УДК 542.61+542.257.1

От экстракции к ионометрии

Е. В. Шипуло, М. В. Костицына, А. А. Дунаева, Е. В. Владимирова

ЕЛЕНА ВЛАДИМИРОВНА ШИПУЛО — кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии Российского химико-технологического университета (РХТУ) им. Д.И. Менделеева. Область научных интересов: ионометрия, экстракция, координационная химия, вольтамперометрия на границе раздела двух несмешивающихся растворов электролитов. E-mail shipulo@muctr.edu.ru

МАРИЯ ВЛАДИМИРОВНА КОСТИЦЫНА — аспирант РХТУ им. Д.И. Менделеева. Область научных интересов: ионометрия, вольтамперометрия на границе раздела двух несмешивающихся растворов электролитов.

АННА АРКАДЬЕВНА ДУНАЕВА — кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии РХТУ им. Д.И. Менделеева. Область научных интересов: вольтамперометрия на границе раздела двух несмешивающихся растворов электролитов, ионометрия.

ЕЛЕНА ВАЛЕРИЕВНА ВЛАДИМИРОВА — аспирант РХТУ им. Д.И. Менделеева. Область научных интересов: ионометрия, вольтамперометрия на границе раздела двух несмешивающихся растворов электролитов.

125190 Москва, Миусская пл. 9, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Факультет естественных наук.
E-mail shipulo@muctr.edu.ru

Из методов анализа, основанных на использовании процесса распределения аналита между двумя несмешивающимися растворами электролитов, наиболее развита потенциометрия с жидкостными и пластифицированными ионоселективными электродами и ионоселективными полевыми транзисторами. В настоящее время этот метод имеет развитую теорию и обширное практическое приложение.

Уже в ранних исследовательских работах отмечалась феноменологическая близость потенциометрии с жидкостными ионоселективными электродами и экстракционного метода разделения металлов и органических соединений [1—4]. Этот факт отражался, в частности, в совпадении систематики экстракционных и ионометрических электрохимических равновесий. Причины этого оставались не ясными, хотя было очевидно, что распределение нейтральных соединений, как это имеет место в экстракции, не может привести к возникновению потенциала на границе раздела фаз. Возможно, что причины и не особенно интересовали исследователей, так как главное они видели в том, что можно использовать экстракционные системы для разработки ионометрических устройств.

В основе ионометрии лежит процесс распределения определяемых заряженных частиц между анализируемым раствором аналита и раствором мембранной фазы, который обусловливает возникновение потенциалов на границе раздела этих фаз. Электрохимически активное соединение, находящееся в мембране ионоселективного электрода, есть не что иное, как определяемая частица в виде ассоциативного комплекса с противоионом. Электродно-активные соединения фактически идентичны по составу соединениям, образующимся при экстракции. Именно поэтому общие закономерности поведения и классификация ионометрических систем соответствуют таковым для экстракционных систем.

Исходя из экстракционной классификации, прежде всего можно выделить хелаты и ионные ассоциаты, используемые в качестве электродно-активного соединения в ионоселективных мембранах. При этом необходимо учитывать и специфические электрохимические требования к мембранной фазе: мембрана электрода должна обладать достаточной электропроводимостью, а электродно-активное соединение должно в большей или меньшей степени диссоциировать в мембранной фазе. Первые исследования хелатных комплексов металлов как электродно-активных материалов были проведены с использованием солей диалкилфосфорных кислот, 2-теноилтрифторацетонатов, диметилглиоксиматов. В результате этих исследований был разработан кальций-селективный электрод на основе солей алкилфосфорных кислот [5]. В последнее время хелаты металлов вновь

привлекают внимание как электродно-активные соединения, но теперь уже учитывается требование к их минимальной гидрофобности.

Другой класс соединений, широко используемый в ионометрии, — ионные ассоциаты $\{[Кат]^+[Ан]^-\}$. Соединения этого класса чрезвычайно разнообразны, анионной составляющей могут быть анионы неорганических и органических кислот, анионные поверхностно-активные вещества, а также галогенидные и цианидные комплексы металлов.

Металлогалогенидные комплексы способны образовывать ионные ассоциаты с протонированными основаниями и другими катионными частицами. Примером может служить ионоселективный электрод для определения тантала в виде аниона TaF_6^- [6]. Что касается цианидных комплексов металлов, то можно отметить, что объектом исследования во многих работах в области ионометрии были жидкие ионоселективные мембраны, обратимые к металлсодержащим анионным цианидным комплексам золота(I), серебра(I), палладия(II), никеля(II), кадмия(II), цинка(II), ртути(II), меди(II), кобальта(II) [1—4,7—9].

Одна из первых работ, в которой был проведен теоретический и экспериментальный сравнительный анализ равновесий процессов образования и распределения комплексов металлов в экстракции и ионометрии, была выполнена в лаборатории экстракционных методов ГЕОХИ им. В.И. Вернадского АН СССР [10]. Объектом исследования были жидкостные электроды, обратимые к металлсодержащим анионным ацидокомплексам состава $[MX_{n+m}]^{m-}$. В этом случае состав электродно-активного соединения и экстрагируемого соединения металла один и тот же; в обоих случаях металл находится в виде ионного ассоциата $\{[MX_{n+m}]^m[Kat^+]_m\}$, где Kat^+ — катион экстрагента или противоион определяемого анионного комплекса. Сравнительный анализ уравнений процессов экстракции и равновесий, определяющих потенциалобразование в ионометрической системе, показал, что аналитические характеристики ионоселективных электродов так или иначе связаны с характеристиками соответствующих экстракционных систем — устойчивостью и гидрофобностью комплексов. Например, предел обнаружения для ионоселективного электрода на основе такого ионного ассоциата определяется уравнением

$$C = \sqrt{\frac{C_{\text{ион}}}{2K_{\text{экс}}}}$$

где $C_{\text{ион}}$ — концентрация ионообменника; $K_{\text{экс}}$ — константа экстракции ионного ассоциата при условии, что применяется одна и та же заряженная частица в качестве экстрагента и противоиона и один и тот же растворитель, что и при ионометрии.

