedstawienie wartości średnich stężeń oznaczenia ołowiu w próbce wraz z oszacowanymi niepewnościami



### III.4. Badanie właściwości elektrod typu *all-solid-state* z wybranymi jonoforami

Badania dotyczące elektrod typu *all-solid-state* przeprowadzałem podczas stażu zagranicznego w Abo Akademi University w Turku/Abo w Finlandii. Badania zostały wykonane w ramach stypendium *Johan Gadolin Scholarship* (6 miesięcy), które otrzymałem z Abo Akademi Foundation, a były koordynowane przez Åbo Akademi Process Chemistry Centre, National Centre of Excellence. Część stażu odbytego w Finlandii była finansowana w ramach programu „Rozwój interdyscyplinarnych studiów doktoranckich na Politechnice Gdańskiej w zakresie nowoczesnych technologii” (4 miesiące). Całkowity okres stażu obejmował 10 miesięcy, w okresie 01.10.2010 – 31.07.2011.

Badania miały na celu wykorzystanie wybranych jonoforów, które w poprzednich latach badane były w elektrodach o konstrukcji klasycznej. Jako materiał przewodzący elektrony oraz jony (transducer) pomiędzy membraną jonoselektywną i warstwą elektrono-przewodzącą – elektrodą został zastosowany polimer przewodzący, poli(3,4-etyleno-1,4-dioksytyofen) (PEDOT). Do badań w elektrodach typu *all-solid-state* wykorzystano następujące jonofory **1, 3, 6, 7 i 10**.

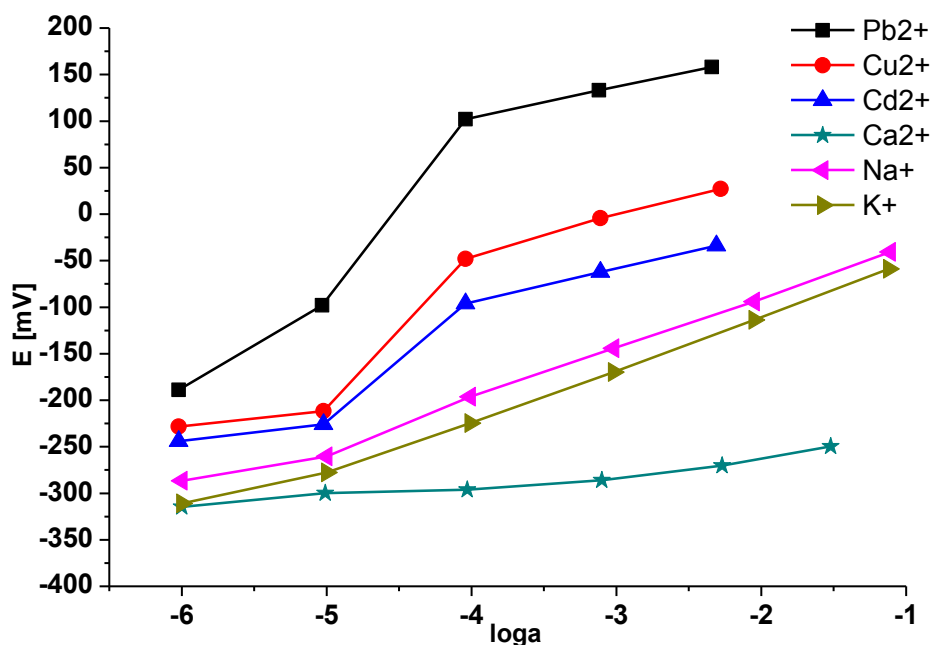


KAPITAŁ LUDZKI  
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI

### III.4.1. Wyniki badań potencjometrycznych z elektrodami *all-solid-state*

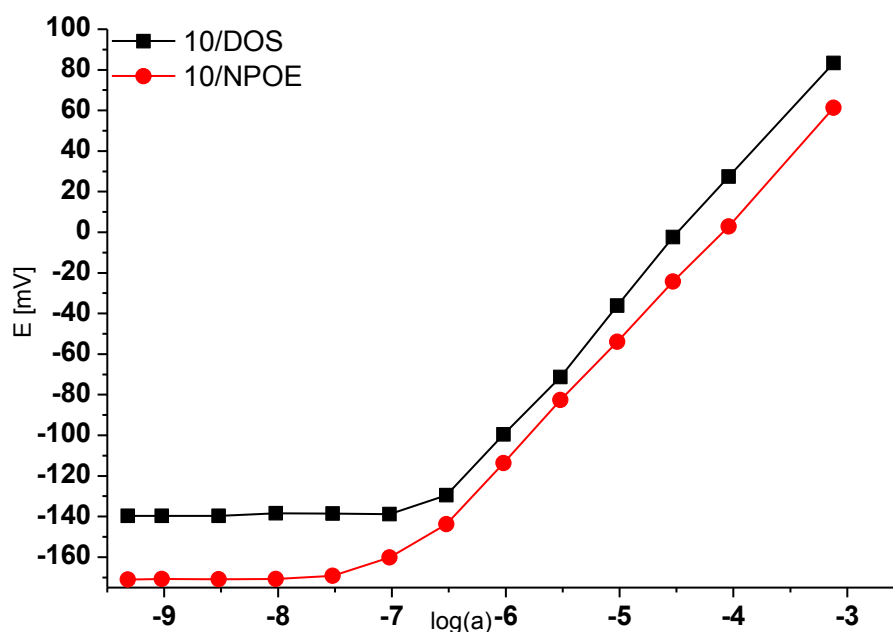
Pierwszym etapem badań było wyznaczenie potencjometrycznych współczynników selektywności zgodnie z procedurą III.2.4. W tym przypadku należało zastosować inną procedurę w odróżnieniu od klasycznych elektrod z elektrolitem wewnętrznym. Zastosowano tzw. metodę Bakker'a [140], która polega na kalibracji w kolejności wzrastającej selektywności, tzn. kation najmniej przeszkadzający jest pierwszy, a ostatnim kationem jest kation główny. W tym przypadku zastosowano następującą kolejność  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ .

W przypadku membran z jonoforami **1**, **3** i **6** obserwowano nachylenie super-nernstowskie poniżej stężenia  $10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup> na kationy  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  i  $\text{Cd}^{2+}$  (Rysunek 38.). Jest to zjawisko analogiczne do elektrod z elektrolitem wewnętrznym. Gdy utrzymany jest gradient jonu głównego w kierunku roztworu wewnętrznego, tutaj membrana, zawierająca silnie kompleksujący jonofor, nie zawiera na początku jonu głównego. W momencie kontaktu membrany z roztworem jonu głównego (lub silnie przeszkadzającego) rozpoczyna się proces ekstrakcji tego jonu do membrany.



Rysunek 38. Charakterystyki elektrody z membraną 1/NPOE nie kondycjonowanej w roztworze jonu głównego, widoczne super-nernstowskie nachylenie

W przypadku stosunkowo niskiego stężenia proces ten jest tak szybki, że stężenie jonu przy membranie obniża się. W momencie zmiany stężenia na wyższe, ekstrakcja jest również obecna, ale nie jest na tyle silna, aby znacząco obniżyć stężenia przy membranie. Nachylenie super-nernstowskie dla kationów przeszkadzających oznacza stosunkowo silnie oddziaływania jonofor-kation metalu. Dla wszystkich badanych kationów uzyskano nachylenia zgodne z równaniem Nernsta, co pozwala wyznaczyć rzeczywiste współczynniki selektywności. Najbardziej odbiegające wartości od nachylenia teoretycznego, otrzymano na kationy wapnia i tylko dla najwyższego stężenia (aktywności). Nietypowe charakterystyki uzyskano dla jonoforu **10** na kationy ołowiu(II), gdzie nachylenie było jak dla kationów jednowartościowych. Takie przypadki zostały już opisane w rozdziale III.3. Jednak ta sytuacja jest inna ze względu na to, że badany jonofor ma właściwości kwasowe (jest kwasem hydroksamowym). Zaproponowano mechanizm, w którym podczas kompleksowania jeden proton dysocjuje z jonoforu, a następnie jest uwalniany z membrany, co skutkuje kompleksowaniem kationu jednowartościowego [471]. W późniejszym okresie potwierdzono takie zachowanie teoretycznie w przypadku jonoforów o charakterze kwasowym [466].



Rysunek 39. Charakterystyki elektrody na kationy ołowiu(II) z jonoforem **10**, widoczne podwójne nachylenie na kationy ołowiu(II)

Wyznaczone potencjometryczne współczynniki selektywności przedstawiono w Tabeli 16. i na Rysunku 40. Wyniki potwierdzają bardzo dobrą selektywność pochodnych tioamidowych (**1**, **3** i **6**). Najbardziej przeszkadzającym kationem dla membrany ze zw. **1**/DOS jest kation miedzi(II),  $\log K_{PbCu}^{pot} = -4,41$  i  $\log K_{PbCu}^{pot} = -3,95$  dla **1**/NPOE, a najmniej przeszkadzającym kation wapnia  $\log K_{PbCa}^{pot} = -14,4$  w DOS i  $\log K_{PbCa}^{pot} = -13,1$  w NPOE. W przypadku zw. **3** i **6** najbardziej przeszkadzającym jest kation kadmu(II)  $\log K_{PbCd}^{pot} = -3,27$  (**6**/DOS),  $\log K_{PbCd}^{pot} = -6,42$  (**6**/NPOE),  $\log K_{PbCd}^{pot} = -5,7$  (**3**/DOS),  $\log K_{PbCd}^{pot} = -4,78$  (**3**/NPOE), a najmniej przeszkadzającym kation wapnia. Ogólnie można stwierdzić, że najlepszą selektywnością spośród testowanych jonoforów charakteryzuje się związek **3**, dla którego współczynnik selektywności w stosunku do kationów sodu i potasu, wynosi w plastyfikatorze DOS  $\log K_{PbM}^{pot} < -7$ , w plastyfikatorze NPOE  $\log K_{PbM}^{pot} \approx -10$ , a w stosunku do kationów wapnia  $\log K_{PbCa}^{pot} \approx -13$ . Jest to bardzo ważne, jeżeli elektroda ma zostać wykorzystana do oznaczania ołowiu w próbkach naturalnych, takich jak woda pitna, rzeczna, czy np. morska, gdzie stężenia tych kationów może być kilka rzędów wielkości wyższe niż ołowiu. Jonofor **3** wykazuje także najlepszą selektywność w stosunku do kationów miedzi(II)  $\log K_{PbCu}^{pot} = -6,26$  (**3**/DOS) i  $\log K_{PbCu}^{pot} = -9,22$  (**3**/NPOE). Należy tutaj zwrócić uwagę, że współczynniki selektywności w stosunku do  $Ca^{2+}$  mogą być w rzeczywistości jeszcze lepsze, gdyż nachylenie charakterystyki na kationy wapnia jest niższe niż teoretyczne ( $S \approx 23,5$  mV/dec) i tylko w wąskim zakresie aktywności.

Porównując współczynniki selektywności jonoforów **1**, **3** i **6** z uzyskanymi wartościami dla klasycznych EJS (III.3.1.), można zauważyć, że różnią się one na korzyść elektrod typu *all-solid-state*. Jednak nie jest to spowodowane konstrukcją elektrody, co byłoby niezgodne z teorią odpowiedzi EJS, ale raczej jest to wpływ metody wyznaczania współczynników selektywności. Największe różnice obserwuje się w przypadku najbardziej selektywnego związku **3**. Przyczyn tej sytuacji może być kilka, przede wszystkim stosowanie odczynników o innej czystości, a raczej o innej zawartości śladowych ilości ołowiu, co nie zawsze jest wyszczególnione na etykiecie. Poza tym sole o teoretycznie tej samej, czystości mogły zawierać inne ilości ołowiu.

Tabela 16. Potencjometryczne współczynniki selektywności elektrod typu *all-solid-state* wyrażone jako  $\log K_{PDM}^{pot}$ 

jonofor	plastyfikator	Cu <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>
<b>1</b>	DOS	-6,48	-4,41	-14,4	-7,92	-7,85
	NPOE	-5,84	-3,95	-13,1	-6,74	-7,18
<b>3</b>	DOS	-6,26	-5,70	-13,3	-7,15	7,54
	NPOE	-9,22	-4,78	-16,8	-9,9	-10,0
<b>6</b>	DOS	-5,96	-3,27	-7,94	-5,26	-4,40
	NPOE	-8,83	-6,42	-10,3	-8,47	-5,43
<b>7</b>	DOS	-3,56	-4,04	-4,40	-0,75	-3,79
	NPOE	-3,67	-2,69	-3,55	-1,10	-1,15
<b>10</b>	DOS	-4,82	-1,10	-3,74	-1,02	-2,02
	NPOE	-3,46	-5,53	-2,76	-5,67	-3,97

Rysunek 40. Diagram selektywności elektrod typu *all-solid-state*

Znaczenie ma tu także stosowanie innej wody, w inny sposób oczyszczonej. W przypadku jonoforów mniej selektywnych parametry takie mają mniejsze znaczenie, ale w przypadku bardzo selektywnego jonoforu, każda zawartość ołowiu może wpływać na pomiar. Na przykład, jeżeli współczynnik selektywności w stosunku do kationów wapnia wynosi  $\log K_{PbCa}^{pot} = -10$  oznacza to, że kationu ołowiu musi być  $10^{10}$  razy mniej niż wapnia, inaczej odpowiedź elektrody będzie zależna od kationu ołowiu, który jest zanieczyszczeniem, w ten sposób otrzymany współczynnik selektywności nie będzie miał wartości rzeczywistej. Jednak pomimo tego nie należy uznawać tego jako problemu, bo świadczy to o bardzo dobrej selektywności jonoforu/elektrody. Drugim powodem różnicy w wyznaczonych współczynnikach selektywności może być procedura wyznaczania współczynnika selektywności, która w przypadku elektrod z elektrolitem wewnętrznym wymaga utrzymania niskiego stężenia jonu głównego w roztworze wewnętrznym, dzięki czynnikowi kompleksującemu ( $\text{Na}_2\text{EDTA}$ ). Ponownie, jeżeli jonofor jest bardzo selektywny, może nie występować wymiana w membranie na jon przeszkadzający, nawet przy jego wysokim stężeniu, a zamiast tego będzie występował transport jonu głównego do próbki i odpowiedź elektrody będzie zależna od jonu przeszkadzającego i/lub odpowiedź elektrody będzie zależna od dwóch rodzajów jonów.

Jonofor **7** i **10** charakteryzują się stosunkowo słabą selektywnością w porównaniu do pochodnych tioamidowych (**1**, **3** i **6**). Jonofor **7** wykazuje przed wszystkim słabą selektywność w stosunku do kationów sodu, co uniemożliwia jego szersze zastosowanie; skłania to raczej do stosowania tego jonoforu jako selektywnego na  $\text{Na}^+$  w nieobecności kationu ołowiu. Związek **7** jest analogiem związków **8** i **9** posiadającym grupę dietyloamidową i charakteryzuje się podobną selektywnością jednak, nieznacznie słabszą. Jonofor **10** wykazuje słabą selektywność w plastyfikatorze DOS, jednak w plastyfikatorze NPOE selektywność znacznie się poprawia. Przede wszystkim selektywność  $\log K_{PbNa}^{pot} = -1,02$  w DOS zmienia się  $\log K_{PbNa}^{pot} = -5,67$  w NPOE, co jest bardzo dobrą selektywnością, porównywalną z pochodnymi tioamidowymi. Duża różnica w selektywności wynika najprawdopodobniej z polarności plastyfikatora. Związek **10**, jako pochodna kwasowa, najprawdopodobniej podczas kompleksowania dysocjuje, uwalniając jony wodorowe, a proces ten może być ułatwiony w bardziej polarnym środowisku.

W celu sprawdzenia możliwości obniżenia granicy wykrywalności zastosowano dwie procedury kondycjonowania świeżo przygotowanych elektrod. Pierwsza procedura polegała na kondycjonowaniu elektrod w roztworze  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$   $10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup>, a druga w roztworze  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$   $10^{-6}$  mol/dm<sup>3</sup> przez noc. Stosując pierwszą procedurę wyeliminowano super-nernstowskie nachylenia, jednak uzyskiwana w ten sposób granica wykrywalności była typowa jak dla klasycznych elektrod,  $\log(a_{DL}) \approx -6,5$ , co dowodzi nasycenia membrany jonoselektywnej kationem ołowiu. Wynik taki obserwowany jest w przypadku klasycznych elektrod jonoselektywnych, gdy jon główny jest uwalniany z membrany i roztworu wewnętrznego do próbki [38, 39, 96]. W przypadku elektrod bez roztworu wewnętrznego sytuacja jest analogiczna i kationy ołowiu są uwalniane z nasyconej membrany, jednak tutaj nie ma stałego źródła kationów ołowiu w postaci roztworu wewnętrznego, więc po odpowiednio długim czasie powinien zostać osiągnięty stan równowagi, jednak zazwyczaj czas ten jest bardzo długi. Stosując niższe stężenie roztworu kondycjonującego (druga procedura kondycjonowania) również wyeliminowano super-nernstowskie nachylenia, jednak w tym przypadku udało się znacząco obniżyć granicę wykrywalności, dzięki nienasyceniu membrany kationami ołowiu. Uzyskane granice wykrywalności wraz z wyznaczonymi nachyleniami charakterystyki prezentuje Tabela 17. Rysunek 41. pokazuje różnice w osiągnięciu niskiej granicy wykrywalności przy stosowaniu dwóch procedur kondycjonowania elektrod. Najniższą granicę wykrywalności uzyskano dla elektrody z membraną **3**/NPOE  $\log(a_{DL}) = -9,5$ , co również potwierdza bardzo dobrą selektywność jonoforu **3**, jako że te dwa parametry są ze sobą powiązane zależnością (7). Elektrody, które były kondycjonowane w  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$   $10^{-6}$  mol/dm<sup>3</sup>, utrzymywały niską granicę wykrywalności przez okres 2 tygodni, jeżeli kalibracja była wykonywana 3 razy dziennie w zakresie stężenia poniżej  $10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup>, co chroniło membrany przed całkowitym nasyceniem kationami ołowiu. Warto zwrócić uwagę, że możliwe było uzyskanie nawet niższych granic wykrywalności, osiągając  $\log(a_{DL}) = -10,5$  dla elektrod ze związkiem **3**. Jednak uzyskanie tak niskiej granicy wykrywalności związane było z rygorystycznymi procedurami kalibracji, kontrolowania czystości wody za pomocą techniki ICP-MS, stosowania azotanu ołowiu(II) o czystości 99,999 % [15], utrzymywania warunków beztlenowych w czasie pomiaru, wykonania kalibracji poniżej stężenia  $10^{-6}$  mol/dm<sup>3</sup>. Osiągnięcie tego jest możliwe w laboratorium w ściśle

kontrolowanych warunkach, jednak jeżeli czujnik tego typu ma zostać użyty np. w warunkach polowych, bezpośrednio na miejscu pomiaru, wartość ta ma raczej sens teoretyczny niż praktyczny. Krzywe kalibracyjne, przedstawiające uzyskaną granicę wykrywalności  $\log(a_{DL}) = -10,5$ , przedstawiono na Rysunku 42.

Tabela 17. Porównanie parametrów elektrod typu *all-solid-state* stosując kondycjonowanie w roztworze  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$

Jonofor	Plastyfikator	Nachylenie ( $\sigma_{n-1}$ )	DL [ $\log(a_{DL})$ ]
<b>1</b>	DOS	31,2 (0,5)	-8,7
	NPOE	30,6 (0,3)	-8,9
<b>3</b>	DOS	29,5 (0,4)	-8,8
	NPOE	28,4 (0,3)	-9,5
<b>6</b>	DOS	27,8 (0,2)	-9,0
	NPOE	28,1 (0,1)	-8,6
<b>7</b>	DOS	30,0 (0,2)	-7,1
	NPOE	29,0 (0,2)	-7,3
<b>10</b>	DOS	60,1 (0,5)	-6,6
	NPOE	59,5 (0,4)	-6,8

Rysunek. 41. Porównanie odpowiedzi elektrod typu *all-solid-state* wykorzystując różne stężenia roztworu kondycjonującego, linia przerywana – kondycjonowanie w roztworze  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ , linia ciągła -  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$



Rysunek 42. Charakterystyka elektrod z membraną zawierającą jonofor **3** w ściśle kontrolowanych warunkach w celu osiągnięcia niskiej granicy wykrywalności,  $\log(a_{DL}) = -10,5$

### III.4.2. Oznaczanie ołowiu w próbkach środowiskowych

Wykorzystując elektrody typu *all-solid-state* z jonoforami **1** i **3** oznaczono zawartość wolnego ołowiu w próbkach odcieków z byłej kopalni srebra w Finlandii. Otrzymane wyniki porównano z oznaczeniami wykonanymi techniką ICP-MS.

Jednym z najbardziej znanych zastosowań EJS z niską granicą wykrywalności do oznaczenia kationów ołowiu jest opisany w publikacji [145]; wyniki porównano z techniką ICP-MS. Wskazywały one na nieznaczne odchylenia w porównaniu do ICP-MS, jednak można było wytłumaczyć to bardzo niskim stężeniem ołowiu i możliwymi interferencjami kationów miedzi(II) i  $H^+$ . Pomimo tego udało się udowodnić, że EJS mogą zostać wykorzystane do kontrolowania poziomu stężeń metali toksycznych w wodzie pitnej. Wykorzystano elektrody klasycznej konstrukcji z elektrolitem wewnętrznym, a procedura została bardzo szczegółowo opisana. Jest ona odpowiednia w warunkach laboratoryjnych, jednak może być trudna do zastosowania w warunkach polowych, a także utrudnia ewentualną automatyzację pomiaru, czy projektowanie systemu czujników w systemie ON/IN-LINE.

Do tej pory udowodniono, że toksyczność metali jest związana raczej z ich formą jonową, niż całkowitym stężeniem metalu [238, 472, 473]. W tej części zostanie zaprezentowane oznaczanie wolnego (inaczej zjonizowanego) ołowiu(II) w próbce wodnej, zawierającej kationy metali ciężkich i przejściowych, a także składniki organiczne, takie jak substancje/kwasy humusowe. Proponowana procedura powinna być prosta, nie wymagająca dodatkowych operacji związanych z próbką (przygotowanie próbki), szybka i przyjazna dla użytkownika, aby możliwe było zastosowanie czujnika w przenośnym lub zdalnym systemie kontroli.

### III.4.2.1. Wynika oznaczenia ołowiu w próbkach środowiskowych

Na podstawie oznaczeń wykonanych techniką ICP-MS wiadomo było, że próbki 1, 2, 3 i 5 mają stężenie ołowiu powyżej  $10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup>, a próbka 5 stężenie poniżej  $10^{-6}$  mol/dm<sup>3</sup>. Z tego powodu zastosowano dwie procedury kalibracji (patrz III.2.5.). Procedury opracowano na podstawie doświadczenia z próbą obniżenia granicy wykrywalności (patrz III.4.1.). Wyznaczone wartości pH każdej próbki i miejsce ich pobierania przedstawia Tabela 18. Wartości pH, także kolor próbek, żółtawy do żółto brązowego, może wskazywać na znaczną zawartość kwasów/substancji humusowych.

Tabela 18. Wyznaczone wartości pH i miejsce pobierania próbek

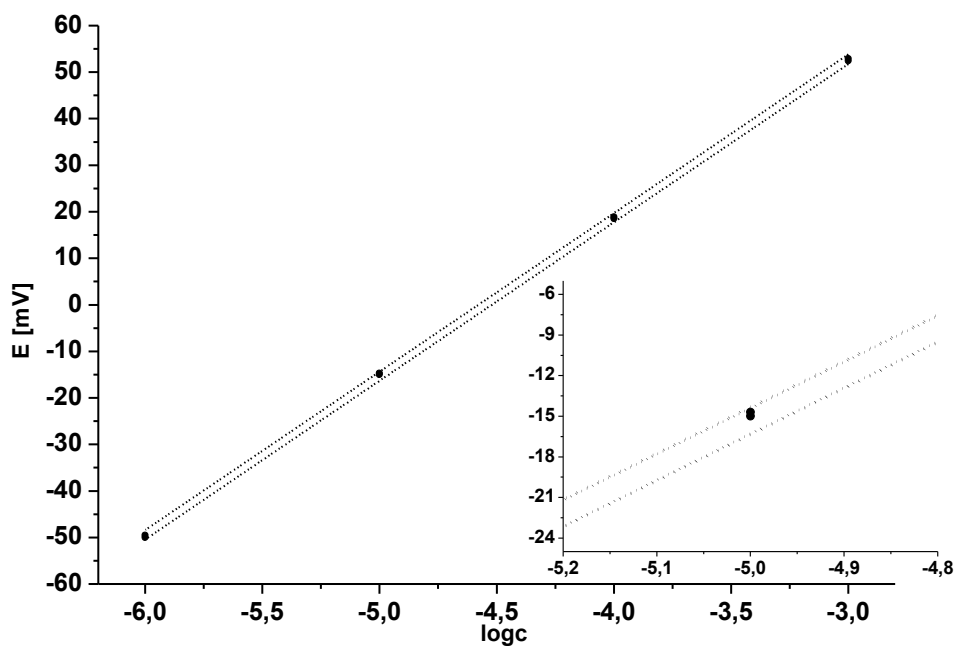
Próbka	Pochodzenie	pH
1	20 m na wschód od głównego szybu	3,75
2	10 m na południe od głównego szybu	3,44
3	35 m na zachód od głównego szybu	3,57
4	40 m na północny-zachód od głównego szybu	5,04
5	55 m na północny wschód od głównego szybu	4,61

W Tabeli 19. porównano wyniki uzyskane za pomocą potencjometrii bezpośredniej z wykorzystaniem elektrod z jonoforami 1 i 3 (wraz z oszacowanymi niepewnościami) i wyniki uzyskane techniką ICP-MS. Można się spodziewać, że stężenie wolnego ołowiu będzie mniejsze niż stężenie całkowite. W wodzie pitnej stężenie wolnego ołowiu jest bliskie lub nawet równe stężeniu całkowitemu. W przypadku roztworów zawierających substancje humusowe (i inne związki organiczne) można się spodziewać, że stężenie

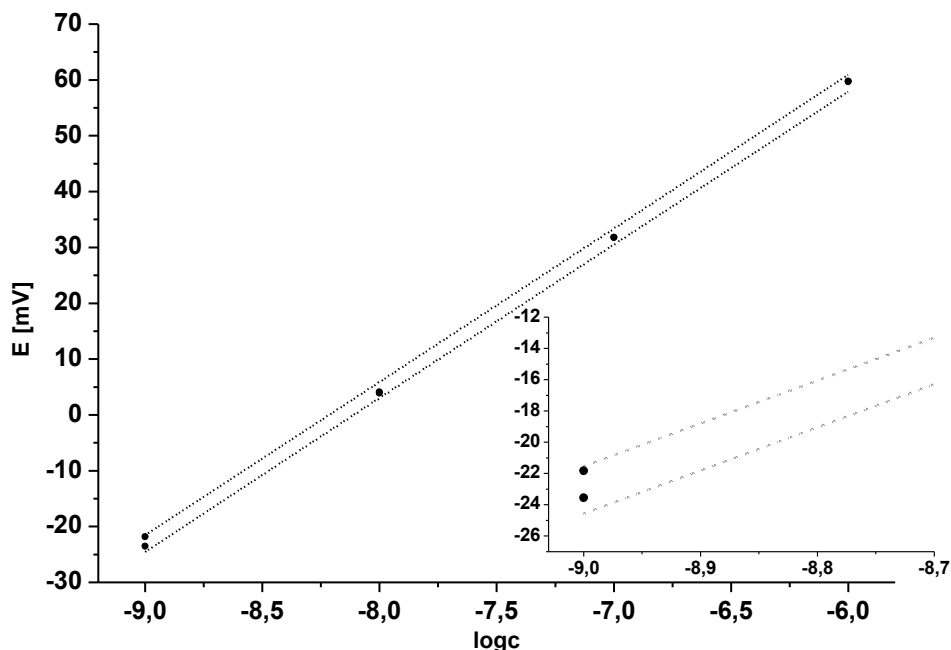
Tabela 19. Stężenie wolnego ołowiu (wraz z oszacowaną niepewnością) wyznaczoną przez potencjometrię bezpośrednią i całkowite stężenia ołowiu (ICP-MS)

Jonofor Plastyfikator Próbka	1		3		ICP-MS pPb
	DOS pPb±U(k=2)	NPOE	DOS pPb±U(k=2)	NPOE	
1	5,41±0,10	5,34±0,10	5,104±0,061	5,088±0,095	4,716
2	5,316±0,082	5,36±0,15	5,075±0,086	5,149±0,096	4,606
3	5,12±0,12	5,07±0,11	4,956±0,089	4,945±0,097	4,549
4	8,01±0,42	7,99±0,34	8,10±0,27	7,93±0,22	7,064
5	5,38±0,15	5,263±0,089	5,18±0,10	5,184±0,094	4,754

wolnego ołowiu (jak i innych kationów metali) będzie niższe ze względu na możliwe kompleksowanie i w ten sposób maskowanie kationów ołowiu. Substancje/kwasy humusowe są tematem wielu publikacji, jednak ze względu na liczbę różnych wyników, stosowanych metod, typów związków, warunków, itd. trudno jest podać wartość stałych kompleksowania. Głównym wnioskiem z tych badań jest to, że na pewno kompleksują one kationy metali, a w szczególności kationy ołowiu(II), miedzi(II) i żelaza(III), co tłumaczy niższe stężenie wolnego ołowiu, wyznaczonego na podstawie pomiarów potencjometrycznych, w porównaniu do całkowitego stężenia ołowiu [474-482]. Tutaj można wspomnieć o badaniach toksyczności ołowiu na algi w obecności kwasu fulwowego (należy do substancji humusowych) [238]. Stwierdzono, że w obecności kwasu fulwowego (zmniejszone stężenie wolnego ołowiu) ilość pobieranego ołowiu jest mniejsza. Innym powodem obniżonego stężenia wolnego ołowiu może być zawieszona materia organiczna, jak i nieorganiczna, na której kationy ołowiu mogą się adsorbować. Pomimo różnicy pomiędzy wolnym i całkowitym stężeniem ołowiu (Tabela 19.), można zauważyć korelacje pomiędzy nimi. Próbkę 1, 2, 3 i 5 zawierają podobne ilości całkowitego stężenia ołowiu i dlatego stężenie wolnego ołowiu jest również na podobnym poziomie w ich wszystkich. Różnice w stężeniu wolnego ołowiu dla podanych próbek zależą od całkowitego stężenia ołowiu, stężenia



Rysunek 43. Krzywa kalibracyjna dla elektrody z membraną 3/DOS dla zakresu  $pPb=3\div 6$ , przerywana linie reprezentuje niepewność kalibracji



Rysunek 44. Krzywa kalibracyjna dla elektrody z membraną **3**/NPOE dla zakresu  $pPb=6\div 9$ , przerywana linie reprezentuje niepewność kalibracji

czynników kompleksujących/chelatujących (takich jak kwasy/substancje humusowe), pH, indywidualnego składu próbki (kationy rywalizują w procesie kompleksowania, aniony mogą tworzyć asocjaty w różnym stopniu, w zależności od rodzaju kationu i anionu) i innych specyficznych parametrów każdej próbki (zawartość materii organicznej, miejsce pochodzenia itp.). Daje to możliwość porównania nie tylko pod względem stężenia wolnego ołowiu, ale dzięki analizie chemometrycznej, mogłoby dostarczyć dodatkowe informacje o każdej z próbek.

Porównując wyniki uzyskane za pomocą EJS, można zauważyć, że elektrody z jonoforem **1** pokazują niższe stężenie wolnego ołowiu niż elektrody z jonoforem **3**. Może to być częściowo zaskakujące przede wszystkim ze względu na ich selektywność. Związek **3** wykazywał lepszą selektywność, a więc i wpływ jonów przeszkadzających powinien być mniejszy. Jednak obecność materii organicznej i biologicznej w próbce może wpłynąć zarówno na sygnał membranowej elektrody jonoselektywnej jak i na elektrodę odniesienia w nieprzewidywalny sposób. Wartości uzyskane dla próbki **4** wykazują podobny efekt, jednak w tym przypadku, uwzględniając niepewności, wyniki

nachodzą na siebie. Przykładowe krzywe kalibracyjne, uzyskane dla dwóch zakresów stężeń, przedstawiono na Rysunku 43. i 44.

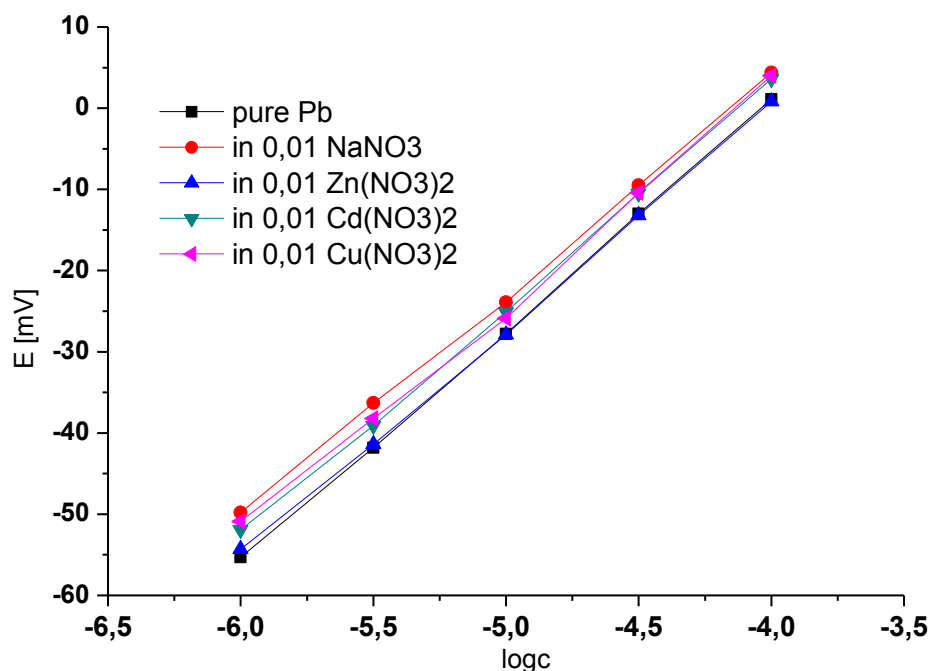
### III.4.3. Badanie odpowiedzi elektrody w warunkach wysokiej siły jonowej jonów przeszkadzających

Podczas wykonywania moich badań na stażu w Finlandii, tamtejsza katedra Chemii Nieorganicznej zwróciła się z pytaniem o możliwość oznaczania jonów ołowiu na poziomie  $10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup> przy wysokim stężeniu jonów cynku (na poziomie  $10^{-2}$  mol/dm<sup>3</sup>). Ze względu na potencjalnie dużą ilość próbek, technika ICP-MS okazała się zbyt droga. Niższa precyzja i dokładność metody potencjometrycznej nie jest przeszkodą, najważniejszym aspektem jest szybkość pomiaru, a także niewielka cena pojedynczej analizy, co przy ilości 100 do 300 próbek tygodniowo, jest dużą zaletą. mimo że dla badanych elektrod cynk jest praktycznie kationem nieprzeszkadzającym, dla związku  $3 \log K_{PbZn}^{pot} < -10$ , to przy tak wysokim stężeniu jonu metalu w roztworze mogą zachodzić dodatkowe reakcje przeszkadzające w oznaczeniu EJS. Postanowiono sprawdzić odpowiedź EJS selektywnej na kationy ołowiu w obecności kationów przeszkadzających (Cu(II), Na(I), Cd(II), Zn(II)). Do badań została użyta elektroda z jonoforem **3**, a także dla porównania komercyjna elektroda Pb-jonoselektywna o membranie krystalicznej. W tych badaniach zastosowana została procedura opisana w II.2.4. Różnica dotyczy zakresu stężeń jonów ołowiu ( $10^{-6}$  mol/dm<sup>3</sup> do  $10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup>) i współczynników aktywności, które przy tak dużej sile jonowej i 100 krotnie mniejszym stężeniu ołowiu, zostały uznane za stałe, dlatego odpowiedź elektrody jest opisywana w funkcji logarytmu ze stężenia. Badanie polegało na wyznaczeniu charakterystyk na kationy ołowiu(II) w obecności poszczególnych kationów przeszkadzających, a następnie porównaniu parametrów elektrody, takich jak nachylenie i potencjał standardowy. Wyniki porównania przedstawiono w Tabeli 20. a przykładowe charakterystyki dla jednej z elektrod na Rysunku 45.

Tabela 20. Porównanie parametrów EJS z jonoforem **3** w obecności jonów przeszkadzających

	Pb <sup>2+</sup>		0,01M Zn <sup>2+</sup>		0,01M Cu <sup>2+</sup>		0,01M Cd <sup>2+</sup>		0,01M Na <sup>+</sup>	
	S	E <sup>0</sup>	S	E <sup>0</sup>	S	E <sup>0</sup>	S	E <sup>0</sup>	S	E <sup>0</sup>
DOS	27,4	166,2	27,3	166,0	28,9	186,6	26,8	159,3	28,5	178,8
NPOE	28,3	114,2	27,7	111,2	27,5	113,3	27,9	115,0	27,0	113,3
kryst,	25,7	-66,6	-*	-137	-*	131	-*	134	20,1	-80,7

\*wyznaczone nachylenie poniżej nernstowskiego, w przypadku Cu brak nachylenia



Rysunek 45. Porównanie charakterystyk EJS **3**/NPOE w obecności jonów przeszkadzających

Elektroda z membraną krystaliczną jest zdecydowanie najgorszą z badanych elektrod. Jest to znany efekt elektrod krystalicznych, których  $E^0$  przesuwają się znacząco w zależności od siły jonowej. Negatywny wpływ na jej zachowanie ma stosunkowo słaba selektywność na metale ciężkie, np.  $\log K_{PbCu}^{pot} \approx 4$ , co oznacza, że w rzeczywistości elektroda jest selektywna na jony Cu(II). Brak nachylenia nernstowskiego w obecności kationów Zn(II) uniemożliwia wykorzystanie tego typu elektrody.

Elektrody z jonoforem **3** zachowują się bardzo podobnie, zmiana jonu przeszkadzającego nie wpływa na czułość elektrody (zmiany są podobne jak przy wielokrotnej kalibracji tylko dla kationu ołowiu). Nieznaczny, ale zauważalny wpływ na potencjał standardowy, jest w większym stopniu widoczny na elektrody z membraną **3**/DOS, niż **3**/NPOE. Największa różnica występuje w roztworze jonów miedzi w przypadku membrany **3**/DOS. Dla membrany **3**/NPOE nie zauważono wpływu na  $E^0$ , a różnice występujące pomiędzy kolejnymi pomiarami są charakterystyczne dla tego typu elektrod, co niestety jest również ich wadą. Zmiana  $E^0$  o 3 mV powoduje przesunięcie się krzywej kalibracyjnej równolegle. Ze względu na to, że odpowiedź EJS jest funkcją



$\log(c)$ , to zmiana 3 mV może prowadzić do 25% różnicy między poszczególnymi wynikami, jeśli zawartość wyrazi się w postaci stężenia, a nie jako logarytm stężenia (obliczenie poniżej).

$$\%błąd = \frac{c_1 - c_2}{c_1} = \frac{10^{\frac{E_1 - E^0}{30}} - 10^{\frac{E_1 - E^0 \pm 3}{30}}}{10^{\frac{E_1 - E^0}{30}}} = 1 - 10^{\frac{\pm 3}{30}} = \begin{cases} \text{dla } +3, -25,9\% \\ \text{dla } -3, +20,6\% \end{cases}$$

### III.4.4. Oznaczenie jonów ołowiu (II) w próbkach syntetycznych o wysokiej sile jonowej cynku(II)

Otrzymano 5 próbek zawierających kationy ołowiu i wysokie stężenia kationów cynku (około  $10^{-2}$  mol/dm<sup>3</sup>). Zawartość ołowiu oznaczono metodą potencjometrii bezpośredniej z wykorzystaniem elektrody z jonoforem **3**. Postępowano zgodnie z procedurą opisaną w III.2.5, ale jako siły jonowej użyto soli cynku. Wyniki oznaczenia przedstawiono Tabeli 21. Wartości oczekiwane zostały podane przez osobę przygotowującą/dostarczającą przykładowe próbki.

Tabela 21. Wyniki oznaczenia ołowiu w próbkach 1-4 o dużej sile jonowej (wysoka zawartość soli cynku) z wykorzystaniem elektrod z jonoforem **3**

Próbka	1	2	3	4	5
<b>EJS</b>	pPb±U(k=2)	pPb±U(k=2)	pPb±U(k=2)	pPb±U(k=2)	pPb±U(k=2)
DOS	5,35±0,13	4,11±0,16	5,53±0,20	4,51±0,11	5,35±0,16
NPOE	5,499±0,035	4,216±0,021	5,619±0,045	4,617±0,019	5,302±0,021
WO*	5,501	4,197	5,679	4,593	5,297

\*wartość oczekiwana

Uzyskane wartości są zgodne z wartością oczekiwaną. Mniejszą zgodność otrzymano dla elektrod z membraną zawierającą DOS jako plastyfikator. Jest to zgodne z wynikami wykonanymi w poprzednim punkcie, gdzie w przypadku membrany z DOS uzyskano większe wahania  $E^0$ . Do wysokiej zgodności na pewno przyczyniło się zastosowanie soli cynku jako siły jonowej. W tej sytuacji, jeżeli występuje negatywny wpływ kationów cynku na odpowiedź elektrody, jest on taki sam (lub przynajmniej podobny w zależności od faktycznego stężenia kationów cynku w próbce), jak matrycy próbki.