Более того экспериментальные данные, полученные при ионометрическом исследовании, могут быть использованы для оценки констант экстракции, характеризующих соответствующие равновесия.

Для экспериментального выявления аналогий в поведении экстракционных и электрохимических систем были исследованы свойства ионоселективных мембран на основе растворов ионных ассоциатов тетрафениларсония $(C_6H_5)_4As^+$ с металлсодержащими анионами $Au(CN)_2^-$, $Ag(CN)_2^-$, $AuCl_4^-$ и 2,4,6-тринитрофенола с металлсодержащими катионами $Au(TM)_2^+$ и $Ag(TM)_3^+$ (ТМ — тиомочевина) в органических растворителях (хлороформ, 1,2-дихлорэтан, нитробензол) [4,10,11]. Как известно, коэффициенты распределения металлов в виде ионных ассоциатов определяются природой комплексов (устойчивостью, зарядом, размером и др.), природой растворителя и концентрацией экстрагента и лиганда (CN^-, Cl^-, ТМ). Этими же параметрами определяется потенциал мембраны ионоселективного электрода. Показано, что область сохранения электродной функции мембран, селективных к перечисленным выше анионам и катионам, зависит от природы используемого растворителя и для всех изученных систем понижается в ряду хлороформ < 1,2-дихлорэтан < нитробензол. При этом коэффициенты распределения металлов при их экстракции в виде комплексов в этом ряду возрастают.

Существенную роль играет природа комплекса металла, к которому обратим электрод. При прочих равных условиях предел обнаружения золота ниже предела обнаружения серебра. Этому соответствует тот факт, что коэффициенты распределения Au(I) выше, чем Ag(I), при извлечении металлов из цианидных и тиомочевинных растворов ассоциатов с объемными органическими катионами или анионами. На предел обнаружения, достигаемый $AuCl_4^-$- и $Ag(TM)_3^+$-селективными электродами, влияет концентрация хлорид-ионов и тиомочевины в водной фазе. Так, предел обнаружения золота(III) возрастает при увеличении концентрации хлорид-ионов в растворе. Это объясняется конкурирующей экстракцией хлорид-иона и его вкладом в электродный потенциал. Напротив, независимость электродной функции от pH связана с тем, что ионы водорода не принимают участия в экстракционном равновесии при извлечении ионных ассоциатов тетрафениларсония с металлохлоридными и металлоцианидными анионами.

Наблюдается также корреляция между коэффициентами электродной селективности и коэффициентами распределения ионных ассоциатов крупных катионов и анионов с изученными комплексами металлов. С увеличением коэффициентов распределения мешающих ионов селективность электрода снижается. Полученный в работе [4] для $Au(CN)_2^-$-электрода ряд селективности $Au(CN)_2^- > Ag(CN)_2^- > Hg(CN)_4^{2-} > Cd(CN)_4^{2-} > Zn(CN)_4^{2-} > CN^- \geq Pd(CN)_4^{2-} > Ni(CN)_4^{2-} > Cu(CN)_3^{2-} > Fe(CN)_6^{3-} > Fe(CN)_6^{4-}$ совпадает с экстракционным рядом Ирвинга (порядок экстрагируемости) для комплексных цианидов [12].

Для электрода на основе $\{(C_6H_5)_4As^+AuCl_4^-\}$ показано, что коэффициенты селективности по отношению к ряду металлов зависят как от природы металла, так и от концентрации хлорид-ионов в растворе. При постоянной концентрации хлорид-иона положение металла в

ряду селективности находится в соответствии с рядом коэффициентов распределения при экстракции его катионом тетрафениларсония. При изменении концентрации хлорид-ионов положение металла в ряду селективности меняется также в соответствии с коэффициентами распределения его комплексов.

Влияние постороннего катиона на электродные функции ионоселективных электродов на основе ассоциатов $\{Au(TM)_2^+Co(NH_3)_2(NO_2)^{4-}\}$ и $\{Ag(TM)_3^+C_6H_2N_3O_7^-\}$, предназначенных для определения золота(I) и серебра(I), соответственно, также определяется его экстракционной способностью: ряд селективности $Au(TM)_2^+ > Ag(TM)_3^+ > Cu(TM)_4^+ > Fe(TM)_2^{3+} > Zn(TM)_2^{2+} > Ni(TM)_4^{2+}$ качественно совпадает с порядком экстрагируемости металлов.

Селективность анионоселективных электродов на основе различных ионных ассоциатов соответствует ряду Гофмейстера — селективность определяется относительной гидрофобностью анионов. В этом случае ряды экстракционной и ионометрической селективности полностью совпадают.

В последнее время активно ведется поиск ионофоров, позволяющих создать ионоселективные электроды для определения неорганических и органических анионов с нестандартной, не гофмейстерской селективностью [13, 14]. Плодотворной здесь оказалась идея получения электродов на основе высокопрочных липофильных комплексов металлов с полидентатными органическими лигандами и электродов на основе липофильных металлоорганических соединений, способных координировать анионные лиганды, а также электродов на основе солей высших органических четвертичных аммониевых оснований, обратимых к липофильным анионным комплексам металлов [14]. На большом числе примеров показаны возможности создания жидкостных анионоселективных электродов с улучшенной селективностью, которая обеспечивается способностью атома металла координировать определяемые анионы [14]. За счет большого размера молекул такие соединения обладают достаточно хорошей экстрагируемостью, что предопределяет возможность их потенциометрического определения с помощью жидкостных и пленочных электродов, селективность которых обусловлена разностью свободных энергий пересольватации ионов при переходе из водной фазы в мембранную. Благодаря специфике координационного взаимодействия металл—анионный лиганд такие электроды обнаруживают селективность, не соответствующую ряду Гофмейстера. Отметим, что поиск анионоселективных ионофоров ведется среди металлоорганических соединений, а также среди липофильных высокопрочных комплексов металлов с полидентатными органическими лигандами (порфиринами, фталоцианинами и др.), в которых атом металла имеет ненасыщенные координационные вакансии либо способен к лигандному обмену с определяемыми анионами.