### III.5. Elektroda odniesienia typu *all-solid-state*

W czasie stażu w Federal Office of Metrology, METAS (Berno/Bern) w Szwajcarii rozpocząłem projekt mający na celu zaprojektowanie nowej elektrody odniesienia w technologii *all-solid-state*. Głównym celem tego projektu było osiągnięcie wysokiej stabilności elektrody odniesienia (RE) i możliwość pracy w przepływie. Projekt RE kontynuowałem potem na stażu w Finlandii w Abo Akademi University gdzie, brałem udział w nowo rozpoczętym projekcie finansowanym przez *The Strategic Centres for Science, Technology and Innovation* tzw. SHOK – [www.shok.fi/en](http://www.shok.fi/en) (akronim z języka fińskiego). Głównym celem projektu jest zaspokojenie potrzeb „przemysłu i społeczeństwa fińskiego”. Program jest podzielony na kilkanaście podprojektów i realizowany w całej w Finlandii. W projekcie uczestniczą duże i mniejsze przedsiębiorstwa z Finlandii, a także TEKES od strony publicznej ([www.tekes.fi/en](http://www.tekes.fi/en)). Badania, w których brałem udział, są częścią podprojektu *Smart Monitoring* (Salwe Ltd., [www.salwe.org](http://www.salwe.org)), prowadzonego pod nadzorem Profesora Andrzeja Lewenstama. Celem projektu jest zaprojektowanie potencjometrycznej platformy czujnikowej (w miarę możliwości zminiaturyzowanej) opartej o elektrody typu *All-solid-state*. Ze względu na to, że technologia wytwarzania EJS typu *All-solid-state* jest dobrze znana w tamtejszym laboratorium, pierwszym krokiem było zaprojektowanie stałej elektrody odniesienia (RE), która mogłaby być częścią takiej platformy czujnikowej. Częścią projektu było opracowanie procedur badawczych służących ocenie nowo projektowanych elektrod odniesienia. Przedstawione wyniki są sumą doświadczeń uzyskanych na stażu w Szwajcarii i Finlandii.

### III.5.1. Opracowane procedury pomiarowe

We wszystkich pomiarach używano tej samej komercyjnej elektrody odniesienia, ORION 800500U ROSS Ultra D/J RE. Przynajmniej raz w miesiącu potencjał i stabilność tej elektrody były sprawdzane względem drugiej takiej samej elektrody odniesienia, a także względem innych elektrod RE.

#### *Stabilność elektrody odniesienia*

Długoterminową stabilność potencjału mierzono w roztworze  $10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup> KCl względem ORION 800500U ROSS Ultra D/J RE. Pomiary wykonywano w klatce Faradaya przez co najmniej 5 dni. Pomiar był wykonywany co 5 sekund i zapisywany przy użyciu programu EMF Suite 2.0. Odchylenie standardowe zostało policzone jako stabilność dla 1, 10 i 20 godzin. Potencjał został znormalizowany przez potraktowanie pierwszego pkt. jako potencjału „0”. Dryft został obliczony jako liniowe przybliżenie (nachylenie) dla ostatnich 30 godzin pomiaru..

#### *Miareczkowanie pH-metryczne*

Mianowane 100 ml roztworu 0,005 mol/dm<sup>3</sup> HCl miareczkuje się roztworem 0,05 mol/dm<sup>3</sup> NaOH. Badane elektrody odniesienia wraz z komercyjną elektrodą odniesienia są zanurzone w miareczkowanym roztworze, a następnie mierzony jest potencjał w czasie miareczkowania. Miareczkowanie wykonywane jest zgodnie z danymi w Tabeli 22. W teście tym nie jest ważna precyzja/dokładność obliczonego pH, ale wpływ pH na elektrodę odniesienia, dlatego też obliczone pH może różnić się od rzeczywistego pH.

Tabela 22. Obliczone pH wynikające z miareczkowania pH-metrycznego

ml NaOH	0	3,5	7,5	9	9,5	9,8	9,9	9,95	10,1	10,2	10,5	11	12	15
pH (obl.)	2,30	2,50	2,93	3,34	3,64	4,04	4,34	4,64	9,66	9,96	10,35	10,65	10,95	11,34

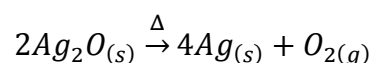
#### *Test wielu roztworów (MSP – Multi solution testing protocol)*

Wprowadzenie testu MSP ma na celu sprawdzenia RE w roztworach o różnym składzie, charakterze i stężeniu w krótkim czasie. Potencjał elektrod dla różnych roztworów był zawsze wykonywany w następującej kolejności: KCl 3,0 mol/dm<sup>3</sup>, H<sub>2</sub>O, NaCl 0,01 mol/dm<sup>3</sup>, KCl 0,01 mol/dm<sup>3</sup>, HCl 0,01 mol/dm<sup>3</sup>, H<sub>2</sub>O, KCl 3,0 mol/dm<sup>3</sup>, NaCl 0,1

mol/dm<sup>3</sup>, KCl 0,1 mol/dm<sup>3</sup>, NaBr 0,1 mol/dm<sup>3</sup>, NaHCO<sub>3</sub> 0,1 mol/dm<sup>3</sup>, KOH 0,001  
mol/dm<sup>3</sup>, HCl 0,01 mol/dm<sup>3</sup>, KCl 3,0 mol/dm<sup>3</sup>.

### III.5.2. Przygotowanie drucika srebrnego

Drucik Ag/AgCl przygotowano metodą termo-elektrolityczną [483]. Tlenek srebra wymieszano z małą ilością wody, aby otrzymać konsystencję pasty. Następnie pastę nanoszono na drucik srebrny za pomocą pędzelka. Przed naniesieniem pasty drucik wyczyszczono i przemyto rozcieńczonym kwasem azotowym(V) i ogrzano w piecu do temperatury 500°C. Drucik z naniesioną pastą Ag<sub>2</sub>O umieszczono w piecu, który uprzednio wypełniono argonem. Drucik ogrzano w piecu najpierw, do temperatury 97°C na jedną godzinę, a następnie do temperatury 500°C również na godzinę. W temperaturze 500°C tlenek srebra rozkłada się na srebro i tlen zgodnie z następującą reakcją:



Po wyłączeniu pieca drucik pozostawał w nim do uzyskania temperatury pokojowej aby uniknąć „szoku termicznego”. Procedurę powtarzano trzy razy. Rysunek 46. przedstawia drucik srebrny z otrzymaną warstwą srebra o rozwiniętej powierzchni.



Rysunek 46. Warstwa srebra otrzymana przez termalną dekompozycję tlenku srebra, powiększenie 12x (góra) i 50x (dół)

Otrzymaną warstwę srebra przekształcano elektrochemicznie w chlorek srebra, aby uzyskać około 80% konwersji w roztworze  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  kwasu solnego. Drucik Ag/AgCl otrzymywany w wyżej opisany sposób, używano w konstrukcji nowych elektrod odniesienia.

### III.5.3. Elektroda odniesienia ze stopionym KCl jako stałym elektrolitem (RKCl)

Elektroda ze stopionym KCl jako stałym elektrolitem została zaproponowana po raz pierwszy przez Vonau [442]. Pomysł polega na stopieniu chlorku potasu w obudowie elektrody wraz z drucikiem Ag/AgCl, a następnie ochłodzeniu go. Zastosowane sformułowanie „ze stopionym” nie opisuje w sposób precyzyjny postaci KCl i może sugerować, że KCl jest w postaci płynnej.

Ze względu na wysoką temperaturę topnienia KCl (około 776°C) obudowa elektrody musi być odporna na temperaturę i posiadać dobre właściwości wytrzymałościowe, ponieważ ciekły KCl, który jest chłodzony i krystalizuje powiększa swoją objętość i wywiera duży nacisk na obudowę.

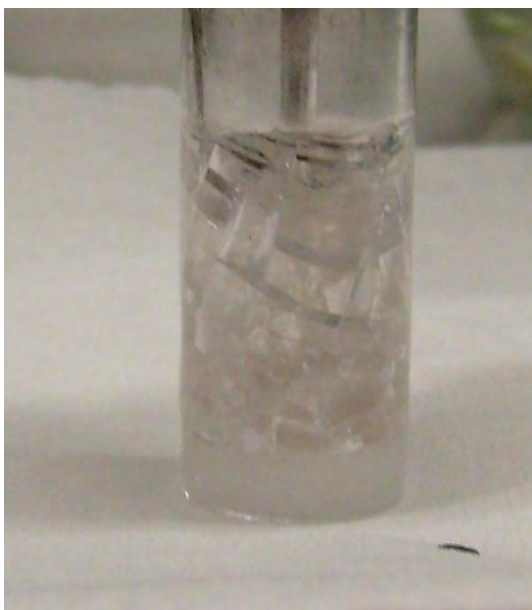
Jako materiał obudowy został wybrany kwarc (Rysunek 47.), który ze względu na wysoką temperaturę topnienia i dobre właściwości mechaniczne, dobrze nadaje się do tego typu elektrody. Początkowo zastosowano obudowę ze ścianką o grubości 1 mm, ale ze względu na duże naprężenia mechaniczne podczas chłodzenia KCl, materiał ten pękał. Z tego powodu następne przygotowane obudowy miały grubość ścianki 1,5 mm, co okazało się wystarczające, aby nie pękał w czasie chłodzenia.



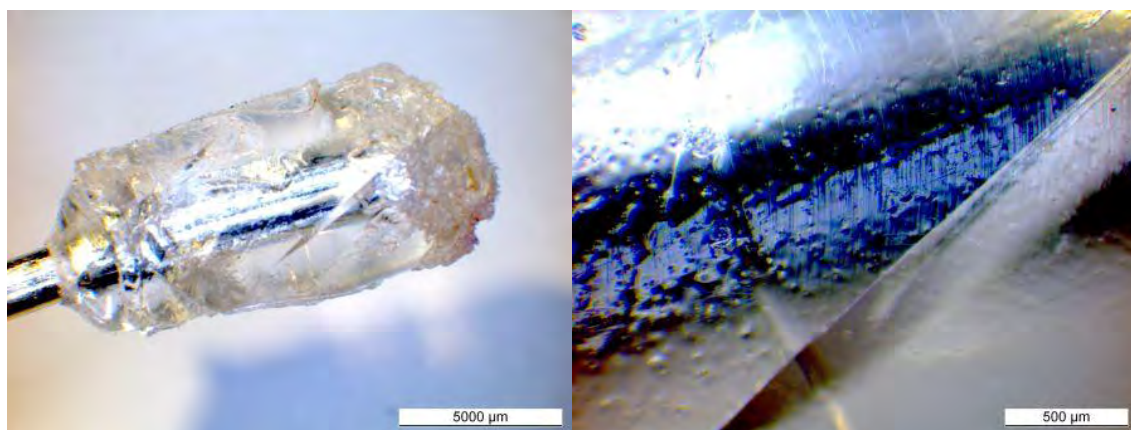
Rysunek 47. Obudowa kwarcowa do elektrody ze stopionym KCl



Chlorek potasu najpierw ogrzano do temperatury 500°C w celu usunięcia wody. Następnie osuszony KCl umieszczono w obudowie z kwarcu wraz z drucikiem srebrnym. Obudowę umieszczono w piecu wypełnionym argonem, a następnie ogrzany do temperatury 800°C na 10 min. Po wyłączeniu pieca elektroda pozostała w nim przez noc do obniżenia się temperatury w celu uniknięcia „szoku termicznego”. Rysunek 48. przedstawia elektrodę ze stopionym KCl. Na Rysunku 49. przedstawiono drucik srebrny po wyciągnięciu z obudowy wraz ze stopionym KCl, gdzie widoczne jest uformowanie jednolitego kryształu KCl.



Rysunek 48. Elektroda odniesienia ze stopionym KCl



Rysunek 49. Drucik srebrny po wyciągnięciu z obudowy, widoczne uformowanie jednolitego kryształu KCl, powiększenie 6x (lewy) i 50x (prawy)

### III.5.4. Elektroda odniesienia ze zdyspergowanym KCl w stałym polimerze (MR)

Pomysł konstrukcji elektrody ze zdyspergowanym KCl w stałym polimerze został wykorzystany przez Diamonda [433, 434], materiał ten jest często nazywany REFEX® i pomimo publikacji na ten temat, jego precyzyjny skład nie jest znany. Wiadomo, że materiałem, w którym KCl jest zdyspergowany, jest rodzaj żywicy poliwinylowej, dlatego do badań wybrano octan winylu (VA). Polimeryzację prowadzono metodą fotopolimeryzacji z zastosowaniem odpowiedniego inicjatora.

#### *Procedura przygotowanie elektrody odniesienia typu MR*

Chlorek potasu zmielono na drobny proszek w moździerzu, a następnie wysuszono przez podgrzanie do temperatury 500°C w piecu. Fotoinicjator DMPP rozpuszczono w monomerze VA w ilości 1% w stosunku do monomeru. Proszek KCl zmieszano z monomerem VA wraz z rozpuszczonym w nim fotoinicjatorem w stosunku 1:1 (w/w). Mieszaninę przeniesiono do fiolki ze szkła borokrzemowego o objętości 2 cm<sup>3</sup> i umieszczono w nim drucik Ag/AgCl. Następnie fiolkę z mieszaniną naświetlano światłem UV o długości fali 365 nm, mieszając co 2 min. mieszaninę aż do momentu uzyskania gęstości zapewniającej niesedymentowanie KCl. Następnie fiolkę naświetlano przez 60 min. do otrzymania twardego materiału (polioctanu winylu). Po zakończeniu polimeryzacji materiał zostawiono na 24 h w celu całkowitego przereagowania. Po upływie 24 h dolną część fiolki usunięto przez jej rozbitcie i usunięcie wszystkich szklanych odłamków. Elektrode typu MR przedstawia Rysunek 50.



Rysunek 50. Elektroda typu MR ze zdyspergowanego KCl w polioctanie winylu

### III.5.5. Wyniki pomiarów elektrod odniesienia

Stabilność elektrody odniesienia z reguły definiuje się jako zdolność do utrzymania stałego potencjału w określonych warunkach. Zazwyczaj jest wyrażona jako odchylenie standardowe w określonym przedziale czasu. Możemy wyróżnić dwa główne źródła niestabilności potencjału elektrody:

- Szum – jest to efekt przypadkowy i może być zminimalizowany przez zwiększenie liczby pomiarów; może być wiele źródeł szumu, takich jak: sprzęt elektroniczny, sieć elektryczna, elektroda itp.
- Dryft – jest to efekt systematyczny, zazwyczaj wyrażany jako ilość woltów o jaką zmienia się potencjał elektrody w jednostce czasu; dryft może być uwzględniony w obliczeniach, jeżeli jest znana jego wartość, częściej jednak wykonuje się nową krzywą kalibracyjną

Wyniki stabilności elektrod odniesienia zamieszczono w Tabeli 23.

Tabela 23. Stabilność testowanych elektrod odniesienia

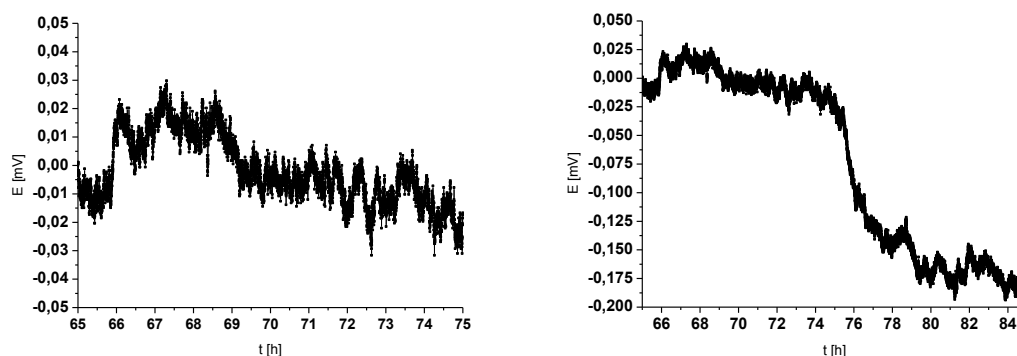
Elektroda	Stabilność [ $\mu\text{V}$ ]			Dryft [ $\mu\text{V}/\text{h}$ ]
	$\sigma_{n-1}$ 1h	$\sigma_{n-1}$ 10h	$\sigma_{n-1}$ 20h	
RKCl1	7	12	66	7
RKCl2	7	12	77	7
RKCl3	11	15	22	13
MR1	10	29	160	21
MR2	22	45	120	12
MR3	7	12	132	15
Orion*	3	4	4	0
Orion Flow**	122	57	140	95
REFEX©**	99	224	195	10

\*komercyjna RE, ORION 800500U vs. ORION 800500U

\*\*komercyjna RE

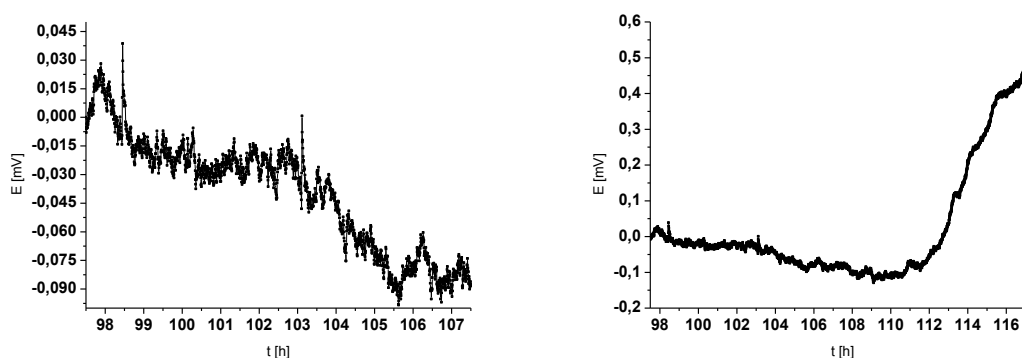
Elektrody typu RKCl (z przetopionym KCl) charakteryzowały się bardzo dobrą stabilnością, odchylenie standardowe dla czasu 1, 10 i 20 godzin wynosiły odpowiednio 7  $\mu\text{V}$ , 12  $\mu\text{V}$  i 66  $\mu\text{V}$  dla RKCl1 (Rysunek 51.) i 7  $\mu\text{V}$ , 12  $\mu\text{V}$  and 77  $\mu\text{V}$  dla RKCl2. Typ RKCl charakteryzował się również niskim dryftem około 7  $\mu\text{V}/\text{h}$ . Wszystkie przygotowane elektrody typu RKCl charakteryzowały się bardzo zbliżonym

potencjałem standardowym, różniącym się między sobą maksymalnie 0,2 mV, co wskazuje na wysoką odtwarzalność tego typu elektrod.



Rysunek 51. Stabilność potencjału elektrody RKCl1, 10 godzin (lewy) i 20 godzin (prawy)

Elektrody typu MR wykazują stosunkowo wysoką stabilność, która w przypadku MR1 wynosi 10  $\mu\text{V}$  (1h), 29  $\mu\text{V}$  (10h), 160  $\mu\text{V}$  (20h) i niski dryft 21  $\mu\text{V}/\text{h}$ . Podczas testu stabilności elektrody typu MR wykazywały większą czułość na zmiany temperatury niż inne RE. Podczas kilkudniowego testu stabilności ze względu na warunki atmosferyczne, temperatura rosła w dzień nawet do 35  $^{\circ}\text{C}$ , a w nocy spadała do 20  $^{\circ}\text{C}$ , co miało wpływ na wyniki stabilności i jest widoczne na Rysunku 52.



Rysunek 52. Stabilność potencjału elektrody MR1, 10 godzin (lewy) i 20 godzin (prawy)

Wyniki testu stabilności dla elektrod komercyjnych wykazują, że najbardziej stabilna jest elektroda typu ORION 800500U, jednak należy pamiętać, że testowano dwie takie same elektrody względem siebie, więc zgodnie z przewidywaniem dryft powinien wynosić zero, co wpływa na obliczone odchylenia standardowe.

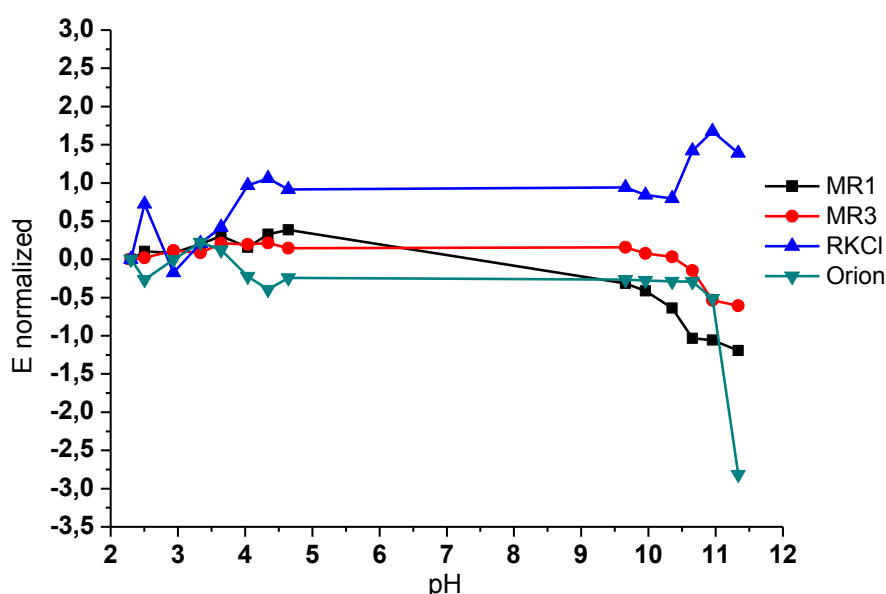
Zaskakującym wynikiem jest stabilność komercyjnej elektrody typu REFEX®, która charakteryzuje się wysokim szumem, (w porównaniu do innych testowanych elektrod), ale niskim dryftem.