Совершенно необычную группу соединений, используемых в ионометрии в качестве электродно-активных соединений для создания анионоселективных электродов, составляют катионные комплексы металлов. При изучении экстракции кислородсодержащих анионов различных неорганических и карбоновых кислот солями диалкилолова состава $(C_nH_{2n+1})_2SnA_2$ (где $7 \le n \le 12$, A — анион кислоты) [15] было установлено, что кислородсодержащие анионы по мере уменьшения коэффициента распределения располагаются в последовательности: $HPO_4^{2-}(HAsO_4^{2-}) > SeO_4^{2-}(SeO_3^{2-}) > MoO_4^{2-}(WO_4^{2-}) > SO_4^{2-} > NO_3^- > Cl^-$. Следует отметить, что при использовании экстрагентов типа солей четвертичных аммониевых оснований обычно наблюдается обратная последовательность. Позднее соли диалкилолова использовали в качестве электродно-активных компонентов мембран, и это был один из первых примеров применения комплексов металлов для создания селективных электродов на анионы кислот. Опубликована серия работ по созданию ионоселективных электродов на основе металлоорганических соединений на арсенат- и фосфат-ионы [15—17]. Разработан [17] твердотельный графитовый электрод для определения гидрофосфат-ионов в интервале концентраций 10^{-1}—10^{-6} М, который можно использовать для определения фосфора в фосфатных удобрениях и промышленных растворах.

Примером потенциалобразующих катионных частиц являются заряженные хелаты [18, 19], комплексы металлов с нейтральными ионофорами [20—30] и нейтральными ПАВ [31, 32], протонированные амины, в том числе биологически активные [32, 33], и ионогенные ПАВ [32].

Разработан жидкостной ионоселективный электрод, генерирующий отклик на комплексный ион меди $\{Cu(ДМФен)_2^+\}$ (ДМФен — 2,9-диметил-1,10-фенантролин) и позволяющий селективно определять медь(I) в присутствии меди(II) [18, 19].Так как жидкие мембраны представляют собой экстракционные системы, то критерием при выборе аниона для катионного комплекса может служить его экстракционная способность. Из всех опробованных анионогенных соединений (ацетат, стеарат, тетрафенилборат, пикрат натрия, тетранитродиамминкобальтат аммония, эозин) максимальное извлечение комплекса $\{Cu(ДМФен)_2^+\}$ в наиболее широком интервале pH обеспечивает пикрат-ион, который и был выбран в качестве противоиона для электродно-активного соединения.

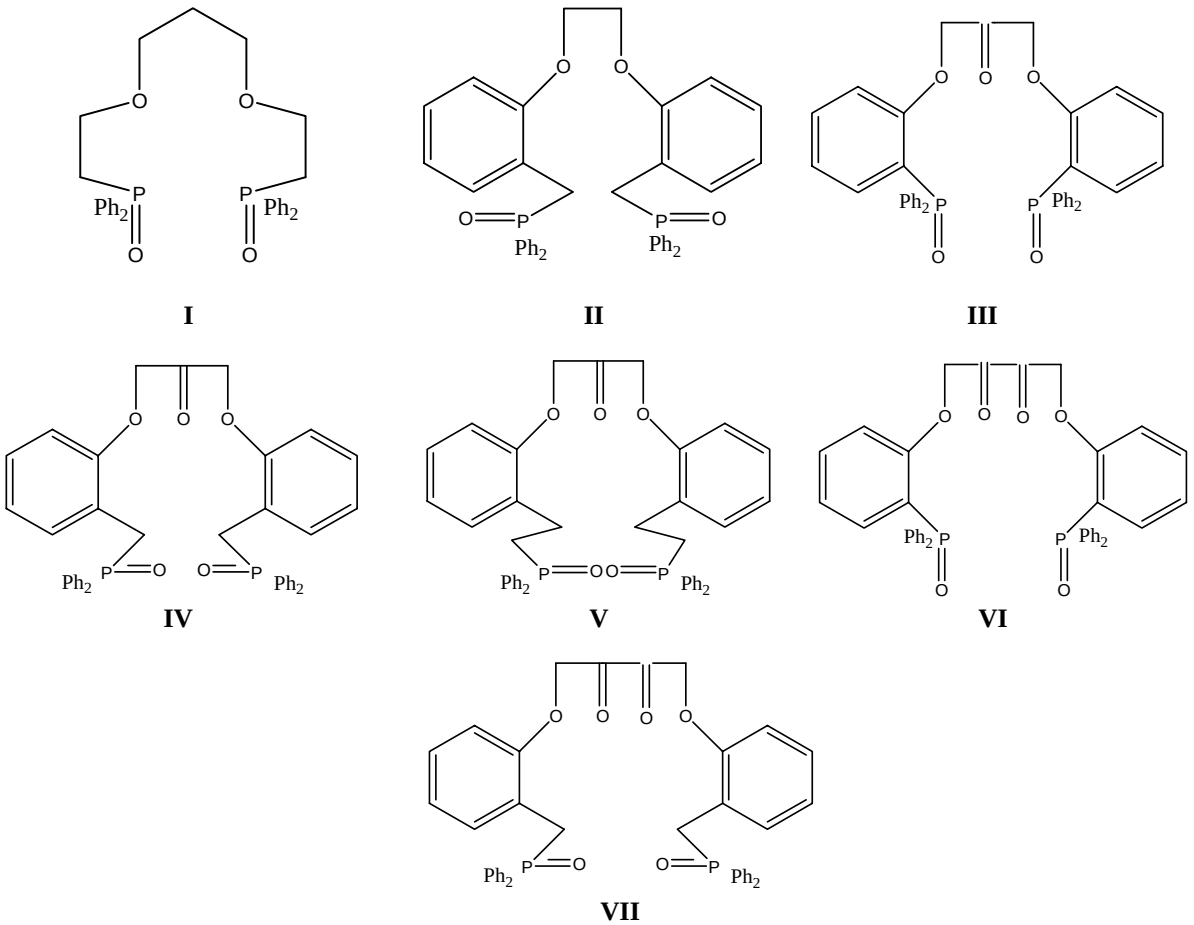
Для определения антибиотиков аминогликозидного ряда (гентамицина и канамицина) использовали жидкостные электроды с пластифицированными поливинилхлоридными мембранами, в которых электродно-активными веществами были ионные ассоциаты протонированных форм гентамицина и канамицина с индикатором кислотный хром черный или с тетрафенилборатом в качестве гидрофобных анионов [33, 34]. Эти электроды имеют катионную функцию с угловым коэффициентом 24—27 мВ/p*C*, что указывает на перенос двухзарядного катиона лекарственного вещества. Напротив, в работах [35, 36] показана возможность электрохимического определения антибиотиков β-лактамного ряда (ампициллин, оксациллин, пенициллин) в виде анионов. В