Wyniki testu miareczkowania pH-metrycznego umieszczono w Tabeli 24. Celem testu było zbadanie wpływu szerokiego zakresu pH na potencjał badanych RE. Wszystkie elektrody wykazały zadowalającą stabilność, z wyjątkiem komercyjnej RE typu REFEX®, której odchylenie standardowe wynosi 12 mV, co w porównaniu z innymi RE, dla których odchylenie standardowe wynosi poniżej 1 mV, jest wynikiem bardzo złym.

Tabela 24. Charakterystyka badanych elektrod odniesienia w teście pH-metrycznym

RE	Orion	REFEX©	MR1	MR2	RKCI1	RKCI3
$\sigma$ [mV]	0,73	12	0,55	0,26	0,53	0,41

Na Rysunku 53. pokazano przebieg krzywych zmiany potencjału dla testowanych RE. Zauważyć można, że elektrody typu MR (wykonane z poliocetanu winylu) wykazują praktycznie brak odpowiedzi na pH do 10, zaś przy wysokim pH potencjał zaczyna się zmieniać. Jest to najprawdopodobniej związane z możliwą hydrolizą poliocetanu winylu.



Rysunek 53. Miareczkowanie pH-metryczne z wykorzystaniem testowanych elektrod odniesienia

Wyniki testu MSP (Tabela 25.) wskazują, że badane elektrody wykazują stosunkowo dobrą stabilność w tym rygorystycznym teście. Ze względu na różny charakter roztworów, duże zmiany stężenia itp., można było zauważyć tzw. efekt pamięci, co wymagało dłuższego, czasu aby elektroda uzyskała potencjał standardowy. Część elektrod (nie dyskutowana w tej pracy) uzyskała odchylenie standardowe rzędu kilkudziesięciu, a nawet dochodzące do 100 mV. Najwyższe odchylenia obserwowano przy zmianie roztworu na wodę dejonizowaną, a także na serii trzech roztworów NaHCO<sub>3</sub> 0,1 M, KOH 0,001 M, HCl 0,01, co zapewne wynikało z nagłego skoku pH i również możliwej reakcji zobojętniania na powierzchni elektrody

Tabela 25. Charakterystyka badanych elektrod odniesienia w teście MSP

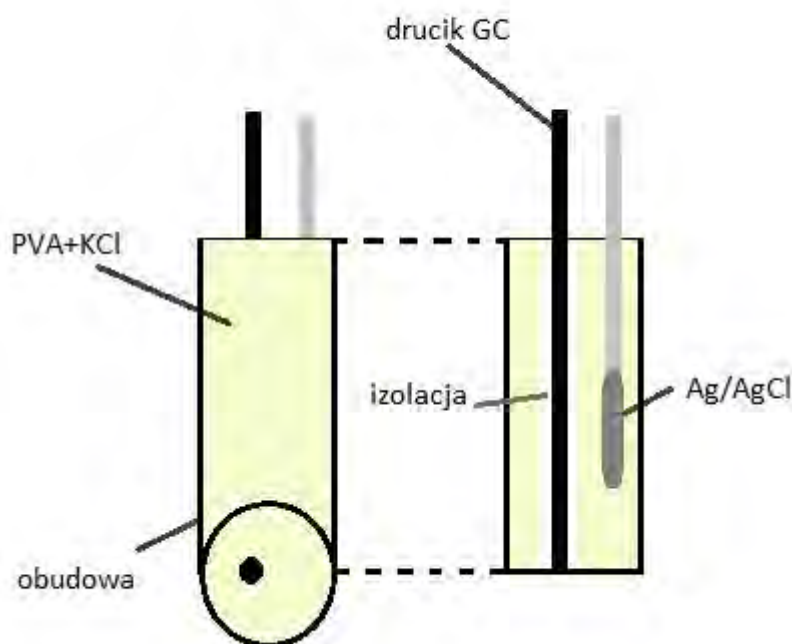
RE	Orion	REFEX©	MR1	MR2	RKCl1	RKCl3
$\sigma$ [mV]	2,7	5,4	4,8	2,7	4,6	4,8

### III.6. Projekt platformy czujnikowej typu *all-solid-state*

Celem głównym projektu, w którym brałem udział w Finlandii, było zaprojektowanie platformy czujnikowej w technologii *all-solid-state*. Aby tego dokonać, konieczne było skonstruowanie elektrody odniesienia, co zostało opisane w rozdziale poprzednim. Zaprojektowano dwie konstrukcje platformy czujnikowej, pierwsza wykonana prototypowo w Finlandii w czasie mojego stażu i później rozwijana już bez mojego bezpośredniego udziału, druga, zaprojektowana na Politechnice Gdańskiej wraz z dr. Radosławem Pomećko z wykorzystaniem wiedzy zdobytej przeze mnie w czasie stażu. Projekty platformy czujnikowej opisano w dalszych podrozdziałach. Aby połączyć badania związane z nowymi jonoforami selektywnymi na kationy ołowiu i nową elektrodę odniesienia, związek **3** wykorzystano jako składnik aktywny membrany selektywnej na kationy ołowiu w projektowanych platformach czujnikowych.

### III.6.1. Platforma czujnikowa zaprojektowana w technologii all-solid-state – prototyp

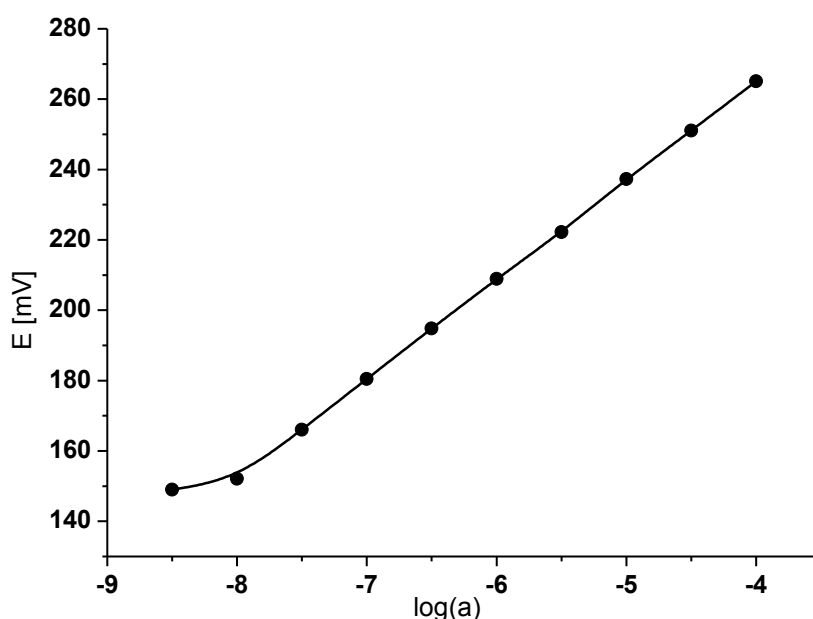
Typowe elektrody typu *all-solid-state* wykonane są w ten sposób, że drucik z węgla szklanego (GC) jest zamocowany w obudowie (Rysunek 54.) wykonanej zazwyczaj z polimeru lub innego materiału izolacyjnego. Odsłonięta część dolna stanowi powierzchnię na którą membrana lub inny materiał czuły jest nakładany. Pomysł przy projektowaniu platformy czujnikowej polegał na tym, aby materiał polimerowy (izolacyjny), w którym węgiel szklany jest zamontowany, zamienić na materiał wykorzystany w elektrodzie odniesienia typu MR, czyli polioctan winylu ze zdyspergowanym KCl. W ten sposób materiał obudowy działałby jako elektroda odniesienia, oczywiście drucik GC musi być izolowany od tego materiału. Schemat ideowy przedstawia Rysunek 54.



Rysunek 54. Schemat ideowy platformy czujnikowej wykonanej w technologii *all-solid-state*



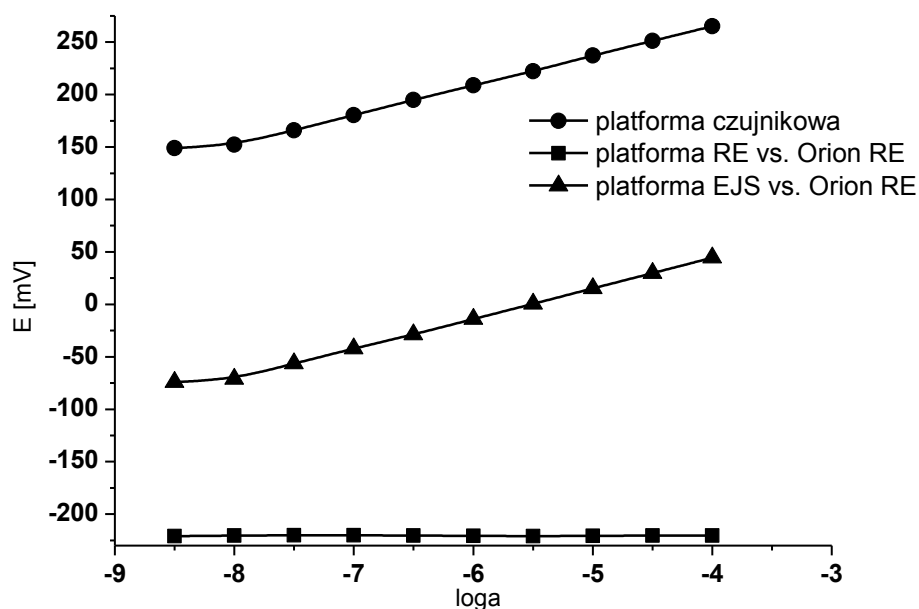
Platformę czujnikową przygotowano, modyfikując procedurę przygotowania RE typu MR opisaną w punkcie III.5.4. Oprócz drucika Ag/AgCl zamontowano również drucik GC, aby dotykał dna fiolki. Drucik GC owinięto potrójną warstwą taśmy teflonowej w celu izolacji. Po procesie polimeryzacji, dno fiolki rozkruszono i wypolerowano, aby uzyskać odpowiednią powierzchnię styku z drucikiem GC. Następnie postępowano jak z elektrodami jonoselektywnymi opisanymi w III.2.4., wykorzystując jonofor **3**. Uzyskane wyniki pokazano na Rysunku 55.



Rysunek. 55. Odpowiedź platform czujnikowej selektywnej na kationy ołowiu(II)

Wykonano również oddzielnie pomiar elektrody jonoselektywnej i elektrody odniesienia platformy czujnikowej względem komercyjnej elektrody odniesienia. Wyniki przedstawiono na Rysunku 56. Wyniki uzyskane dzięki prototypowej wersji platformy czujnikowej są na tyle dobre, że prace nad nią są kontynuowane w Finlandii na *Abo Akademii University*. Zaznaczyć tutaj należy, że o ile prototyp posiada tylko jedną elektrodę wskaźnikową, to nie ma przeszkód, aby zamocować więcej drucików GC. W zależności od całkowitej wielkości platformy czujnikowej i średnicy pojedynczego drucika GC, ilość elektrod wskaźnikowych może być dostosowana do indywidualnych wymagań. Największy problem techniczny to odpowiednia izolacja

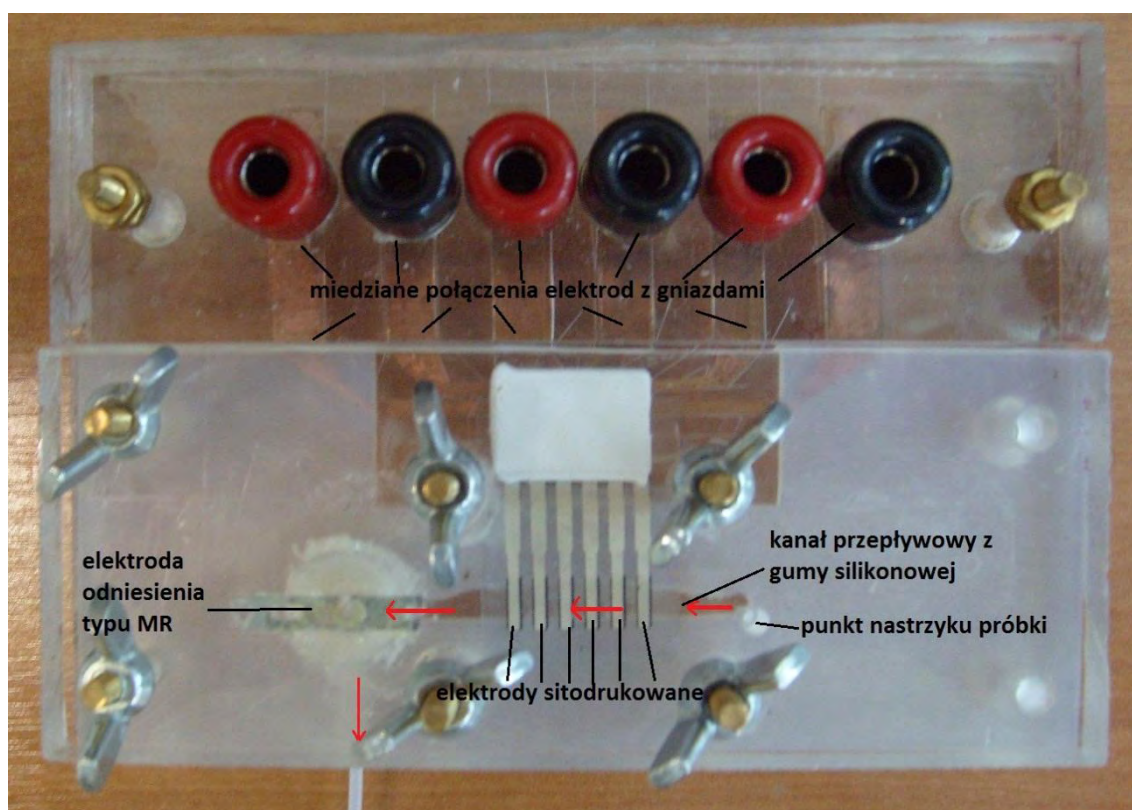
drucika GC. Izolacja powinna nie tylko zapewnić oddzielenie drucika GC od materiału obudowy RE, ale także uniemożliwić „podciekanie” drucika, co uniemożliwia prawidłową pracę elektrody.



Rysunek 56. Porównanie odpowiedzi platformy czujnikowej i oddzielnie odpowiedzi RE i EJS platformy czujnikowej względem komercyjnej RE

### III.6.2. Platforma czujnikowa pracująca w systemie przepływowym

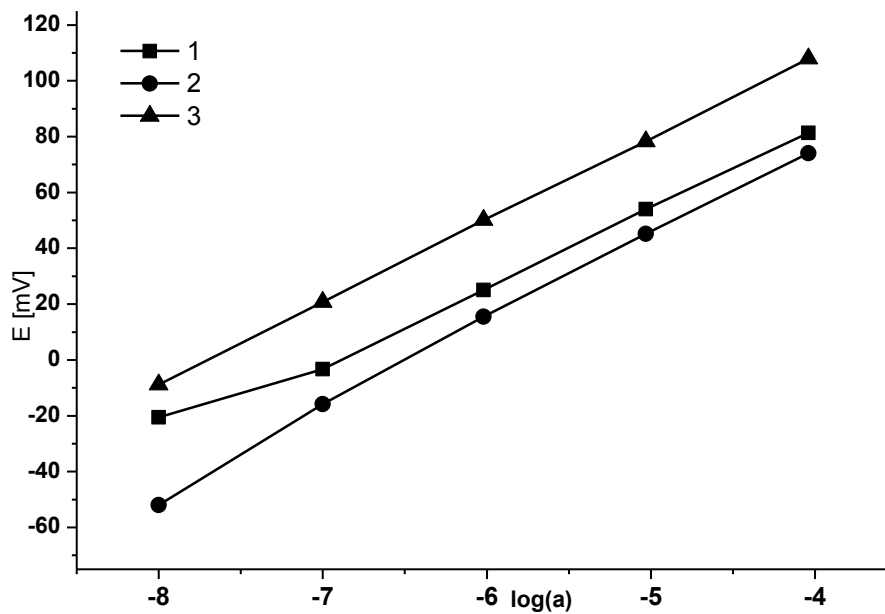
Pomysł przepływowej platformy czujnikowej wykonanej w całości w technologii *all-solid-state* została zaproponowana wspólnie z dr. Radosławem Pomećko. Zaproponowaliśmy wykorzystanie elektrod sitodrukowanych z odpowiednimi membranami jonoselektywnymi i elektrody odniesienia typu MR, zaprojektowanej w czasie stażu w Finlandii przeze mnie. Główna konstrukcja została wykonana z odpowiednio wyciętych i dopasowanych części z polimetakrylanu metylu. Połączenie elektrod sitodrukowanych wykonano za pomocą taśmy miedzianej. Kanały przepływowe zostały wykonane z gumy silikonowej. Zdjęcia przepływowej platformy czujnikowej przedstawia wraz z opisem Rysunek 57.



Rysunek 57. Zdjęcia przepływowej platformy czujnikowej wraz z opisem poszczególnych części, czerwone strzałki wskazuje kierunek przepływu

Membrana jonoselektywna została przygotowana zgodnie z procedurą w punkcie III.2.4 i zawierała związek 3. Poszczególne roztwory wzorcowe nasykiwano

pół-automatyczną pipetą. Uzyskane krzywe kalibracyjne dla trzech wybranych elektrod pokazano na Rysunku 58.



Rysunek 58. Odpowiedź trzech wybranych elektrod sitodrukowanych w czujnikowej platformie przepływowej

#### IV. Podsumowanie i wnioski

W ramach badań będących przedmiotem tej rozprawy zbadano właściwości jonoforowe w elektrodach jonoselektywnych 10 pochodnych kaliksarenów. Sprawdzone przydatność elektrod do oznaczania ołowiu w próbkach syntetycznych i środowiskowych. Zaprojektowano nowe elektrody odniesienia w technologii *all-solid-state* co umożliwiło zaprojektowanie platformy czujnikowej w technologii *all-solid-state*.

Na podstawie wyznaczonych rzeczywistych współczynników selektywności stwierdzono, że elektrody z jonoforami **1**, **3** i **6** wykazują najlepsze selektywności na kationy ołowiu. Pochodne oksakaliksarenów (**8** i **9**) wykazują gorszą selektywność na kationy ołowiu. Wyznaczone stałe trwałości kompleksów w membranie metodą sandwiczową potwierdzają bardzo dobrą selektywność jonoforów **1**, **3** i **6**. Stałe tworzenia kompleksów przez trzeciorzędowe pochodne tioamidowe (**1** i **3**) są znacznie wyższe niż pochodnej drugorzędowej **6**. Selektywność elektrod z tymi jonoforami wynika z dużej różnicy stałych trwałości z kationem ołowiu a kationami metali przeszkadzających, dlatego pochodna **6**, mimo dużo niższej stałej trwałości z kationem ołowiu wykazuje również bardzo dobrą selektywność. Stałe trwałości dla pochodnych oksakaliksarenów (**7** i **8**) z kationem ołowiu są podobne do pochodnej tioamidowej **1**, natomiast stałe trwałości z kationami przeszkadzającymi są wyższe, z czego wynika słabsza selektywność tych jonoforów.

Elektrody z jonoforami **1**, **3**, **6** i **8** wykorzystano do oznaczeń ołowiu w tzw. złomie ołowianym metodą miareczkowania potencjometrycznego z Na<sub>2</sub>EDTA. Dla każdej elektrody oszacowano niepewność zgodnie z obowiązującymi zaleceniami. Jednoczynnikowy test ANOVA wykazał brak różnic statystycznych pomiędzy średnimi wartościami stężenia ołowiu uzyskanymi dla poszczególnych elektrod.

Jonofory **1**, **3**, **6**, **7** i **10** wykorzystano w elektrodach typu *all-solid-state* z polimerem przewodzącym (PEDOT) jako przewodnikiem elektrono-jonowym. Badania potwierdziły bardzo dobrą selektywność pochodnych tioamidowych (**1**, **3** i **6**) na kationy ołowiu(II). Stosując odpowiednią procedurę kondycjonowania i kalibracji, możliwe było uzyskanie niskiej granicy wykrywalności, która z jonoforem **3** w plastyfikatorze NPOE wynosi  $\log(a_{DL}) = -9,5$ .

Elektrody typu *all-solid-state* z jonoforami **1** i **3** zastosowano do oznaczenia wolnego ołowiu w próbkach z byłej kopalni srebra mieszczącej się na Południowo-Zachodnim Archipelagu Fińskim w rejonie miasta Turku/Abo w Finlandii. Wyniki porównano z wartościami całkowitego stężenia ołowiu oznaczonego techniką ICM-MS. Zgodnie z przewidywaniami, stężenie zjonizowanego ołowiu było niższe, niż całkowite stężenie ołowiu, wyznaczone techniką ICP-MS, co może być częściowo spowodowane obecnością substancji humusowych w próbkach.