качестве электродно-активных компонентов мембран в этом случае использовали ассоциаты анионов лекарственных веществ с катионом тетрадециламмония. При этом угловой коэффициент электродной функции составил 58±2 мВ/p*C*, что свидетельствует о переносе однозарядного аниона.

Также как и в экстракции, модель Пирсона [жесткие и мягкие кислоты (основания)] успешно используется для предсказания и объяснения зависимости селективности электродов в ионометрии от природы катиона и донорного атома лиганда. Иногда достаточно заменить донорный атом кислорода на атом серы, чтобы превратить ионофор для «жестких» металлов в ионофор для «мягких» металлов. В частности, это имеет место в случае Ag-селективных электродов с мембранами на основе тетрадентатных макроциклических кислородсодержащих соединений. В ряде макроциклов четыре донорных атома кислорода последовательно заменяли на атомы серы. Электрод на основе исходного 4O-ионофора более селективен к иону лития, чем к иону серебра. Селективность электрода на основе 3O,S-ионофора меняется на обратную (Ag/Li) и остается такой для электродов со всеми последующими 2O,2S-, 1O,3S- и 4S-ионофорами [37].

Как известно, в качестве электродно-активных соединений для ионометрического определения катионов металлов широко используют нейтральные ионофоры. Исследование и использование ионоселективных электродов на основе би- и тридентатных фосфорилсодержащих нейтральных ионофоров на протяжении многих лет проводилось в РХТУ им. Д.И. Менделеева [22, 27, 29]. Структурные формулы некоторых фосфорилсодержащих нейтральных ионофоров, которые потребуются для дальнейшего обсуждения, приведены на рис. 1.

Специфика ионометрических мембран, основанных на нейтральных ионофорах, состоит в том, что по достижении некоторого количества заряженных комплексов определяемого катиона металла с ионофором такой комплекс выступает в роли переносчика гидрофобных противоионов. Мешающее влияние гидрофобных анионов на определение катионов металлов проявляется в снижении углового коэффициента нернстовской функции. Для подавления «анионного эффекта» в мембранную фазу вводят липофильную добавку — соли гидрофобных анионов и гидрофильных катионов. Наиболее часто для этих целей используют соли тетрафенилбората и его галогенопроизводных.



Ph=C_6H_5

Рис. 1. Структурные формулы некоторых нейтральных фосфорорганических соединений

На примере би- и тридентатных фосфорилсодержащих ионофоров было показано [25—30], что чувствительность и селективность электродов немонотонно зависят как от природы ионофора и липофильности добавки, так и от соотношения ионофор:липофильная добавка. Так, ионофоры с числом звеньев в полиэфирной цепи менее 4 проявляют большую селективность по отношению к ионам кальция, а при числе звеньев более 4 — к ионам бария. Установлено, что для всех исследованных систем селективность коррелирует с липофильностью добавки, и при использовании более липофильных соединений для изменения селективности требуется их меньшая концентрация.

Аналогичную картину наблюдали и при использовании для свинец-селективного электрода в качестве электродно-селективного материала эфиров дибензо-18-краун-6 и ди-*трет*-бутилдибензо-18-краун-6 [30]. Практически для всех изученных систем с увеличением количества липофильной добавки значения потенциометрического коэффициента селективности вначале увеличиваются, затем уменьшаются, проходят через минимум и опять возрастают. При этом чем выше липофильность добавки, тем при меньшей концентрации сказывается ее влияние на селективность.

Предполагается, что в объеме органической мембраны катион металла находится в виде ионного ассоциата $\{ML^{z+}A_z^-\}$, образованного положительно заряженным комплексом металла M^{z+} с нейтральным ионофором L (ML^{z+}) и анионом липофильной соли (A^-). В зависимости от электропроводности такой ассоциат в большей или меньшей степени диссоциирован — в мембранной фазе присутствуют катионный комплекс, анион и ионный ассоциат. Добавление липофильной соли приводит к сдвигу равновесия взаимодействия заряженного комплекса катиона металла с липофильным анионом. Важно, что влияние липофильного аниона тем больше, чем менее устойчив комплекс катиона с ионофором. Так или иначе, но при добавлении липофильной соли соотношение констант равновесия (констант экстракции) определяемого и мешающего ионов меняется. Следовательно, от соотношения ионофор:липофильная добавка зависит селективность и чувствительность ионоселективного электрода.