Sprawdzono odpowiedź elektrody z jonoforem **3** w obecności wysokiego stężenia jonów przeszkadzających na podstawie porównania zmiany czułości i potencjału standardowego. Stwierdzono, że większe zmiany obserwowano w elektrodach z plastyfikatorem BBPA, szczególnie w obecności kationów miedzi(II). W plastyfikatorze NPOE obserwowane wahanie było nieznaczne. Elektrode zastosowano do oznaczania ołowiu w próbkach z wysokim stężeniem kationów cynku(II), a wyniki porównano z wartościami oczekiwanymi dla poszczególnych próbek. Uzyskano wyniki zgodne z wartościami oczekiwanymi, a elektrody z plastyfikatorem NPOE charakteryzowały się mniejszymi niepewnościami pomiaru niż elektrody z BBPA.

Zaprojektowano dwie elektrody odniesienia wykonane w technologii *all-solid-state*. Elektrode odniesienia z przetopionym chlorkiem potasu jako stałym elektrolitem i ze zdyspergowanym chlorkiem potasu w polimerze. Porównano zachowanie nowych elektrod odniesienia z elektrodami komercyjnymi pod względem długoterminowej stabilności, wpływu pH i różnej siły jonowej i składu próbek. Projektowane elektrody odniesienia wykazywały podobne lub lepsze parametry niż elektrody komercyjne.

Nowo opracowane elektrody selektywne na kationy ołowiu(II) i elektrody odniesienia wykorzystano do zaprojektowanie tzw. platformy czujnikowej wykonanej w technologii *all-solid-state*. Zaproponowano i sprawdzono działanie dwóch konstrukcji platformy czujnikowej, opartej na elektrodach na węglu szklistym i platformy przepływowej opartej na elektrodach sitodrukowanych. Dzięki zastosowaniu nowej elektrody odniesienia, możliwe jest zbudowanie miniaturowego systemu pomiarowego wykonanego w technologii *all-solid-state*.

## V. Streszczenie

W pracy przedstawiono charakterystykę elektrod jonoselektywnych ze szczególnym uwzględnieniem elektrod z membraną polimerową. Scharakteryzowano poszczególne parametry elektrody ze szczególnym uwzględnieniem potencjometrycznych współczynników selektywności i granicy wykrywalności. Opisano najnowsze trendy w dziedzinie potencjometrii, związane ze stosowaniem nowych materiałów (polimery przewodzące, nanorurki węglowe) i nowych konstrukcji elektrod. Zamieszczono również przegląd teoretycznych modeli odpowiedzi elektrody jonoselektywnej, modeli współczynników aktywności, a także opisano funkcję i najnowsze osiągnięcia dotyczące elektrody odniesienia.

W części doświadczalnej rozprawy przedstawiono wyniki badań właściwości jonoforowych wybranych tioamidowych pochodnych *p-tert*-butylokaliks[4]arenu (**1-6**) i amidowych pochodnych heksahomotrioksakaliks[3]arenu (**7-9**). Wyznaczono podstawowe parametry elektrod (czułość i współczynniki selektywności). Pochodne tioamidowe wykazywały dużo lepszą selektywność na kationy ołowiu(II) niż pochodne amidowe. Wyznaczono stałe trwałości kompleksów w membranie metodą sandwiczową. Wyznaczone stałe trwałości potwierdziły bardzo dobrą selektywność pochodnych tioamidowych na kationy ołowiu(II). Wybrane jonofory zastosowano w elektrodach do oznaczenia ołowiu w tzw. złomie ołowianym metodą miareczkowania potencjometrycznego za pomocą Na<sub>2</sub>EDTA.

Wybrane jonofory zastosowano w elektrodach typu *all-solid-state* z polimerem przewodzącym. Wyznaczono współczynniki selektywności, potwierdzając wysoką selektywność wybranych ligandów. Opracowano procedurę kondycjonowania, umożliwiającą osiągnięcie niskiej granicy wykrywalności. Wybrane elektrody wykorzystano do oznaczenia stężenia zjonizowanego ołowiu, w próbkach środowiskowych i porównano wynik z całkowitym stężeniem ołowiu uzyskanym techniką ICP-MS. Sprawdzone wpływ wysokiej siły jonowej jonów przeszkadzających na odpowiedź elektrody i oznaczono stężenie ołowiu w próbkach o wysokiej sile jonowej kationów cynku.

Zaprojektowano dwie wersje elektrody odniesienia w technologii *all-solid-state*. Opracowano procedury badawcze testowania nowych elektrod odniesienia, a otrzymane wyniki porównano z elektrodami komercyjnymi. Nowe elektrody odniesienia wykazywały porównywalne parametry.

Zaprojektowano dwie wersje tzw. platformy czujnikowej w technologii *all-solid-state* opartej o nowe elektrody jonoselektywne i elektrody odniesienia prezentowane w tej rozprawie.

## VI. Abstract

Characteristic of the ion selective electrodes has been presented in this thesis. The parameters of the electrodes were described, particular attention was devoted to methods of determination of the unbiased selectivity coefficients and lowering of detection limit. The new trends of the electrodes concerning new materials (conducting polymers, carbon nanotubes) and new construction were described. Theoretical models of the response of ion selective electrodes and estimating of the activity coefficients were shortly discussed. Function and new trends concerning the reference electrodes were also shortly described.

In the experimental section, the results of the research of ionophores, thioamide derivatives of *p-tert*-butylcalix[4]arene (**1-6**) and amide derivatives of *p-tert*-butyldihomotrioxacalix[3]arene (**7-9**) were presented. The main parameters of the electrodes (sensitivity, selectivity coefficients) were determined. Thioamide derivatives shown better selectivity for lead(II) cations than amides derivatives. The complex stability constants in the membrane were determined by the sandwich method. The obtained stability constants confirmed very good selectivity of the thioamide derivatives for lead(II) cations. The selected ionophores were used in electrodes to determine lead in so-called scrap-lead by potentiometric titration with Na<sub>2</sub>EDTA.

The selected ionophores were used in all-solid-state electrodes with conducting polymer. The obtained selectivity coefficients confirmed very good selectivity toward lead(II) cations. The condition procedure was developed to achieve low detection limit. The selected electrodes were used to determine ionized lead in environmental samples and compare with the total concentration of lead obtained by ICP-MS. Influence of high ionic strength of interfering cations on the response of electrodes was studied. Concentration of lead in samples with high ionic strength of zinc cations were determined.

Two construction of solid-state reference electrodes were designed. New procedure to study reference electrodes were developed. The new reference electrodes were compared with the commercial reference electrodes. The obtained results shown comparable parameters of the new reference electrodes with commercial ones. Two version of the so-called platform sensor were designed in all-solid-state technology based on new ion selective electrodes and references electrodes.



## VII. Dorobek Naukowy

### PUBLIKACJE

- 1) "Ion - Selective Electrodes based on *p* – *tert* – butyl – homooxalixarene di(ethyl)amides"  
M. Bocheńska, P. Cragg, M. Guziński, A. Jasiński, J. Kulesza, P. Marcos, R. Pomećko, *Supramolecular Chemistry*, 2009, 21, 732 – 737
- 2) "Calix[4]-thioamides as ionophores for transition and heavy metal cations"  
J. Kulesza, M. Guziński, M. Bocheńska, V. Hubscher-Bruder, F. Arnaud-Neu  
*Proceedings - II International Interdisciplinary Technical Conference of Young Scientist, INTERTECH 2009, 20-22 may 2009, Poznań*
- 3) "Lower Rim Substituted *p* – *tert* – butyl - calix[4]arene. Part 15. Pb(II) – Ion Selective Electrodes based on *p* – *tert* – butyl - calix[4]arene – thioamides"  
M. Bocheńska, M. Guziński, J. Kulesza. *Electroanalysis*, 21, 2009, 2054-2060
- 4) "Lower rim substituted *p*-*tert*-butyl-calix[4]arene. Part 16. Synthesis of 25,26,27,28-tetrakis(piperidinylthiocarbonylmethylene)-*p*-*tert*-butylcalix[4]arene and its interaction with metal ions"  
J. Kulesza, M. Guziński, V. Hubscher-Bruder, F. Arnaud-Neu and M. Bocheńska, *Polyhedron*, 30, 2011, 98-105
- 5) „O-substituted tetrahydroxamate derivatives of *p*-*tert*-butylcalix[4]arene as receptors for transition and heavy metal cations"  
J. Kulesza, M. Guziński, U. Lesińska and M. Bocheńska, *Química dos Materiais* 1, 2011, 37, ISSN 2177-9120
- 6) "Development and Comparison of the Performance Characteristics of Several New Types of Reference Electrodes"  
P. Lingenfelter, M. Guziński, T. Sokalski, A. Lewenstam, M. Bocheńska, *Electroanalysis*, 2012 to be submitted
- 7) "Solid-contact ion-selective electrodes with novel highly selective thioamide derivatives of *p*-*tert*-butylcalix[4]arene for the determination of lead (II) in environmental samples"  
M. Guziński, G. Lisak, T. Sokalski, J. Bobacka, A. Ivaska, M. Bocheńska, A. Lewenstam, *Anal. Chem.*, 2012 in review
- 8) "Synthesis, extractive and ionophoric properties of *p*-*tert*-butylcalix[4]arene appended with hydroxamic acid moieties"  
J. Kulesza, M. Guziński, M. Bocheńska, V. Hubscher-Bruder, F. Arnaud-Neu, *Supramolecular Chemistry*, 2012 to be submitted
- 9) "Lead(II)-selective ionophores for ion-selective electrodes"  
M. Guziński, G. Lisak, J. Bobacka, J. Migdalski, J. Kupis, A. Lewenstam, M. Bocheńska, *Journal of Environmental Monitoring*, 2012 submitted

10) „Calix[4]arenes appended with thioamide moieties as powerful tool for heavy metals recognition”

J. Kulesza, S. A. Junior, M. Guziński, M. Bocheńska, V. Hubscher-Bruder, F. Arnaud-Neu, *Advances in Science and Technology*, 77, 2013, 77, doi:10.4028/www.scientific.net/AST.77.77

#### KONFERENCJE - Postery

International Conference on Electrochemical Sensors – MATRAFURED 2008,  
“*p* – *tert* – Butyl-homooxalixarenes as ionophores in ion-selective membrane electrodes”

R. Pomećko, M. Guziński, P. M. Marcos, M. Bocheńska

II International Interdisciplinary Technical Conference of Young Scientist,  
INTERTECH 2009, 20-22.05.2009 Poznań

“Calix[4]-thioamides as ionophores for transition and heavy metal cations”

J. Kulesza, M. Guziński, M. Bocheńska, V. Hubscher-Bruder, F. Arnaud-Neu

Międzynarodowe Targi Gdańskie, Technicon Innowacje – 2009

“Membranowe elektrody jonoselektywne. Synteza związków aktywnych”

M. Bocheńska, M. Guziński, J. Kulesza, R. Pomećko

II International Symposium on Macrocyclic & Supramolecular Chemistry, 21 - 25  
June 2009 – Maastricht

“Synthesis, structures and ionophoric properties of tetrasubstituted calix[4]arene-thioamides”

J. Kulesza, M. Guziński, M. Bocheńska

VIII Polska Konferencja Chemii Analitycznej, Analityka dla społeczeństwa XXI  
wieku, Kraków, 4-9 lipca 2010 r.

„Nowa elektroda odniesienia ze stałym elektrolitem”

M. Guziński, M. Bocheńska, D. Berdat, S. Wunderli

VIII Polska Konferencja Chemii Analitycznej, Analityka dla społeczeństwa XXI  
wieku, Kraków, 4-9 lipca 2010 r.

„Membranowe elektrody selektywne na kationy Pb(II)”

M. Guziński, J. Kulesza, R. Pomećko, M. Bocheńska

3rd International Summer School “Supramolecular Systems in Chemistry and  
Biology” September 6-10, 2010, Lviv, Ukraine

„*p-tert*-Butylcalix[4]thioamides and studies of heavy metal ions binding properties”  
J. Kulesza, M. Guziński, V. Hubscher-Bruder, F. Arnaud-Neu, M. Bocheńska

3rd International Summer School “Supramolecular Systems in Chemistry and Biology” September 6-10, 2010, Lviv, Ukraine

„Amide derivatives of *p-tert*-butyl-hexahomotrioxacalix[3]arenes as ionophores in ion-selective membrane electrodes”

R. Pomećko, M. Guziński, M. Bocheńska

9th Spring Meeting of the International Society of Electrochemistry: Electrochemical Sensors: From nanoscale engineering to industrial applications, May 8 to 11, 2011 Turku, Finland

“All-solid-state lead(II) electrochemical sensors based on electronically conducting polymer and *p-tert*-butylcalix[4]thiomides as ionophores”

M. Guziński, M. Bocheńska, J. Kulesza, T. Sokalski, J. Bobacka, A. Lewenstam, A. Ivaska

Mátrafüred 2011, International Conference on Electrochemical Sensors, Dobogókő, Hungary, June 19–24, 2011

”Comparison of all-solid-state lead(II) selective electrodes based on electronically conducting polymer and derivatives of calixarenes as ionophores”

M. Guziński, M. Bocheńska, J. Kulesza, R. Pomećko, T. Sokalski, J. Bobacka, A. Lewenstam, A. Ivaska

Membrany i procesy membranowe w ochronie środowiska, Zakopane, 30.05-2.06.2012

”Membranowe elektrody jonoselektywne (ISE) typu all-solid-state do oznaczania jonów ołowiu(II) w wodach”

M. Guziński, M. Bocheńska, J. Kulesza, T. Sokalski, J. Bobacka, A. Lewenstam, A. Ivaska

4th International Conference Smart Materials Structures Systems, CIMTEC 2012, June 10-14, 2012, Montecatini Terme, Tuscany, Italy - Włochy, 2012, „Calix[4]arenes appended with thioamide and hydroxamic acid moieties: powerful tools for heavy metals recognition”

J. Kulesza, S. A. Junior, M. Guziński, M. Bocheńska, V. Hubscher-Bruder, F. Arnaud-Neu

### KONFERENCJE – Ustna Prezentacja

XI Konferencja “Elektroanaliza w teorii i praktyce”, Kraków, 27-28 września, 2012  
„Elektrody jonoselektywne typu *solid state* oparte o nowe tioamidowe pochodne *p-tert*-butylokaliks[4]arenu do oznaczania ołowiu w próbkach środowiskowych”

M. Guziński, G. Lisak, T. Sokalski, J. Bobacka, A. Ivaska, M. Bocheńska, A. Lewenstam

### PRYZNANE GRANTY I STYPENDIA

- Grant promotorski No N N209060040 przyznany przez Ministerstwo Edukacji Narodowej
- Staż naukowy w *Federal Office of Metrology*, METAS, Bern, Szwajcaria, sześciu- miesięczny staż przyznany przez METAS w ramach projektu “*Development of a new reference electrode to be used in a flow system*”
- Stypendium Naukowe za wyróżniający się dorobek naukowy przyznane przez Samorząd Doktorantów PG
- Stypendium doktoranckie za osiągnięcia naukowe ze środków projektu „Rozwój interdyscyplinarnych studiów doktoranckich na Politechnice Gdańskiej w zakresie nowoczesnych technologii” w ramach projektu z Funduszy strukturalnych POKL (Projekt POKL.04.01.01-00-368/09)
- Stypendium *Johan Gadolin Scholarship* przyznane przez *Abo Akademi Process Chemistry Centre* na sześciu- miesięczny staż w laboratorium Chemii Analitycznej w *Abo Akademii University*
- Stypendium wyjazdowe na trzy- miesięczny staż w laboratorium Chemii Analitycznej w *Abo Akademii University* przyznane ze środków projektu „Rozwój interdyscyplinarnych studiów doktoranckich na Politechnice Gdańskiej w zakresie nowoczesnych technologii” w ramach projektu z Funduszy strukturalnych POKL (Projekt POKL.04.01.01-00-368/09)

## VIII. Literatura

- [1] A. Hulanicki, S. Glab, F. Ingman, *Pure Appl. Chem.*, 63 (1991) 1247.
- [2] J. Janata, *Principles of Chemical Sensors*, Springer, 2009.
- [3] J. Wang, *Analytical Electrochemistry*, Wiley-VCH, 2006.
- [4] E. Bakker, *Anal. Chem.*, 76 (2004) 3285.
- [5] U. Guth, W. Vonau, J. Zosel, *Measurement Science & Technology*, 20 (2009).
- [6] G. Hanrahan, D.G. Patil, J. Wang, *J. Environ. Monit.*, 6 (2004) 657.
- [7] J.R. Stetter, W.R. Penrose, S. Yao, *J. Electrochem. Soc.*, 150 (2003) S11.
- [8] N.R. Stradiotto, H. Yamanaka, M.V.B. Zanoni, *J. Braz. Chem. Soc.*, 14 (2003) 159.
- [9] M. Gerard, A. Chaubey, B.D. Malhotra, *Biosens. Bioelectron.*, 17 (2002) 345.
- [10] S. Joo, R.B. Brown, *Chem. Rev.*, 108 (2008) 638.
- [11] J. Bobacka, A. Ivaska, A. Lewenstam, *Chem. Rev.*, 108 (2008) 329.
- [12] *Pure Appl. Chem.*, 48 (1976) 129.
- [13] M. Bochenska, J. Kulesza, J. Chojnacki, F. Arnaud-Neu, V. Hubscher-Bruder, *J. Incl. Phenom. Macro.*, 68 (2010) 75.
- [14] J. Kulesza, M. Guzinski, V. Hubscher-Bruder, F. Arnaud-Neu, M. Bochenska, *Polyhedron*, 30 (2011) 98.
- [15] Sigma-Aldrich, <http://www.sigmaaldrich.com>.
- [16] M. Bochenska, U. Lesinska, *Pol. J. Chem.*, 82 (2008) 1303.
- [17] M. Bochenska, P.J. Cragg, M. Guzinski, A. Jasinski, J. Kulesza, P.M. Marcos, R. Pomecko, *Supramol. Chem*, 21 (2009) 732.
- [18] F. Haber, Z. Klemensewicz, *Phys. Chem. Stoechiom*, 64 (1909) 385.
- [19] D. Harvey, *Modern Analytical Chemistry*, McGraw-Hill, 1999.
- [20] F.W. Fifield, D. Kealey, *Principles and Practice of Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons, 2000.
- [21] M.S. Frant, J.W. Ross, *Science*, 154 (1966) 1553.
- [22] Z. Stefanac, W. Simon, *Microchem. J.*, 12 (1967) 125.
- [23] J.W. Ross, *Science*, 156 (1967) 1378.
- [24] M. Cremer, *Biol.*, 47 (1906) 562.
- [25] B.P. Nikolskii, *J. Phys. Chem. (U.S.S.R.)*, 10 (1937) 495.
- [26] G. Eisenman, D.O. Rudin, J.U. Casby, *Science*, 126 (1957) 831.
- [27] J.W. Severinghaus, A.F. Bradley, *J. Appl. Physiol.*, 13 (1958) 515.
- [28] E. Pungor, Hollosro.E, *Acta Chim. Hung.*, 27 (1961) 63.
- [29] Z. Stefanac, W. Simon, *Chimia*, 20 (1966) 436.
- [30] Guilbault.Gg, J.G. Montalvo, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 2164.
- [31] P. Bergveld, *IEEE Trans. Biomed. Eng.*, BM17 (1970) 70.
- [32] R.W. Cattrall, H. Freiser, *Anal. Chem.*, 43 (1971) 1905.
- [33] J.D. Czaban, *Anal. Chem.*, 57 (1985) A345.
- [34] K.I. Lundstrom, M.S. Shivaraman, C.M. Svensson, *J. Appl. Phys.*, 46 (1975) 3876.
- [35] K. Persaud, G. Dodd, *Nature*, 299 (1982) 352.
- [36] T. T., T. Murata, T. Matsuno, Y. Kikkawa, Y. K., *Sensor Mater*, 4 (1992) 145.
- [37] Y. Vlasov, A. Legin, A. Rudnitskaya, C. Di Natale, A. D'Amico, *Pure Appl. Chem.*, 77 (2005) 1965.