Предел обнаружения ионоселективного электрода определяется минимальной концентрацией анализируемого иона, которая создается в приграничном слое за счет растворимости электродно-активного компонента мембраны и/или распределения потенциалопределяющего иона. Для определения концентрации анализируемого иона с помощью ионоселективного электрода измеряют равновесное значение эдс электрохимической ячейки, т.е. предполагается, что при каждом измерении достигается химическое равновесие между мембраной электрода и исследуемым раствором. Характеристической особенностью мембран с нейтральными ионофорами является именно непостоянство концентрационного соотношения комплекс металла : свободный ионофор, т.е. соотношения электродно-активного соединения и свободного ионофора. В то же время естественно предположить, что для мембран с нейтральными ионофорами, как и для других типов мембран концентрация определяемого элемента в приграничном слое раствора в равновесном состоянии мембрана—раствор определяется константами устойчивости и распределения комплексов определяемого элемента. При этом вклад устойчивости и гидрофобных свойств комплекса может быть различным.

Сравнение экспериментально определенных пределов обнаружения и энергий переноса иона лития в присутствии фосфорилсодержащих ионофоров действительно подтверждает это предположение: предел обнаружения лития тем меньше, чем выше энергия переноса соответствующего комплекса [22]. Корреляция сохраняется, если энергию переноса заменить на константы устойчивости комплексов лития. В то же время, если сопоставить предел обнаружения с липофильностью, т.е. с константами распределения ионофоров между водной фазой и органической фазой мембраны, то оказывается, что все множество исследованных ионофоров можно подразделить на две группы (рис. 2).

Увеличение липофильности в ряду ионофоров **I**, **II**, **III** и **IV** (см. рис. 1) приводит к снижению предела обнаружения, а в случае ионофоров **V**, **VI** и **VII**, наоборот, увеличение липофильности сопровождается повышением предела обнаружения. Отсюда следует, что изменение предела обнаружения как за счет изменения гидрофобности ионофора, так и за счет устойчивости комплекса металла может взаимно компенсироваться. Повышение устойчивости комплекса при введении в молекулу ионофора электроноактивных фрагментов может превышать потерю энергии переноса за счет одновременного снижения гидрофобности молекулы ионофора и соответственно комплекса.

Важную информацию для обсуждения механизма электродной реакции, представляемой в виде процессов образования и распределения потенциалопределяющего иона, а также для изучения зависимости электродной селективности от времени контакта мембраны с анали-

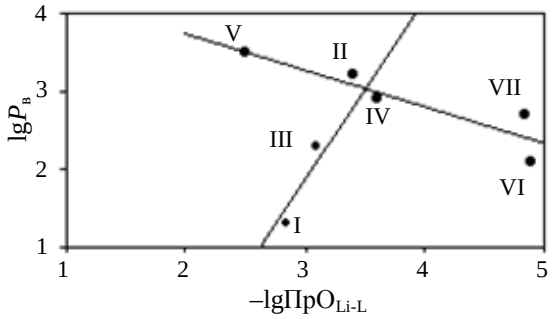


Рис. 2. Зависимость предела обнаружения (ПрО) литий-селективного электрода на основе фосфорилсодержащих ионофоров (I—VII) от константы распределения ионофоров $P_в$ в системе «водная фаза — о-нитрофенилоктиловый эфир» [22]

Ионофоры I—VII — см. рис. 1.

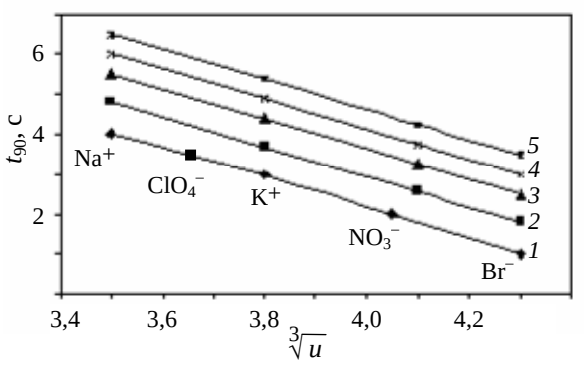


Рис. 3. Зависимость времени отклика ионоселективных электродов t_{90} от подвижности ионов *u*.

Электродно-активный компонент мембраны: *1* — ионообменный материал; *2*, *3*, *4*, *5* — краун-эфиры соответственно ДБ18К6, ДЦГ18К6, метилДБ18К6, бутилДБ18К6 [23]

зируемым раствором дает исследование динамических характеристик ионоселективных электродов. В работах [23, 24] было установлено, что электроды, селективные по отношению к ионам с высокой подвижностью в растворе, имеют меньшее время отклика по сравнению с электродами, селективными к ионам с низкой подвижностью. При этом динамические характеристики ионоселективных электродов не зависят от заряда, концентрации иона и природы ионообменника, используемого в качестве электродноактивного компонента мембраны. Аналогичная картина наблюдается и в случае краун-эфиров в качестве чувствительного слоя электрода (рис. 3). Данные факты указывают на то, что реакция комплексообразования не оказывает влияние на время релаксации и что время установления равновесного потенциала (t_{90}) обусловлено исключительно процессами диффузии.

Более сложная зависимость времени отклика наблюдается у электродов на основе фосфорорганических нейтральных переносчиков. В работе [23] было обнаружено, что времена откликов ионоселективных электродов на основе фосфорилсодержащих ионофоров значительно превышают t_{90} для систем с чисто диффузионным контролем. Можно предположить, что такая разница в кинетике связана главным образом с реакциями комплексообразования. На основании экспериментальных данных авторы [23] делают вывод, что динамика установления равновесного потенциала ионоселективных электродов из фосфорилсодержащих подандов, с одной стороны, контролируется процессами диффузии исследуемого катиона металла к реакционной поверхности, а с другой — испытывает «химическое сопротивление» реакции образования комплексного иона.