- [38] T. Sokalski, A. Ceresa, T. Zwickl, E. Pretsch, *J. Am. Chem. Soc.*, 119 (1997) 11347.
- [39] T. Sokalski, A. Ceresa, M. Fibbioli, T. Zwickl, E. Bakker, E. Pretsch, *Anal. Chem.*, 71 (1999) 1210.
- [40] T. Sokalski, T. Zwickl, E. Bakker, E. Pretsch, *Anal. Chem.*, 71 (1999) 1204.
- [41] T. Sokalski, A. Lewenstam, *Electrochem. Commun.*, 3 (2001) 107.
- [42] T. Sokalski, P. Lingenfelter, A. Lewenstam, *J. Phys. Chem. B*, 107 (2003) 2443.
- [43] P. Lingenfelter, I. Bedlechowicz-Sliwakowska, T. Sokalski, M. Maj-Zurawska, A. Lewenstam, *Anal. Chem.*, 78 (2006) 6783.
- [44] W. Kucza, M. Danielewski, A. Lewenstam, *Electrochem. Commun.*, 8 (2006) 416.
- [45] T. Sokalski, W. Kucza, M. Danielewski, A. Lewenstam, *Anal. Chem.*, 81 (2009) 5016.
- [46] R.P. Buck, E. Lindner, *Pure Appl. Chem.*, 66 (1994) 2527.
- [47] Y. Umezawa, K. Umezawa, H. Sato, *Pure Appl. Chem.*, 67 (1995) 507.
- [48] Y. Umezawa, P. Buhlmann, K. Umezawa, K. Tohda, S. Amemiya, *Pure Appl. Chem.*, 72 (2000) 1851.
- [49] Y. Umezawa, P. Buhlmann, K. Umezawa, N. Hamada, *Pure Appl. Chem.*, 74 (2002) 995.
- [50] Y. Umezawa, K. Umezawa, P. Buhlmann, N. Hamada, H. Aoki, J. Nakanishi, M. Sato, K.P. Xiao, Y. Nishimura, *Pure Appl. Chem.*, 74 (2002) 923.
- [51] E. Lindner, Y. Umezawa, *Pure Appl. Chem.*, 80 (2008) 85.
- [52] J.Z. Minczewski, Z. Marczenko, *Chemia analityczna: Analiza instrumentalna*, Państwowe Wydaw. Naukowe, 1978.
- [53] W. Göpel, J. Hesse, J.N. Zemel, *Sensors: a comprehensive survey - 2: Chemical and biochemical sensors 1*, VCH, 1991.
- [54] E. Bakker, P. Bühlmann, E. Pretsch, *Chem. Rev.*, 97 (1997) 3083.
- [55] U.E. Spichiger-Keller, *Chemical sensors and biosensors for medical and biological applications*, Wiley-VCH, 1998.
- [56] R.D. Armstrong, G. Horvai, *Electrochim. Acta*, 35 (1990) 1.
- [57] E. Bakker, P. Buhlmann, E. Pretsch, *Chem. Rev.*, 97 (1997) 3083.
- [58] M.A. Simon, R.P. Kusy, *Polymer*, 34 (1993) 5106.
- [59] G. Horvai, E. Graf, K. Toth, E. Pungor, R.P. Buck, *Anal. Chem.*, 58 (1986) 2735.
- [60] K. Toth, E. Graf, G. Horvai, E. Pungor, R.P. Buck, *Anal. Chem.*, 58 (1986) 2741.
- [61] E. Lindner, E. Graf, Z. Niegresiz, K. Toth, E. Pungor, R.P. Buck, *Anal. Chem.*, 60 (1988) 295.
- [62] A. Vandenberg, P.D. Vanderwal, M. Skowronskaptasinska, E.J.R. Sudholter, D.N. Reinhoudt, *Anal. Chem.*, 59 (1987) 2827.
- [63] U. Fiedler, J. Ruzicka, *Anal. Chim. Acta.*, 67 (1973) 179.
- [64] M. Mascini, F. Pallozzi, *Anal. Chim. Acta.*, 73 (1974) 375.
- [65] C.C. Ku, R. Liepins, *Electrical properties of polymers: chemical principles*, Hanser Publishers, 1987.
- [66] L.Y. Heng, E.A.H. Hall, *Anal. Chim. Acta.*, 403 (2000) 77.
- [67] Y. Qin, S. Peper, E. Bakker, *Electroanalysis*, 14 (2002) 1375.
- [68] S. Peper, A. Ceresa, Y. Qin, E. Bakker, *Anal. Chim. Acta.*, 500 (2003) 127.
- [69] Y. Qin, E. Bakker, *Anal. Chem.*, 75 (2003) 6002.

- [70] Y. Qin, E. Bakker, *Anal. Chem.*, 76 (2004) 4379.
- [71] J.-P. Veder, R. De Marco, G. Clarke, R. Chester, A. Nelson, K. Prince, E. Pretsch, E. Bakkert, *Anal. Chem.*, 80 (2008) 6731.
- [72] Y. Qin, S. Peper, A. Radu, A. Ceresa, E. Bakker, *Anal. Chem.*, 75 (2003) 3038.
- [73] J. Sutter, A. Radu, S. Peper, E. Bakker, E. Pretsch, *Anal. Chim. Acta.*, 523 (2004) 53.
- [74] K.Y. Chumbimuni-Torres, N. Rubinova, A. Radu, L.T. Kubota, E. Bakker, *Anal. Chem.*, 78 (2006) 1318.
- [75] L.Y. Heng, E.A.H. Hall, *Electroanalysis*, 12 (2000) 178.
- [76] L.Y. Heng, E.A.H. Hall, *Anal. Chem.*, 72 (2000) 42.
- [77] L.Y. Heng, E.A.H. Hall, *Electroanalysis*, 12 (2000) 187.
- [78] L.Y. Heng, L.H. Chern, M. Ahmad, *Sensors*, 2 (2002) 339.
- [79] L.Y. Heng, K. Toth, E.A.H. Hall, *Talanta*, 63 (2004) 73.
- [80] L.Y. Heng, E.A.H. Hall, *Anal. Chim. Acta.*, 324 (1996) 47.
- [81] A.J. Michalska, C. Appaih-Kusi, L.Y. Heng, S. Walkiewicz, E.A.H. Hall, *Anal. Chem.*, 76 (2004) 2031.
- [82] E. Malinowska, L. Gawart, P. Parzuchowski, G. Rokicki, Z. Brzozka, *Anal. Chim. Acta.*, 421 (2000) 93.
- [83] K. Wydgladacz, M. Durnas, P. Parzuchowski, Z. Brzozka, E. Malinowska, *Sensor. Actuat, B-Chem.*, 95 (2003) 366.
- [84] L.Y. Heng, E.A.H. Hall, *Anal. Chim. Acta.*, 443 (2001) 25.
- [85] A. Michalska, M. Wojciechowski, E. Bulska, J. Mieczkowski, K. Maksymiuk, *Talanta*, 79 (2009) 1247.
- [86] M. Lyczewska, M. Wojciechowski, E. Bulska, E.A.H. Hall, K. Maksymiuk, A. Michalska, *Electroanalysis*, 19 (2007) 393.
- [87] A. Michalska, K. Pyrzynska, K. Maksymiuk, *Anal. Chem.*, 80 (2008) 3921.
- [88] A. Rzewuska, M. Wojciechowski, E. Bulska, E.A.H. Hall, K. Maksymiuk, A. Michalska, *Anal. Chem.*, 80 (2008) 321.
- [89] E. Grygolowicz-Pawlak, K. Wygladacz, S. Sek, R. Bilewicz, Z. Brzozka, E. Malinowska, *Sensor. Actuat, B-Chem.*, 111 (2005) 310.
- [90] G. Lisak, E. Grygolowicz-Pawlak, M. Mazurkiewicz, E. Malinowska, T. Sokalski, J. Bobacka, A. Lewenstam, *Microchim. Acta*, 164 (2009) 293.
- [91] A. Michalska, K. Maksymiuk, *Anal. Chim. Acta.*, 523 (2004) 97.
- [92] U. Oesch, W. Simon, *Anal. Chem.*, 52 (1980) 692.
- [93] E. Lindner, V.V. Cosofret, S. Ufer, R.P. Buck, W.J. Kao, M.R. Neuman, J.M. Anderson, *J. Biomed. Mater. Res.*, 28 (1994) 591.
- [94] G.J. Moody, J.D.R. Thomas, J.M. Slater, *The Analyst*, 113 (1988) 1703.
- [95] S.S. Levichev, A.V. Bratov, Y.G. Vlasov, *Sensor. Actuat, B-Chem.*, 19 (1994) 625.
- [96] Z. Szigeti, T. Vigassy, E. Bakker, E. Pretsch, *Electroanalysis*, 18 (2006) 1254.
- [97] J. Sutter, E. Lindner, R.E. Gyurcsanyi, E. Pretsch, *Anal. Bioanal. Chem.*, 380 (2004) 7.
- [98] J. Pick, E. Pungor, M. Vasak, W. Simon, *Anal. Chim. Acta.*, 64 (1973) 477.
- [99] K. Kimura, T. Matsuba, Y. Tsujimura, M. Yokoyama, *Anal. Chem.*, 64 (1992) 2508.
- [100] G.S. Cha, D. Liu, M.E. Meyerhoff, H.C. Cantor, A.R. Midgley, H.D. Goldberg, R.B. Brown, *Anal. Chem.*, 63 (1991) 1666.

- [101] M.E. Poplawski, R.B. Brown, K.L. Rho, S.Y. Yun, H.J. Lee, G.S. Cha, K.J. Paeng, *Anal. Chim. Acta.*, 355 (1997) 249.
- [102] B.K. Oh, C.Y. Kim, H.J. Lee, K.L. Rho, G.S. Cha, H. Nam, *Anal. Chem.*, 68 (1996) 503.
- [103] E. Lindner, K. Toth, E. Pungor, W.E. Morf, W. Simon, *Anal. Chem.*, 50 (1978) 1627.
- [104] H.J. Lee, H.J. Oh, G. Cui, G.S. Cha, H. Nam, *Anal. Sci.*, 13 (1997) 289.
- [105] E. Pungor, *Electroanalysis*, 8 (1996) 348.
- [106] G. Marrazza, M. Mascini, *Electroanalysis*, 4 (1992) 41.
- [107] M. Mascini, G. Marrazza, *Anal. Chim. Acta.*, 231 (1990) 125.
- [108] E. Lindner, Z. Niegiesz, K. Toth, E. Pungor, T.R. Berube, R.P. Buck, *J. Electroanal. Chem.*, 259 (1989) 67.
- [109] Dow Corning Silicones, <http://www.dowcorning.com/>.
- [110] E. Malinowska, V. Oklejas, R.W. Hower, R.B. Brown, M.E. Meyerhoff, *Sensor. Actuat. B-Chem.*, 33 (1996) 161.
- [111] I.J. Yoon, D.K. Lee, H. Nam, G.S. Cha, T.D. Strong, R.B. Brown, *J. Electroanal. Chem.*, 464 (1999) 135.
- [112] P.D. Vanderwal, M. Skowronskaptasinska, A. Vandenberg, P. Bergveld, E.J.R. Sudholter, D.N. Reinhoudt, *Anal. Chim. Acta.*, 231 (1990) 41.
- [113] K.L. Rho, S.H. Han, H. Nam, G.S. Cha, K.I. Joung, Y.W. Kim, K.J. Paeng, *Anal. Sci.*, 13 (1997) 969.
- [114] R.D. Armstrong, A.K. Covington, W.G. Proud, *J. Electroanal. Chem.*, 257 (1988) 155.
- [115] P. Buhlmann, M. Hayakawa, T. Ohshiro, S. Amemiya, Y. Umezawa, *Anal. Chem.*, 73 (2001) 3199.
- [116] S. Bodor, J.M. Zook, E. Lindner, K. Toth, R.E. Gyurcsanyi, *The Analyst*, 133 (2008) 635.
- [117] F. Hofmeister, *Arch. Exp. Pathol. Pharmakol.*, 24 (1888) 247.
- [118] Y. Zhang, P.S. Cremer, *Curr. Opin. Chem. Biol.*, 10 (2006) 658.
- [119] K. Wojciechowski, M. Kucharek, W. Wroblewski, P. Warszynski, *J. Electroanal. Chem.*, 638 (2010) 204.
- [120] P. Buhlmann, E. Pretsch, E. Bakker, *Chem. Rev.*, 98 (1998) 1593.
- [121] U. Schaller, E. Bakker, E. Pretsch, *Anal. Chem.*, 67 (1995) 3123.
- [122] A.M. Cadogan, D. Diamond, M.R. Smyth, M. Deasy, M.A. McKervey, S.J. Harris, *The Analyst*, 114 (1989) 1551.
- [123] A. Cadogan, Z.Q. Gao, A. Lewenstam, A. Ivaska, D. Diamond, *Anal. Chem.*, 64 (1992) 2496.
- [124] E. Malinowska, Z. Brzozka, K. Kasiura, R.J.M. Egberink, D.N. Reinhoudt, *Anal. Chim. Acta.*, 298 (1994) 245.
- [125] E. Malinowska, Z. Brzozka, K. Kasiura, R.J.M. Egberink, D.N. Reinhoudt, *Anal. Chim. Acta.*, 298 (1994) 253.
- [126] T. McKittrick, D. Diamond, D.J. Marrs, P. O'Hagan, M.A. McKervey, *Talanta*, 43 (1996) 1145.
- [127] E. Bakker, P. Buhlmann, E. Pretsch, *Electroanalysis*, 11 (1999) 915.
- [128] S. Yajima, K. Tohda, P. Buhlmann, Y. Umezawa, *Anal. Chem.*, 69 (1997) 1919.
- [129] P. Buhlmann, S. Yajima, K. Tohda, K. Umezawa, S. Nishizawa, Y. Umezawa, *Electroanalysis*, 7 (1995) 811.
- [130] P.C. Meier, W.E. Morf, M. Laubli, W. Simon, *Anal. Chim. Acta.*, 156 (1984) 1.



- [131] E. Bakker, E. Pretsch, *Anal. Chim. Acta.*, 309 (1995) 7.
- [132] E. Bakker, A.P. Xu, E. Pretsch, *Anal. Chim. Acta.*, 295 (1994) 253.
- [133] R. Eugster, P.M. Gehrig, W.E. Morf, U.E. Spichiger, W. Simon, *Anal. Chem.*, 63 (1991) 2285.
- [134] P. Buhlmann, S. Yajima, K. Tohda, Y. Umezawa, *Electrochim. Acta*, 40 (1995) 3021.
- [135] D. Ammann, E. Pretsch, W. Simon, E. Lindner, A. Bezegh, E. Pungor, *Anal. Chim. Acta.*, 171 (1985) 119.
- [136] T.A. Nieman, G. Horvai, *Anal. Chim. Acta.*, 170 (1985) 359.
- [137] U. Schaller, U.E. Spichiger, W. Simon, *Pflug. Arch. Eur. J. Phy.*, 423 (1993) 338.
- [138] M. Nagele, Y.M. Mi, E. Bakker, E. Pretsch, *Anal. Chem.*, 70 (1998) 1686.
- [139] I. Bedlechowicz-Sliwakowska, P. Lingenfelter, T. Sokalski, A. Lewenstam, M. Maj-Zurawska, *Anal. Bioanal. Chem.*, 385 (2006) 1477.
- [140] E. Bakker, E. Pretsch, P. Buhlmann, *Anal. Chem.*, 72 (2000) 1127.
- [141] E. Bulska, P. Konieczka, J. Namieśnik, *Ocena i kontrola jakości wyników pomiarów analitycznych: praca zbiorowa*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, 2007.
- [142] E. Bakker, D. Gunther, E. Pretsch, *Trac-Trend. Anal. Chem.*, 24 (2005) 170.
- [143] L.A. Currie, *Pure Appl. Chem.*, 67 (1995) 1699.
- [144] E. Bakker, E. Pretsch, *Angewandte Chemie-International Edition*, 46 (2007) 5660.
- [145] A. Ceresa, E. Bakker, B. Hattendorf, D. Gunther, E. Pretsch, *Anal. Chem.*, 73 (2001) 343.
- [146] S. Alegret, A. Merkoçi, *Electrochemical Sensor Analysis*, Elsevier, 2007.
- [147] C. Macca, *Electroanalysis*, 15 (2003) 997.
- [148] V.P.Y. Gadzekpo, G.D. Christian, *Anal. Chim. Acta.*, 164 (1984) 279.
- [149] A. Hulanicki, T. Sokalski, A. Lewenstam, *Mikrochim. Acta*, 3 (1988) 119.
- [150] T. Sokalski, M. Maj-Zurawska, A. Hulanicki, *Mikrochim. Acta*, 1 (1991) 285.
- [151] A. Kozyra, A. Wiora, J. Wiora, *Szacowanie niepewności w pomiarach potencjometrycznych: właściwości statyczne i dynamiczne elektrod jonoselektywnych w wieloskładnikowych pomiarach potencjometrycznych*, Polska Akademia Nauk, 2007.
- [152] K. Cammann, Z. Łada, *Zastosowanie elektrod jonoselektywnych*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, 1977.
- [153] E. Bakker, K. Chumbimuni-Torres, *J. Braz. Chem. Soc.*, 19 (2008) 621.
- [154] E. Bakker, *J. Electroanal. Chem.*, 639 (2010) 1.
- [155] J.J. Jasielec, T. Sokalski, R. Filipek, A. Lewenstam, *Electrochim. Acta*, 55 (2010) 6836.
- [156] G. Lisak, T. Sokalski, J. Bobacka, L. Harju, A. Lewenstam, *Talanta*, 83 (2010) 436.
- [157] E. Bakker, *Anal. Chem.*, 69 (1997) 1061.
- [158] A. Malon, A. Radu, W. Qin, Y. Qin, A. Ceresa, M. Maj-Zurawska, E. Bakker, E. Pretsch, *Anal. Chem.*, 75 (2003) 3865.
- [159] A. Radu, S. Peper, E. Bakker, D. Diamond, *Electroanalysis*, 19 (2007) 144.
- [160] S. Mathison, E. Bakker, *Anal. Chem.*, 70 (1998) 303.
- [161] R.E. Gyuresanyi, E. Pergel, R. Nagy, I. Kapui, B.T.T. Lan, K. Toth, I. Bitter, E. Lindner, *Anal. Chem.*, 73 (2001) 2104.

- [162] E. Bakker, E. Pretsch, *Trac-Trend. Anal. Chem.*, 24 (2005) 199.
- [163] T. Sokalski, I. Bedlechowicz, M. Maj-Zurawska, A. Hulanicki, *Fresen. J. Anal. Chem.*, 370 (2001) 367.
- [164] W. Bedlechowicz, M. Maj-Zurawska, T. Sokalski, A. Hulanicki, *J. Electroanal. Chem.*, 537 (2002) 111.
- [165] M. Sodergard, B. Csoka, G. Nagy, A. Ivaska, *Anal. Lett.*, 36 (2003) 2909.
- [166] E. Bakker, M. Willer, E. Pretsch, *Anal. Chim. Acta.*, 282 (1993) 265.
- [167] A.C. Ion, E. Bakker, E. Pretsch, *Anal. Chim. Acta.*, 440 (2001) 71.
- [168] A. Ceresa, A. Radu, S. Peper, E. Bakker, E. Pretsch, *Anal. Chem.*, 74 (2002) 4027.
- [169] M. Nagele, E. Bakker, E. Pretsch, *Anal. Chem.*, 71 (1999) 1041.
- [170] E. Bakker, R.K. Meruva, E. Pretsch, M.E. Meyerhoff, *Anal. Chem.*, 66 (1994) 3021.
- [171] A. Radu, M. Telting-Diaz, E. Bakker, *Anal. Chem.*, 75 (2003) 6922.
- [172] W. Qin, T. Zwickl, E. Pretsch, *Anal. Chem.*, 72 (2000) 3236.
- [173] R.D. Johnson, A. Pinchart, I.H.A. Badr, M. Gingras, L.G. Bachas, *Electroanalysis*, 14 (2002) 1419.
- [174] M. Maj-Zurawska, D. Ziemianek, A. Mikolajczuk, J. Mieczkowski, A. Lewenstam, A. Hulanicki, T. Sokalski, *Anal. Bioanal. Chem.*, 376 (2003) 524.
- [175] C.Y. Wang, X.Y. Hu, Z.Z. Leng, G.D. Jin, *Electroanalysis*, 15 (2003) 709.
- [176] T. Vigassy, C.G. Huber, R. Wintringer, E. Pretsch, *Anal. Chem.*, 77 (2005) 3966.
- [177] A. Ceresa, T. Sokalski, E. Pretsch, *J. Electroanal. Chem.*, 501 (2001) 70.
- [178] S. Daunert, L.G. Bachas, *Anal. Chem.*, 62 (1990) 1428.
- [179] D.N. Reinhoudt, J.F.J. Engbersen, Z. Brzozka, H.H. Vandenvlekkert, G.W.N. Honig, H.A.J. Holterman, U.H. Verkerk, *Anal. Chem.*, 66 (1994) 3618.
- [180] R. Bereczki, R.E. Gyurcsanyi, B. Agai, K. Toth, *The Analyst*, 130 (2005) 63.
- [181] M. Puntener, T. Vigassy, E. Baier, A. Ceresa, E. Pretsch, *Anal. Chim. Acta.*, 503 (2004) 187.
- [182] T.M. Ambrose, M.E. Meyerhoff, *Electroanalysis*, 8 (1996) 1095.
- [183] E. Lindner, R.E. Gyurcsanyi, R.P. Buck, *Electroanalysis*, 11 (1999) 695.
- [184] E. Pergel, R.E. Gyurcsanyi, K. Toth, E. Lindner, *Anal. Chem.*, 73 (2001) 4249.
- [185] W.E. Morf, M. Badertscher, T. Zwickl, N.F. de Rooij, E. Pretsch, *J. Electroanal. Chem.*, 526 (2002) 19.
- [186] A. Michalska, J. Dumanska, K. Maksymiuk, *Anal. Chem.*, 75 (2003) 4964.
- [187] I. Bedlechowicz, T. Sokalski, A. Lewenstam, M. Maj-Zurawska, *Sensor. Actuat. B-Chem.*, 108 (2005) 836.
- [188] A. Michalska, *Electroanalysis*, 17 (2005) 400.
- [189] P. Pawlowski, A. Michalska, K. Maksymiuk, *Electroanalysis*, 18 (2006) 1339.
- [190] M.A. Peshkova, T. Sokalski, K.N. Mikhelson, A. Lewenstam, *Anal. Chem.*, 80 (2008) 9181.
- [191] G. Lisak, T. Sokalski, J. Bobacka, L. Harju, K. Mikhelson, A. Lewenstam, *Anal. Chim. Acta.*, 707 (2011) 1.
- [192] A. Lewenstam, M. Maj-Zurawska, A. Hulanicki, *Electroanalysis*, 3 (1991) 727.
- [193] A. Lewenstam, *Scand. J. Clin. Lab. Invest.*, 54 (1994) 11.
- [194] M. Kessler, D.K. Harrison, J. Höper, *Ion measurements in physiology and medicine*, Springer, 1985.