На примере электрода с фосфорилсодержащим подандом **VII** (см. рис. 1) в работе [23] была проведена оценка потенциометрической селективности к двум ионам одинакового заряда (K^+ и Li^+). Измерения проводились в динамическом режиме при одинаковых концентрациях мешающего и определяемого ионов (определяемым ионом является K^+ или Li^+, соответственно мешающий ион — Li^+ или K^+) (рис. 4).

Видно, что селективность Li-селективного электрода при увеличении времени контакта раствора с поверхностью мембраны возрастает, так как за одинаковое время контакта анализируемого раствора с мембраной потенциалы определяемого и мешающего ионов достигают различных значений: при времени контакта 4,5 с для K^+-селективного электрода потенциал достигает 90% от равновесного значения, а потенциал Li^+-селективного электрода достигает лишь 37% от равновесного значения. По мере увеличения времени контакта потенциал Li^+-селективного электрода приближается к своему равновесному значению и потенциометрическая селективность к ионам Li^+ возрастает. Если же рассматривать обратную систему, когда в качестве мешающего иона выступает ион Li^+, имеющий меньшую подвижность по сравнению с ионом K^+, то увеличение времени контакта приводит к снижению селективности относительно иона K^+. Подобная картина наблюдалась практически для всех сенсорных систем с исследованными в работах [23, 24] фосфорилсодержащими подандами. Таким образом, изменение электродной селективности связано с тем, что, с одной стороны, диффузионные процессы для ионов лития протекают гораздо медленнее, чем для ионов калия, а с другой — наличие двух ионов, способных к комплексообразованию с одним лигандом, обеспечивает протекание на границе раздела несмешивающихся растворов электролитов двух параллельных реакций, и скорость установления равновесного потенциала будет определяться скоростью наиболее быстрой из них.

В последнее время большой интерес вызывают сенсорные мембраны, в приготовлении которых реализуется принцип молекулярного импринтинга [38—43]. В качестве чувствительных элементов таких сенсоров используют молекулярно импринтированные полимеры, или полимеры с молекулярными отпечатками. Импринтированные полимеры получают сополимеризацией мономеров в присутствии импринтируемой молекулы, которая играет роль молекулярного шаблона (темплата). Последующее вымывание импринтированной молекулы приводит к образованию в полимере полостей, компле-

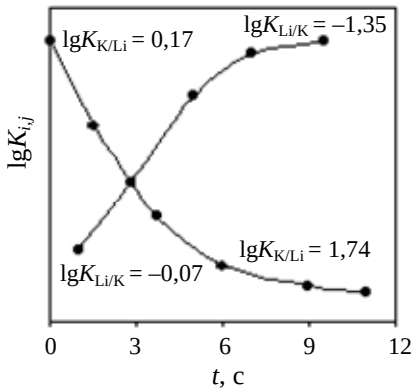


Рис. 4. Изменение потенциометрической селективности электрода на основе ионофора VII во времени к ионам Li^+ и K^+.

$C_{Li} = C_K = 10^{-2}$ М [23]

ментарных к ней по размеру, форме и составу функциональных групп импринтируемой молекулы. Такие полимеры интенсивно исследуются как экстрагенты для твердофазной экстракции органических соединений [41, 42] и для извлечения металлов [43].

К пониманию ключевой роли импринтинга в аналитической практике подводят следующие доводы. Существенная часть практики аналитической химии основана на использовании органических реагентов, и развитие ионометрии также проходит в направлении поиска все более эффективных ионофоров. В то же время большой объем экспериментальных данных и теоретических положений в экстракции — в области, близкой к ионометрии, показывает, что термодинамика экстракционных процессов определяется как химическим взаимодействием функциональных групп экстрагентов и экстрагируемых веществ, так и энергией водородных связей и множеством слабых взаимодействий физической природы. Последние описываются в терминах влияния растворителей, а в более общем контексте рассматриваются как влияние среды. Идея использования импринтированных полимеров фактически представляет собой попытку совместить в единое целое образование комплексов и влияние среды на термодинамику экстракционных процессов.

Для количественного определения окисленных и восстановленных форм никотинамидадениндинуклеотидов разработаны молекулярно селективные полевые транзисторы, в которых в качестве чувствительных элементов используются сополимеры акриламида и комплексов акриламидофенилборной кислоты с соответствующими нуклеотидами [38—40]. При вымывании нуклеотидов в полимере сохраняется полость, отвечающая поверхности импринтированного нуклеотида, что и обеспечивает селективность сенсоров. В структуру исследованных олигонуклеотидов входит *цис*-диольная группа, которая способна обратимо взаимодействовать с боронатной группой акриламидофенилборной кислоты с выделением протона (иона гидроксония). Изменение pH и есть в данном случае аналитическая функция.

В обсуждаемой работе использовался смешанный вариант импринтинга: взаимодействие олигонуклеотидов как с боронатной функциональной группой, так и с полимерной матрицей. Во всех изученных сенсорных системах максимальная селективность достигается в том случае, когда регистрируется отклик к темплату, импринтируемому в мембрану молекулярно селективных полевых транзисторов. Интересно, что такой же вывод получен в работе [42] по использованию акриламидных импринтированных полимеров в качестве экстрагентов различных органических соединений в методе твердофазной экстракции. В то же время обращает на себя внимание то, что чувствительность сенсоров на основе всех исследованных полимеров с молекулярными отпечатками приблизительно одинакова и никак не коррелирует с различием в селективности этих сенсоров. Поскольку чувствительность мембранных сенсоров определяется равновесной концентрацией аналита в приэлектродном водном слое или энергией распределения между мембранной и водной фазами, то можно сделать вывод, что основной вклад в энергию взаимодействия темплата с супрамолекулярной полостью полимера вносит энергия образования комплекса мономер-темплат. Эта энергия и определяет чувствительность сенсоров. Селективность же определяется сравнительно небольшими различиями в энергии взаимодействия темплата с поверхностью полимера.

«Родственную» связь между экстракцией и ионометрией можно поставить на более существенную основу, если исходить из предположения, что электрохимическая мембрана представляет собой композиционную систему [44, 45]. Ионочувствительные электрохимические мембраны относятся к так называемым толстым мембранам, т.е. в соприкасающихся водном исследуемом растворе и в мембранной фазе структурно можно выделить диффузные слои двойного электрического слоя и объемные фазы. Следовательно, можно раздельно говорить о свойствах заряженных частиц в диффузном слое и о свойствах нейтральных соединений, образуемых этими частицами в объемных фазах мембраны и водного раствора. Распределение заряженных частиц между слоями двойного электрического слоя приводит к возникновению потенциала и обеспечивает возможность ионометрии. Таким образом, в основе ионометрии лежит экстракция заряженных частиц. Параллельно идет процесс образования и распределения нейтральных ионных ассоциатов заряженных аналитов с противоионами между объемной фазой мембраны и водным раствором. Поэтому, в принципе, можно говорить о константах распределения между двумя диффузными слоями, о константах распределения заряженных потенциалобразующих частиц между диффузным слоем и соответствующей объемной фазой мембраны и о константах распределения нейтральных ионных ассоциатов между объемными фазами. В таком случае процессы распределения соединений, реализующиеся в ионочувствительной мембране, можно рассматривать как общие, характерные для двухфазных систем, в которых осуществляются процессы образования и распределения соединений, прежде всего для экстракции.

В сенсорах на основе нейтральных ионофоров в объемной мембранной фазе реализуется набор реакций заряженных комплексов определяемого и мешающего ионов, конкурирующих за анион липофильного реагента. Константы этих реакций и определяют селективность сенсора. Чувствительность сенсоров определяется процессами распределения нейтральных органических ионных ассоциатов или ионного ассоциата, образованного положительно заряженным комплексом металла с ионофором и анионом липофильного соединения. Такой подход хорошо объясняет ряд экспериментально наблюдаемых фактов, например, зависимость чувствительности ионоселективных электродов к органическим соединениям от произведения растворимости ионных ассоциатов, зависимость чувствительности и селективности не только от констант устойчивости, но и от ли-

пофильности и соотношения концентраций ионофора и липофильной добавки, а также сильная зависимость свойств сенсоров от диэлектрической проницаемости мембранной фазы.

Обсуждение явлений на границе раздела двух несмешивающихся растворов электролитов с учетом наряду с электрохимическими реакциями процессов распределения заряженных и нейтральных частиц и использование результатов исследований, накопленных в области экстракции как методе разделения, представляется полезным, так как позволяет объяснять и предсказывать аналитические параметры потенциометрии, реализуемой при измерении с помощью ионоселективных электродов и полевых транзисторов.