- [195] Z. Brzozka, W. Wroblewski, *Sensory chemiczne*, Oficyna Wydawnicza PW, 1999.
- [196] M. Trojanowicz, *Automatyzacja w analizie chemicznej*, Wydaw. Nauk.-Techn., 1992.
- [197] M. Jarosz, E. Malinowska, *Pracownia chemiczna: analiza instrumentalna*, WSiP, 1999.
- [198] G.C. Luca, B.F. Reis, E.A.G. Zagatto, M. Conceicao, B.S.M. Montenegro, A.N. Araujo, J. Lima, *Anal. Chim. Acta.*, 366 (1998) 193.
- [199] S.P. Theocharopoulos, I.K. Mitsios, I. Arvanitoyannis, *Trac-Trend. Anal. Chem.*, 23 (2004) 237.
- [200] C.C. Rundle, *A Beginners Guide to Ion-Selective Electrode Measurements*, (Nico2000 Ltd, London, UK., 2000).
- [201] S. Ito, K. Baba, Y. Asano, H. Takesako, H. Wada, *Talanta*, 43 (1996) 1869.
- [202] R. Perez-Olmos, I. Yoldi, M.P. Ruiz, J.M. Merino, *Anal. Sci.*, 14 (1998) 1001.
- [203] Chemical Sensors Research Group, <http://csrg.ch.pw.edu.pl/>.
- [204] M. Chudy, W. Wroblewski, A. Dybko, Z. Brzozka, *Sensor. Actuat, B-Chem.*, 78 (2001) 320.
- [205] *New Horizons and Challenges in Environmental Analysis and Monitoring*, Centre of Excellence in Environmental Analysis and Monitoring (CEEAM), Chemical Faculty of the Gdansk University of Technology, Gdansk, Poland.
- [206] J. Bobacka, A. Ivaska, A. Lewenstam, *Chem. Rev.*, 108 (2008) 329.
- [207] R. De Marco, G. Clarke, B. Pejic, *Electroanalysis*, 19 (2007) 1987.
- [208] R. Jasinski, Trachten.I, Andrychu.D, *Anal. Chem.*, 46 (1974) 364.
- [209] S.L. Belli, A. Zirino, *Anal. Chem.*, 65 (1993) 2583.
- [210] A. Zirino, S.L. Belli, D.A. Van der Weele, *Electroanalysis*, 10 (1998) 423.
- [211] A. Zirino, D.A. VanderWeele, S.L. Belli, R. DeMarco, D.J. Mackey, *Mar. Chem.*, 61 (1998) 173.
- [212] S. Anastasova, A. Radu, G. Matzeu, C. Zuliani, U. Mattinen, J. Bobacka, D. Diamond, *Electrochim. Acta*, 73 (2012) 93.
- [213] A. Hulanicki, T. Sokalski, A. Lewenstam, *Chem. Anal. (Warsaw)*, 32 (1987) 601.
- [214] R. De Marco, B. Pejic, X.D. Wang, *Lab. Robot. Autom.*, 11 (1999) 284.
- [215] R. De Marco, D.J. Mackey, *Mar. Chem.*, 68 (2000) 283.
- [216] M. Trojanowicz, P.W. Alexander, D. Brynn Hibbert, *Anal. Chim. Acta.*, 370 (1998) 267.
- [217] W.G. Sunda, *Mar. Chem.*, 14 (1984) 365.
- [218] J. Mortensen, A. Legin, A. Ipatov, A. Rudnitskaya, Y. Vlasov, K. Hjuler, *Anal. Chim. Acta.*, 403 (2000) 273.
- [219] J.A. Shatkin, H.S. Brown, S. Licht, *Anal. Chem.*, 67 (1995) 1147.
- [220] Y.J. Yin, H.E. Allen, C.P. Huang, P.F. Sanders, *Anal. Chim. Acta.*, 341 (1997) 73.
- [221] C.J. Rix, A.M. Bond, J.D. Smith, *Anal. Chem.*, 48 (1976) 1236.
- [222] P.S. Low, H. Bloom, *Atmos. Environ.*, 22 (1988) 2049.
- [223] P. Konieczka, B. Zygmunt, J. Namiesnik, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 64 (2000) 794.
- [224] P. Konieczka, B. Zygmunt, J. Namiesnik, *Chem. Anal. (Warsaw)*, 45 (2000) 561.
- [225] G.T. Hefter, A.R. Longmore, *Int. J. Environ. An. Ch.*, 16 (1984) 315.

- [226] M.T. Neshkova, E.M. Pancheva, V. Pashova, *Sensor. Actuat, B-Chem.*, 119 (2006) 625.
- [227] A.R. Surleva, V.D. Nikolova, M.T. Neshkova, *Anal. Chim. Acta.*, 583 (2007) 174.
- [228] P. Metilda, K. Prasad, R. Kala, J.M. Gladis, T.P. Rao, G.R.K. Naidu, *Anal. Chim. Acta.*, 582 (2007) 147.
- [229] M.A. Saleh, E. Ewane, B.L. Wilson, *Chemosphere*, 39 (1999) 2357.
- [230] M.A. Saleh, E. Ewane, J. Jones, B.L. Wilson, *Ecotox. Environ. Safe.*, 45 (2000) 310.
- [231] R. De Marco, B. Pejcic, Z.L. Chen, *The Analyst*, 123 (1998) 1635.
- [232] H.A. Zamani, M.R. Ganjali, M. Adib, *J. Braz. Chem. Soc.*, 18 (2007) 215.
- [233] H.A. Zamani, M.R. Ganjali, P. Norouzi, M. Adib, *Sens. Lett.*, 5 (2007) 522.
- [234] R.S. Eriksen, D.J. Mackey, R. van Dam, B. Nowak, *Mar. Chem.*, 74 (2001) 99.
- [235] I. Rivera-Duarte, G. Rosen, D. Lapota, D.B. Chadwick, L. Kear-Padilla, A. Zirino, *Environ. Sci. Technol.*, 39 (2005) 1542.
- [236] H.R. Daly, M.J. Jones, B.T. Hart, I.C. Campbell, *Environ. Toxicol. Chem.*, 9 (1990) 1013.
- [237] J.K. Fraser, C.A. Butler, M.H. Timperley, C.W. Evans, *Environ. Toxicol. Chem.*, 19 (2000) 1397.
- [238] V.I. Slaveykova, K.J. Wilkinson, A. Ceresa, E. Pretsch, *Environ. Sci. Technol.*, 37 (2003) 1114.
- [239] R.J. Erickson, D.A. Benoit, V.R. Mattson, H.P. Nelson, E.N. Leonard, *Environ. Toxicol. Chem.*, 15 (1996) 181.
- [240] R.E. Sherman, S.P. Gloss, L.W. Lion, *Water Res.*, 21 (1987) 317.
- [241] E. Lindner, R.E. Gyurcsanyi, *J. Solid State Electr.*, 13 (2009) 51.
- [242] A. Michalska, *Anal. Bioanal. Chem.*, 384 (2006) 391.
- [243] B.P. Nikolskii, E.A. Materova, *Ion Sel. Electrode R.*, 7 (1985) 3.
- [244] R.W. Cattrall, D.M. Drew, I.C. Hamilton, *Anal. Chim. Acta.*, 76 (1975) 269.
- [245] P.C. Hauser, D.W.L. Chiang, G.A. Wright, *Anal. Chim. Acta.*, 302 (1995) 241.
- [246] A. Hulanicki, M. Trojanowicz, *Anal. Chim. Acta.*, 87 (1976) 411.
- [247] J. Bobacka, Z.Q. Gao, A. Ivaska, A. Lewenstam, *J. Electroanal. Chem.*, 368 (1994) 33.
- [248] A. Lewenstam, J. Bobacka, A. Ivaska, *J. Electroanal. Chem.*, 368 (1994) 23.
- [249] J. Bobacka, *Anal. Chem.*, 71 (1999) 4932.
- [250] M. Vazquez, J. Bobacka, A. Ivaska, A. Lewenstam, *Sensor. Actuat, B-Chem.*, 82 (2002) 7.
- [251] A. Michalska, K. Maksymiuk, *Talanta*, 63 (2004) 109.
- [252] J. Dumanska, K. Maksymiuk, *Electroanalysis*, 13 (2001) 567.
- [253] K. Maksymiuk, *Electroanalysis*, 18 (2006) 1537.
- [254] A. Michalska, K. Maksymiuk, *Electrochim. Acta*, 44 (1999) 2125.
- [255] K. Maksymiuk, J. Bobacka, A. Ivaska, A. Lewenstam, *Anal. Lett.*, 33 (2000) 1339.
- [256] A. Michalska, K. Maksymiuk, A. Hulanicki, *J. Electroanal. Chem.*, 392 (1995) 63.
- [257] A. Michalska, U. Nadrzycka, K. Maksymiuk, *Electrochim. Acta*, 46 (2001) 4113.
- [258] Q.B. Pei, R.Y. Qian, *Electrochim. Acta*, 37 (1992) 1075.
- [259] D.L. Wise, *Electrical and Optical Polymer Systems*, M. Dekker, 1998.

- [260] J. Bobacka, A. Ivaska, A. Lewenstam, *Electroanalysis*, 15 (2003) 366.
- [261] J. Bobacka, *Electroanalysis*, 18 (2006) 7.
- [262] F. Faridbod, M.R. Ganjali, R. Dinarvand, P. Norouzi, *Sensors*, 8 (2008) 2331.
- [263] N. Oyama, T. Hirokawa, S. Yamaguchi, N. Ushizawa, T. Shimomura, *Anal. Chem.*, 59 (1987) 258.
- [264] N. Oyama, T. Ohsaka, F. Yoshimura, M. Mizunuma, S. Yamaguchi, N. Ushizawa, T. Shimomura, *J. Macromol. Sci. Chem.*, A25 (1988) 1463.
- [265] J. Bobacka, T. Lindfors, M. McCarrick, A. Ivaska, A. Lewenstam, *Anal. Chem.*, 67 (1995) 3819.
- [266] C.A. Grimes, E.C. Dickey, M.V. Pishko, P.R.A. Marcus, *Encyclopedia of Sensors*, American Scientific Publishers, 2006.
- [267] F. Garnier, *Agnew. Chem. Int. Edit.*, 28 (1989) 513.
- [268] A. Michalska, A. Galuszkiewicz, M. Ogonowska, M. Ocypa, K. Maksymiuk, *J. Solid State Electr.*, 8 (2004) 381.
- [269] T. Lindfors, P. Sjöberg, J. Bobacka, A. Lewenstam, A. Ivaska, *Anal. Chim. Acta.*, 385 (1999) 163.
- [270] T. Lindfors, J. Bobacka, A. Lewenstam, A. Ivaska, *The Analyst*, 121 (1996) 1823.
- [271] M. Fibbioli, K. Bandyopadhyay, S.G. Liu, L. Echegoyen, O. Enger, F. Diederich, P. Buhlmann, E. Pretsch, *Chem. Commun.* (2000) 339.
- [272] M. Fibbioli, K. Bandyopadhyay, S.G. Liu, L. Echegoyen, O. Enger, F. Diederich, D. Gingery, P. Buhlmann, H. Persson, U.W. Suter, E. Pretsch, *Chem. Mater.*, 14 (2002) 1721.
- [273] L. Gorski, E. Grygolowicz-Pawlak, A. Rudzka, K. Plachecka, E. Malinowska, *Chem. Anal. (Warsaw)*, 51 (2006) 909.
- [274] E. Grygolowicz-Pawlak, K. Plachecka, Z. Brzozka, E. Malinowska, *Sensor. Actuat, B-Chem.*, 123 (2007) 480.
- [275] C.-Z. Lai, M.M. Joyer, M.A. Fierke, N.D. Petkovich, A. Stein, P. Buhlmann, *J. Solid State Electr.*, 13 (2009) 123.
- [276] C.-Z. Lai, M.A. Fierke, A. Stein, P. Buehlmann, *Anal. Chem.*, 79 (2007) 4621.
- [277] C.-Z. Lai, M.A. Fierke, R.C. da Costa, J.A. Gladysz, A. Stein, P. Buehlmann, *Anal. Chem.*, 82 (2010) 7634.
- [278] G.A. Crespo, S. Macho, F. Xavier Rius, *Anal. Chem.*, 80 (2008) 1316.
- [279] J. Ampurdanes, G.A. Crespo, A. Maroto, M. Angeles Sarmentero, P. Ballester, F. Xavier Rius, *Biosens. Bioelectron.*, 25 (2009) 344.
- [280] G.A. Crespo, D. Gugsá, S. Macho, F. Xavier Rius, *Anal. Bioanal. Chem.*, 395 (2009) 2371.
- [281] G.A. Crespo, S. Macho, J. Bobacka, F.X. Rius, *Anal. Chem.*, 81 (2009) 676.
- [282] E.J. Parra, G.A. Crespo, J. Riu, A. Ruiz, F.X. Rius, *The Analyst*, 134 (2009) 1905.
- [283] T.S. Light, *J. Chem. Educ.*, 74 (1997) 171.
- [284] S. Anastasova-Ivanova, U. Mattinen, A. Radu, J. Bobacka, A. Lewenstam, J. Migdalski, M. Danielewskic, D. Diamond, *Sensor. Actuat, B-Chem.*, 146 (2010) 199.
- [285] Z. Mousavi, J. Bobacka, A. Lewenstam, A. Ivaska, *J. Electroanal. Chem.*, 633 (2009) 246.
- [286] M. Vazquez, P. Danielsson, J. Bobacka, A. Lewenstam, A. Ivaska, *Sensor. Actuat, B-Chem.*, 97 (2004) 182.

- [287] J. Bobacka, A. Lewenstam, A. Ivaska, *J. Electroanal. Chem.*, 509 (2001) 27.
- [288] J. Bobacka, T. Lahtinen, J. Nordman, S. Haggstrom, K. Rissanen, A. Lewenstam, A. Ivaska, *Electroanalysis*, 13 (2001) 723.
- [289] M. Vazquez, J. Bobacka, A. Ivaska, A. Lewenstam, *Talanta*, 62 (2004) 57.
- [290] A. Kisiel, A. Michalska, K. Maksymiuk, *Bioelectrochemistry*, 71 (2007) 75.
- [291] M. Ocypa, A. Michalska, K. Maksymiuk, *Electrochim. Acta*, 51 (2006) 2298.
- [292] J. Bobacka, T. Lahtinen, H. Koskinen, K. Rissanen, A. Lewenstam, A. Ivaska, *Electroanalysis*, 14 (2002) 1353.
- [293] J. Bobacka, T. Alaviuhkola, V. Hietapelto, H. Koskinen, A. Lewenstam, M. Lamsa, J. Pursiainen, A. Ivaska, *Talanta*, 58 (2002) 341.
- [294] T. Alaviuhkola, J. Bobacka, M. Nissinen, K. Rissanen, A. Ivaska, J. Pursiainen, *Chem-Eur. J.*, 11 (2005) 2071.
- [295] J. Bobacka, V. Vaananen, A. Lewenstam, A. Ivaska, *Talanta*, 63 (2004) 135.
- [296] A. Michalska, M. Ocypa, K. Maksymiuk, *Electroanalysis*, 17 (2005) 327.
- [297] F. Sundfors, R. Bereczki, J. Bobacka, K. Toth, A. Ivaska, R.E. Gyurcsanyi, *Electroanalysis*, 18 (2006) 1372.
- [298] A. Konopka, T. Sokalski, A. Michalska, A. Lewenstam, M. Maj-Zurawska, *Anal. Chem.*, 76 (2004) 6410.
- [299] A. Michalska, A. Konopka, M. Maj-Zurawska, *Anal. Chem.*, 75 (2003) 141.
- [300] N. Rubinova, K. Chumbimuni-Torres, E. Bakker, *Sensor. Actuat, B-Chem.*, 121 (2007) 135.
- [301] K.Y. Chumbimuni-Torres, P. Calvo-Marzal, J. Wang, E. Bakker, *Anal. Chem.*, 80 (2008) 6114.
- [302] A. Malon, T. Vigassy, E. Bakker, E. Pretsch, *J. Am. Chem. Soc.*, 128 (2006) 8154.
- [303] A. Numnuam, K.Y. Chumbimuni-Torres, Y. Xiang, R. Bash, P. Thavarungkul, P. Kanatharana, E. Pretsch, J. Wang, E. Bakker, *J. Am. Chem. Soc.*, 130 (2008) 410.
- [304] A. Numnuam, K.Y. Chumbimuni-Torres, Y. Xiang, R. Bash, P. Thavarungkul, P. Kanatharana, E. Pretsch, J. Wang, E. Bakker, *Anal. Chem.*, 80 (2008) 707.
- [305] R.E. Gyurcsanyi, A.S. Nyback, K. Toth, G. Nagy, A. Ivaska, *The Analyst*, 123 (1998) 1339.
- [306] N. Zine, J. Bausells, A. Ivorra, J. Aguilo, M. Zabala, F. Teixidor, C. Masalles, C. Vinas, A. Errachid, *Sensor. Actuat, B-Chem.*, 91 (2003) 76.
- [307] N. Zine, J. Bausells, F. Vocanson, R. Lamartine, Z. Asfari, F. Teixidor, E. Crespo, I.A.M. de Oliveira, J. Samitier, A. Errachid, *Electrochim. Acta*, 51 (2006) 5075.
- [308] N. Zine, J. Bausells, F. Teixidor, C. Vinas, C. Masalles, J. Samitier, A. Errachid, *Mat. Sci. Eng. C-Bio. S.*, 26 (2006) 399.
- [309] I.A.M. de Oliveira, M. Pla-Roca, L. Escriche, J. Casabo, N. Zine, J. Bausells, F. Teixidor, E. Crespo, A. Errachid, J. Samitier, *Electrochim. Acta*, 51 (2006) 5070.
- [310] S.V. Lamaka, M.G. Taryba, M.L. Zheludkevich, M.G.S. Ferreira, *Electroanalysis*, 21 (2009) 2447.
- [311] R.E. Gyurcsanyi, G. Jagerszki, G. Kiss, K. Toth, *Bioelectrochemistry*, 63 (2004) 207.
- [312] B.R. Horrocks, M.V. Mirkin, D.T. Pierce, A.J. Bard, G. Nagy, K. Toth, *Anal. Chem.*, 65 (1993) 1213.

- [313] W. Buchberger, *Fresen. J. Anal. Chem.*, 354 (1996) 797.
- [314] P.C. Hauser, N.D. Renner, A.P.C. Hong, *Anal. Chim. Acta.*, 295 (1994) 181.
- [315] R. De Marco, J.-P. Veder, G. Clarke, A. Nelson, K. Prince, E. Pretsch, E. Bakker, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10 (2008) 73.
- [316] J. Bobacka, M. McCarrick, A. Lewenstam, A. Ivaska, *The Analyst*, 119 (1994) 1985.
- [317] R. Paciorek, P.D. van der Wal, N.E. de Rooij, M. Maj-Zurawska, *Electroanalysis*, 15 (2003) 1314.
- [318] R. De Marco, E. Jee, K. Prince, E. Pretsch, E. Bakker, *J. Solid State Electr.*, 13 (2009) 137.
- [319] J. Sutter, E. Pretsch, *Electroanalysis*, 18 (2006) 19.
- [320] C.M. McGraw, T. Radu, A. Radu, D. Diamond, *Electroanalysis*, 20 (2008) 340.
- [321] F. Sundfors, T. Lindfors, L. Hofler, R. Bereczki, R.E. Gyurcsanyi, *Anal. Chem.*, 81 (2009) 5925.
- [322] A.J. Heeger, *Synthetic Met.*, 125 (2001) 23.
- [323] A.G. MacDiarmid, *Synthetic Met.*, 125 (2001) 11.
- [324] H. Shirakawa, *Synthetic Met.*, 125 (2001) 3.
- [325] T.A. Skotheim, R.L. Elsenbaumer, J.R. Reynolds, *Handbook of Conducting Polymers*, M. Dekker, 1998.
- [326] T.A. Skotheim, J.R. Reynolds, *Handbook of Conducting Polymers*, CRC Press, 2007.
- [327] J.L. Brédas, R.J. Silbey, *Conjugated Polymers: The Novel Science and Technology of Highly Conducting and Nonlinear Optically Active Materials*, Kluwer Academic Publishers, 1991.
- [328] L. Dai, *Intelligent Macromolecules for Smart Devices: From Materials Synthesis to Device Applications*, Springer, 2004.
- [329] C.K. Chiang, C.R. Fincher, Y.W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis, S.C. Gau, A.G. Macdiarmid, *Phys. Rev. Lett.*, 39 (1977) 1098.
- [330] H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. Macdiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1977) 578.
- [331] <http://www.nobelprize.org/>.
- [332] T. Ito, Shirakawa, H. S. Ikeda, *J. Polym. Sci. Pol. Lett.*, 12 (1974) 11.
- [333] V.V. Walatka, M.M. Labes, Perlstein, *J. Phys. Rev. Lett.*, 31 (1973) 1139.
- [334] R.L. Greene, G.B. Street, L.J. Suter, *Phys. Rev. Lett.*, 34 (1975) 577.
- [335] H. Letheby, *J. Chem. Soc.*, 15 (1862) 161.
- [336] G. Inzelt, *Conducting Polymers: A New Era in Electrochemistry*, Springer, 2012.
- [337] A. Dallolio, G. Dascola, V. Varacca, V. Bocchi, *Cr. Adac. Sci. C. Chim.*, 267 (1968) 433.
- [338] A.F. Diaz, K.K. Kanazawa, G.P. Gardini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1979) 635.
- [339] K.K. Kanazawa, A.F. Diaz, R.H. Geiss, W.D. Gill, J.F. Kwak, J.A. Logan, J.F. Rabolt, G.B. Street, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1979) 854.
- [340] M. Jaiswal, R. Menon, *Polym. Int.*, 55 (2006) 1371.
- [341] N.K. Guimard, N. Gomez, C.E. Schmidt, *Prog. Polym. Sci.*, 32 (2007) 876.
- [342] S.Y. Hong, D.S. Marynick, *Macromolecules*, 25 (1992) 4652.
- [343] B.L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, J.R. Reynolds, *Adv. Mater.*, 12 (2000) 481.

- [344] D.T. McQuade, A.E. Pullen, T.M. Swager, *Chem. Rev.*, 100 (2000) 2537.
- [345] H.J. Ahonen, J. Lukkari, J. Kankare, *Macromolecules*, 33 (2000) 6787.
- [346] C. Kvarnstrom, H. Neugebauer, A. Ivaska, N.S. Sariciftci, *J. Mol. Struct.*, 521 (2000) 271.
- [347] Q.B. Pei, G. Zuccarello, M. Ahlskog, O. Inganas, *Polymer*, 35 (1994) 1347.
- [348] F. Jonas, L. Schrader, *Synthetic Met.*, 41 (1991) 831.
- [349] G. Heywang, F. Jonas, *Adv. Mater.*, 4 (1992) 116.
- [350] L. Groenendaal, G. Zotti, P.H. Aubert, S.M. Waybright, J.R. Reynolds, *Adv. Mater.*, 15 (2003) 855.
- [351] S. Kirchmeyer, K. Reuter, *J. Mater. Chem.*, 15 (2005) 2077.
- [352] J. Roncali, P. Blanchard, P. Frere, *J. Mater. Chem.*, 15 (2005) 1589.
- [353] J.W. Schultze, H. Karabulut, *Electrochim. Acta*, 50 (2005) 1739.
- [354] M. Dietrich, J. Heinze, G. Heywang, F. Jonas, *J. Electroanal. Chem.*, 369 (1994) 87.
- [355] R.Y. Qian, J.J. Qiu, *Polym. J.*, 19 (1987) 157.
- [356] F.T.A. Vork, B. Schuermans, E. Barendrecht, *Electrochim. Acta*, 35 (1990) 567.
- [357] D. Sutar, R. Menon, S.V. Subramanyam, *Thin Solid Films*, 417 (2002) 40.
- [358] L.H.M. Krings, E.E. Havinga, J. Donkers, F.T.A. Vork, *Synthetic Met.*, 54 (1993) 453.
- [359] G.G. Wallace, G.M. Spinks, L.A.P. Kane-Maguire, *Conductive Electroactive Polymers: Intelligent Polymer Systems*, CRC Press, 2009.
- [360] E.M. Genies, A. Boyle, M. Lapkowski, C. Tsintavis, *Synthetic Met.*, 36 (1990) 139.
- [361] S. Bhadra, D. Khastgir, N.K. Singha, J.H. Lee, *Prog. Polym. Sci.*, 34 (2009) 783.
- [362] J. Inczédy, M. Galus, M. Trojanowicz, *Równowagi kompleksowania w chemii analitycznej*, Państwowe Wydaw. Naukowe, 1979.
- [363] F.J.C. Rossotti, H. Rossotti, *The determination of stability constants: and other equilibrium constants in solution*, McGraw-Hill, 1961.
- [364] A. Ceresa, E. Pretsch, *Anal. Chim. Acta.*, 395 (1999) 41.
- [365] E. Bakker, E. Pretsch, *Anal. Chem.*, 70 (1998) 295.
- [366] Y.M. Mi, E. Bakker, *Anal. Chem.*, 71 (1999) 5279.
- [367] K.N. Mikhelson, A.L. Grekovich, E.A. Materova, *Elektrokhimiya*, 18 (1982) 1237.
- [368] S.B. Morkov, O.K. Stefanova, M.E. A., E.E. Ivanova, *Vestn. Leningrad Univ.*, 16 (1984).
- [369] S.B. Mokrov, O.K. Stefanova, *Elektrokhimiya*, 21 (1985).
- [370] E. Bakker, P. Buhlmann, E. Pretsch, *Talanta*, 63 (2004) 3.
- [371] T. Kakiuchi, *Anal. Chem.*, 68 (1996) 3658.
- [372] W.E. Morf, M. Badertscher, T. Zwickl, N.F. de Rooij, E. Pretsch, *J. Phys. Chem. B*, 103 (1999) 11346.
- [373] K.N. Mikhelson, A. Lewenstam, *Anal. Chem.*, 72 (2000) 4965.
- [374] R.P. Buck, E. Lindner, *Pure Appl. Chem.*, 66 (1994) 2527.
- [375] K.N. Mikhelson, A. Lewenstam, *Sensor. Actuat. B-Chem.*, 48 (1998) 344.
- [376] K.N. Mikhelson, A. Lewenstam, S.E. Didina, *Electroanalysis*, 11 (1999) 793.
- [377] G.J. Moody, J.D.R. Thomas, *Talanta*, 18 (1971) 1251.
- [378] A. Hulanicki, A. Lewenstam, *Talanta*, 24 (1977) 171.
- [379] A. Lewenstam, *Warsaw University, Warsaw, Poland*, 1977.
- [380] A. Hulanicki, A. Lewenstam, *Anal. Chem.*, 53 (1981) 1401.



- [381] A. Hulanicki, A. Lewenstam, *Talanta*, 29 (1982) 671.
- [382] A. Lewenstam, A. Hulanicki, T. Sokalski, *Anal. Chem.*, 59 (1987) 1539.
- [383] A. Lewenstam, A. Hulanicki, *Select. Electr. Rev.*, 12 (1990) 161.
- [384] L. Ilcheva, K. Cammann, *Fresen. Z. Anal. Chem.*, 320 (1985) 664.
- [385] B. Paczosa-Bator, T. Blaz, J. Migdalski, A. Lewenstam, *Bioelectrochemistry*, 71 (2007) 66.
- [386] A. Hulanicki, A. Lewenstam, *Talanta*, 23 (1976) 661.
- [387] A. Lewenstam, T. Sokalski, A. Hulanicki, *Talanta*, 32 (1985) 531.
- [388] T.R. Brumleve, R.P. Buck, *J. Electroanal. Chem.*, 90 (1978) 1.
- [389] B. Grysakowski, J.J. Jasielec, B. Wierzba, T. Sokalski, A. Lewenstam, M. Danielewski, *J. Electroanal. Chem.*, 662 (2011) 143.
- [390] I.U.o.P.A. Chemistry, *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, Version 2.3.1, IUPAC, 2012.
- [391] K.S. Pitzer, *J. Phys. Chem-US.*, 77 (1973) 268.
- [392] K.S. Pitzer, G. Mayorga, *J. Phys. Chem-US.*, 77 (1973) 2300.
- [393] K.S. Pitzer, J.J. Kim, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 5701.
- [394] K.S. Pitzer, G. Mayorga, *J. Solution Chem.*, 3 (1974) 539.
- [395] K.S. Pitzer, *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions*, CRC Press, 1991.
- [396] U.S. Geological Survey Central Region Research Projects,  
[http://wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC\\_coupled/phreeqc/](http://wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC_coupled/phreeqc/).
- [397] S.S.M. Hassan, M.H. Abou Ghalia, A.-G.E. Amr, A.H.K. Mohamed, *Talanta*, 60 (2003) 81.
- [398] M. Mazloum-Ardakany, A.A. Ensafi, H. Naeimi, A. Dastanpour, A. Shamlli, *Russ. J. Electrochem+*, 39 (2003) 269.
- [399] T. Jeong, H.K. Lee, D.C. Jeong, S. Jeon, *Talanta*, 65 (2005) 543.
- [400] X.H. Yang, N. Kumar, D.B. Hibbert, P.W. Alexander, *Electroanalysis*, 10 (1998) 827.
- [401] M.F. Mousavi, S. Sahari, N. Alizadeh, M. Shamsipur, *Anal. Chim. Acta.*, 414 (2000) 189.
- [402] E. Malinowska, W. Wroblewski, R. Ostaszewski, J. Jurczak, *Pol. J. Chem.*, 74 (2000) 701.
- [403] M.R. Ganjali, M. Hosseini, F. Basiripour, M. Javanbakht, O.R. Hashemi, M.F. Rastegar, M. Shamsipur, G.W. Buchanan, *Anal. Chim. Acta.*, 464 (2002) 181.
- [404] M. Shamsipur, M.R. Ganjali, A. Rouhollahi, *Anal. Sci.*, 17 (2001) 935.
- [405] V.K. Gupta, R. Mangla, S. Agarwal, *Electroanalysis*, 14 (2002) 1127.
- [406] F. Cadogan, P. Kane, M.A. McKervery, D. Diamond, *Anal. Chem.*, 71 (1999) 5544.
- [407] A.K. Jain, V.K. Gupta, L.P. Singh, J.R. Raison, *Electrochim. Acta*, 51 (2006) 2547.
- [408] J.Q. Lu, R. Chen, X.W. He, *J. Electroanal. Chem.*, 528 (2002) 33.
- [409] L.X. Chen, J. Zhang, W.F. Zhao, X.W. He, Y. Liu, *J. Electroanal. Chem.*, 589 (2006) 106.
- [410] M. Bochenska, U. Lesinska, *Chem. Anal. (Warsaw)*, 51 (2006) 879.
- [411] M. Bochenska, M. Guzinski, J. Kulesza, *Electroanalysis*, 21 (2009) 2054.
- [412] A. Abbaspour, F. Tavakol, *Anal. Chim. Acta.*, 378 (1999) 145.
- [413] D.F. Xu, T. Katsu, *Anal. Chim. Acta.*, 401 (1999) 111.
- [414] H. Kim, H.K. Lee, A.Y. Choi, S. Jeon, *B. Kor. Chem. Soc.*, 28 (2007) 538.
- [415] M. Casado, S. Daunert, M. Valiente, *Electroanalysis*, 13 (2001) 54.

- [416] M. Mazloum-Ardakani, H.R. Zare, N. Nasirizadeh, J. Safari, *Can. J. Anal. Sci. Spect.*, 49 (2004) 226.
- [417] M.K. Amini, M. Mazloum-Ardakani, A.A. Ensafi, *Fresen. J. Anal. Chem.*, 364 (1999) 690.
- [418] H.K. Lee, K. Song, H.R. Seo, Y.K. Choi, S. Jeon, *Sensor. Actuat, B-Chem.*, 99 (2004) 323.
- [419] S. Sadeghi, G.R. Dashti, M. Shamsipur, *Sensor. Actuat, B-Chem.*, 81 (2002) 223.
- [420] A. Rouhollahi, M.R. Ganjali, M. Shamsipur, *Talanta*, 46 (1998) 1341.
- [421] H.R. Zare, M. Mazloum-Ardakani, N. Nasirizadeh, J. Safari, *B. Kor. Chem. Soc.*, 26 (2005) 51.
- [422] M.F. Mousavi, M.B. Barzegar, S. Sahari, *Sensor. Actuat, B-Chem.*, 73 (2001) 199.
- [423] X.Q. Lua, Z.L. Chen, S.B. Hall, X.H. Yang, *Anal. Chim. Acta.*, 418 (2000) 205.
- [424] J.K. Piotrowski, *Podstawy toksykologii: kompendium dla studentów szkół wyższych : praca zbiorowa*, WNT, 2008.
- [425] W. Seńczuk, T. Bogdanik, *Toksykologia współczesna*, PZWL, 2006.
- [426] G. Nordberg, *Handbook on the toxicology of metals*, Academic Press, 2007.
- [427] D.J.G. Ives, G.J. Janz, *Reference electrodes, theory and practice*, Academic Press, 1961.
- [428] A.K. Covington, M.J.F. Rebelo, *Ion Sel. Electrode R.*, 5 (1983) 93.
- [429] P.Z. Henderson, *Physical Chemistry*, 59 (1907).
- [430] P.Z. Henderson, *Physical Chemistry*, 63 (1908).
- [431] T. Sokalski, M. Maj-Zurawska, A. Hulanicki, A. Lewenstam, *Electroanalysis*, 11 (1999) 632.
- [432] R.P. Buck, E. Lindner, *Anal. Chem.*, 73 (2001) 88A.
- [433] D. Diamond, E. McEnroe, M. McCarrick, A. Lewenstam, *Electroanalysis*, 6 (1994) 962.
- [434] D. Rehm, E. McEnroe, D. Diamond, *Anal. Proc.*, 32 (1995) 319.
- [435] D. Desmond, B. Lane, J. Alderman, J.D. Glennon, D. Diamond, D.W.M. Arrigan, *Sensor. Actuat, B-Chem.*, 44 (1997) 389.
- [436] R. Jermann, M.L. Tercier, J. Buffle, *Anal. Chim. Acta.*, 269 (1992) 49.
- [437] C.L. Huang, J.J. Ren, D.F. Xu, *Chinese Chem. Lett.*, 7 (1996) 1019.
- [438] J. Vondrak, M. Sedlarikova, J. Velicka, B. Klapste, V. Novak, J. Reiter, *Electrochim. Acta*, 48 (2003) 1001.
- [439] J. Reiter, J. Vondrak, Z. Micka, *Solid State Ionics*, 177 (2007) 3501.
- [440] J. Gabel, W. Vonau, P. Shuk, U. Guth, *Solid State Ionics*, 169 (2004) 75.
- [441] W. Vonau, W. Oelssner, U. Guth, J. Henze, *Sensor. Actuat, B-Chem.*, 144 (2010) 368.
- [442] U. Guth, F. Gerlach, M. Decker, W. Oelssner, W. Vonau, *J. Solid State Electr.*, 13 (2009) 27.
- [443] K. Eine, S. Kjelstrup, K. Nagy, K. Syverud, *Sensor. Actuat, B-Chem.*, 44 (1997) 381.
- [444] K. Nagy, K. Eine, K. Syverud, O. Aune, *J. Electrochem. Soc.*, 144 (1997) L1.
- [445] E. Bakker, *Electroanalysis*, 11 (1999) 788.
- [446] R. Maminska, A. Dybko, W. Wroblewski, *Sensor. Actuat, B-Chem.*, 115 (2006) 552.
- [447] T. Kakiuchi, T. Yoshimatsu, *B. Chem. Soc. Jpn.*, 79 (2006) 1017.

- [448] T. Kakiuchi, T. Yoshimatsu, N. Nishi, *Anal. Chem.*, 79 (2007) 7187.
- [449] T. Yoshimatsu, T. Kakiuchi, *Anal. Sci.*, 23 (2007) 1049.
- [450] G.A. Snook, A.S. Best, A.G. Pandolfo, A.F. Hollenkamp, *Electrochem. Commun.*, 8 (2006) 1405.
- [451] A. Kisiel, H. Marcisz, A. Michalska, K. Maksymiuk, *The Analyst*, 130 (2005) 1655.
- [452] A. Kisiel, A. Michalska, K. Maksymiuk, E.A.H. Hall, *Electroanalysis*, 20 (2008) 318.
- [453] A. Kisiel, M. Donten, J. Mieczkowski, F. Xavier Rius-Ruiz, K. Maksymiuk, A. Michalska, *The Analyst*, 135 (2010) 2420.
- [454] F.X. Rius-Ruiz, A. Kisiel, A. Michalska, K. Maksymiuk, J. Riu, F.X. Rius, *Anal. Bioanal. Chem.*, 399 (2011) 3613.
- [455] H.J. Lee, U.S. Hong, D.K. Lee, J.H. Shin, H. Nam, G.S. Cha, *Anal. Chem.*, 70 (1998) 3377.
- [456] H.J. Yoon, J.H. Shin, S.D. Lee, H. Nam, G.S. Cha, T.D. Strong, R.B. Brown, *Sensor. Actuat, B-Chem.*, 64 (2000) 8.
- [457] H. Nam, G.S. Cha, T.D. Strong, J. Ha, J.H. Sim, R.W. Hower, S.M. Martin, R.B. Brown, *Proceedings of the Ieee*, 91 (2003) 870.
- [458] N.-H. Kwon, K.-S. Lee, M.-S. Won, Y.-B. Shim, *The Analyst*, 132 (2007) 906.
- [459] T.-W. Huang, J.-C. Chou, T.-P. Sun, S.-K. Hsiung, *Sens. Lett.*, 6 (2008) 860.
- [460] U. Mattinen, J. Bobacka, A. Lewenstam, *Electroanalysis*, 21 (2009) 1955.
- [461] D. Cicmil, S. Anastasova, A. Kavanagh, D. Diamond, U. Mattinen, J. Bobacka, A. Lewenstam, A. Radu, *Electroanalysis*, 23 (2011) 1881.
- [462] Y.M. Mi, S. Mathison, E. Bakker, *Electrochem. Solid St.*, 2 (1999) 198.
- [463] E. Lindner, K. Toth, E. Pungor, F. Behm, P. Oggenfuss, D.H. Welti, D. Ammann, W.E. Morf, E. Pretsch, W. Simon, *Anal. Chem.*, 56 (1984) 1127.
- [464] W. Hasse, B. Ahlers, J. Reinbold, K. Cammann, *Sensor. Actuat, B-Chem.*, 19 (1994) 383.
- [465] P. Cobben, R.J.M. Egberink, J.G. Bomer, P. Bergveld, W. Verboom, D.N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 10573.
- [466] S. Amemiya, P. Buhlmann, Y. Umezawa, *Anal. Chem.*, 70 (1998) 445.
- [467] P. Buhlmann, Y. Umezawa, *Electroanalysis*, 11 (1999) 687.
- [468] M. Lerchi, E. Bakker, B. Rusterholz, W. Simon, *Anal. Chem.*, 64 (1992) 1534.
- [469] E. Malinowska, *The Analyst*, 115 (1990) 1085.
- [470] E. Malinowska, J. Jurczak, T. Stankiewicz, *Electroanalysis*, 5 (1993) 489.
- [471] K. Suzuki, K. Tohda, H. Aruga, M. Matsuzoe, H. Inoue, T. Shirai, *Anal. Chem.*, 60 (1988) 1714.
- [472] K.W. Bruland, E.L. Rue, J.R. Donat, S.A. Skrabal, J.W. Moffett, *Anal. Chim. Acta.*, 405 (2000) 99.
- [473] W.G. Sunda, R.R.L. Guillard, *J. Mar. Res.*, 34 (1976) 511.
- [474] F.J. Stevenson, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 40 (1976) 665.
- [475] H. Kipton, J. Powell, R.M. Town, *Anal. Chim. Acta.*, 267 (1992) 47.
- [476] J.P. Pinheiro, A.M. Mota, M.L.S. Goncalves, *Anal. Chim. Acta.*, 284 (1994) 525.
- [477] I. Christl, C.J. Milne, D.G. Kinniburgh, R. Kretzschmar, *Environ. Sci. Technol.*, 35 (2001) 2512.
- [478] I. Christl, C.J. Milne, D.G. Kinniburgh, R. Kretzschmar, *Environ. Sci. Technol.*, 35 (2001) 2860.

- [479] C.A. Coles, R.N. Yong, *Eng. Geo.*, 85 (2006) 26.
- [480] E.M. Logan, I.D. Pulford, G.T. Cook, A.B. MacKenzie, *Eur. J. Soil Sci.*, 48 (1997) 685.
- [481] A.K. Pandey, S.D. Pandey, V. Misra, *Ecotox. Environ. Safe.*, 47 (2000) 195.
- [482] I. Kostic, T. Anelkovic, R. Nikolic, A. Bojic, M. Purenovic, S. Blagojevic, D. Anelkovic, *J. Serb. Chem. Soc.*, 76 (2011) 1325.
- [483] P.J. Brewer, R.J.C. Brown, *Sensors*, 9 (2009) 118.