* * *

Авторы выражают благодарность профессору О.М. Петрухину за ценные советы при работе над материалом и конструктивное обсуждение содержания данного обзора.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Бычков А.С., Петрухин О.М., Заринский В.А., Золотов Ю.А.* Ж. аналит. химии, 1975, т. 30, с. 2213.
2. *Бычков А.С., Петрухин О.М., Заринский В.А., Золотов Ю.А., Бахтинова Л.В., Шанина Г.Г.* Там же, 1976, т. 31, с. 2114.
3. *Шавня Ю.В., Бычков А.С., Петрухин О.М., Заринский В.А., Бахтинова Л.В., Золотов Ю.А.* Там же, 1978, т. 33, с. 1531.
4. *Бычков А.С., Шавня Ю.В.* В кн.: Теория и практика экстракционных методов. М.: Наука, 1985, с.239.
5. *Морф В.* Принципы работы ионоселективных электродов и мембранный транспорт. М.: Мир, 1985, 280 с.
6. *Семенова И.Н., Жуков А.Ф., Петрухин О.М.* Ж. аналит. химии, 1986, т. 41, с. 463.
7. *Янкаускас В.П., Авдеева Э.Н., Казлаускас Р.М., Петрухин О.М.* Там же, 1983, т. 38, с. 636.
8. *Вичкачкайте В.И., Абрутис А.А., Казлаускас Р.М., Петрухин О.М.* Там же, 1987, т. 42, с. 2209.
9. *Карейва А.А., Казлаускас Р.М., Петрухин О.М., Тауткус С.А.* Там же, 1988, т. 43, с. 76.
10. *Бычков А.С.* Автореф. … канд. хим. наук. М.: ГЕОХИ АН СССР, 1978.
11. *Шавня Ю.В.* Автореф. … канд. хим. наук. М.: МХТИ, 1982.
12. *Irving Z., Damodaran A.D.* Anal. chim. acta, 1971, v. 53, p. 267.
13. *Antonisse M.M.G., Reinhoudt D.N.* Electroanalysis, 1999, v. 11, p. 1035.
14. *Егоров В.В., Рахманько Е.М., Гулевич А.Л., Ломако С.В., Ратько А.А.* Коорд. химия, 2002, т. 28, с.754.
15. *Заринский В.А., Шпигун Л.К., Шкинев В.М., Спиваков Б.Я., Золотов Ю.А.* Ж. аналит. химии, 1980, т.35. № 11, с. 2143.
16. *Заринский В.А., Шпигун Л.К., Шкинев В.М., Спиваков Б.Я., Трепалина В.М., Золотов Ю.А.* Там же, 1980, т.35, № 11, с. 2137.
17. *Колычева Н.В., Шкинев В.М.* Internat. Congr. on Analytical Sciences. Moscow, Russia, Book of Abstracts, 2006, p. 631
18. *Холмовой Ю.П., Петрухин О.М., Руб Л.М.* Зав. лаб., 1983, т. 49, № 6, с. 1.
19. *Петрухин О.М., Холмовой Ю.П.* Ж. аналит. химии, 1983, т. 38, с. 1992.
20. *Petrukhin O.M., Avdeeva E.N., Zhukov A.F., Polosuchina I.B., Krylova S.A., Rogatinskaya S.L., Bodrin G.V., Nesterova N.P., Polikarpov Yu.M., Kabachnik M.I.* Analyst, 1991, v. 116, p. 715.
21. *Демченко Е.А., Петрухин О.М., Жуков А.Ф., Нестерова Н.П., Кабачник М.И.* Ж. аналит. химии, 1992, т. 47, № 4, с. 705.
22. *Петрухин О.М., Шипуло Е.В., Крылова С.А., Рогатинская С.Л., Жуков А.Ф., Вильке Ш., Мюллер Х., Цветков Е.Н., Баулин В.Е., Сюндюкова В.Х., Бондаренко Н.А.* Ж. аналит. химии, 1994, т. 49, с. 1299.
23. *Петрухин О.М., Евсевлеева Л.Г., Урусов Ю.И., Боржицкий Ю.А., Цветков Е.Н., Баулин В.Е., Сюндюкова В.Х., Бондаренко Н.А.* Там же, 1995, т. 50, с. 60.
24. *Евсевлеева Л. Г.* Автореф …канд. хим. наук. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 1993.
25. *Petrukhin O.M., Kharitonov A.B., Urusov Yu.I., Shipulo E.V., Kruchinina N.E., Baulin V.E.* Anal. chim. acta, 1997, v. 353, p. 11.
26. *Petrukhin O.M., Kharitonov A.B., Frakiisky E.V., Urusov Yu.I., Baulin V.E.* Ibid., 1999, v. 385, p. 125.
27. *Kharitonov A.B., Petrukhin O.M., Frakiisky E.V., Urusov Yu.I., Zhukov A.F., Baulin V.E.* Electroanalysis, 1999, v. 11, p. 10.
28. *Petrukhin O.M., Kharitonov A.B., Frakiisky E.V., Urusov Yu.I., Zhukov A.F., Shipway A.N., Baulin V.E.* Sensors and Actuators B, 2001, p. 653.
29. *Петрухин О.М., Кураченкова С.Н., Сонина Е.А., Шипуло Е.В., Баулин В.Е.* Ж. аналит. химии, 2002, т. 57, с. 313.
30. *Petrukhin O.M., Shipulo E.V., Kurachenkova S.N., Yakshin V.V.* Chemical Sensors, 2004, v. 20, Supplement B, p. 738.
31. *Михалева Н.М., Кулапина Е.Г., Михалева О.В.* Intern. Congr. on Analytical Sciences. Moscow, Russia, Book of Abstracts, 2006, p. 632.
32. *Михалева Н.М., Кулапина Е.Г.* Ibid., 2006, p. 631
33. *Кулапина Е.Г., Барагузина В.В., Кулапина О.И.* Ж. аналит. химии, 2005, т. 60, с. 592—597.
34. *Кулапина О.И., Киричук В.Ф., Зайцева И.А., Кулапина Е.Г.* Тез. докл. VI Всеросс. конф. по электрохимическим методам анализа с междунар участием ЭМА-2004. 23—27 мая 2004. с. 36.
35. *Кулапина Е.Г., Барагузина В.В., Кулапина О.И., Чернов Д.В.* Электрохимия, 2005, т. 41, с.981—986.
36. *Кулапина О.И., Барагузина В.В., Кулапина Е.Г.* International Congress on Analytical Sciences. Moscow, Russia, Book of Abstracts, 2006, p. 633.
37. *Fakhary A.R., Ganjali M.R., Shamsipur M.* Analyt. Chem., 1997, v.69, p. 3693.
38. *Райтман О.А., Арсланов В.В., Погорелова С.П., Харитонов А.Б.* Докл. АН. Сер. физико-химическая, 2003, т. 392, № 4, с. 494.
39. *Kharitonov A.B., Pogorelova S.P., Bourenko T., Ratman O.A., Zayats M., Willner I.* 2nd Intern. workshop on molecular imprinting, La Grand Motte, France, September 14-16, 2002, p. 42.
40. *Петрухин О.М., Погорелова С.П., Харитонов А.Б., Шипуло Е.В.* Ж. аналит. хим., 2007, т. 62, № 9, с. 991.
41. *Дмитриенко С.Г., Ирха В.В., Дуйсебаева Т.Б., Михайлик Ю.В., Золотов Ю.А.* Там же, 2004, т. 59, с. 902.
42. *Дмитриенко С.Г., Ирха В.В., Кузнецов А.Ю., Золотов Ю.А.* Там же, 2006, т. 61, с. 18.
43. *Sellergrin B., Lanza F.* In: Molecularly imprinted polymers. Ed. Sellergren. Amsterdam: Elsevier, 2001. p. 355.
44. *Дунаева А.А., Шипуло Е.В., Владимирова Е.В., Петрухин О.М.* Intern. Congr. on Analytical Sciences, Moscow, Russia, Book of Abstracts, 2006, p. 631.
45. *Владимирова Е.В., Дунаева А.А., Шипуло Е.В., Петрухин О.М.* Int. Scientific Conf. «Chemistry, Chemical Engineering and Biotechnology». Tomsk, Russia, Proceedings, 2006, p.219.