

**РЕЗКОЕ УЛУЧШЕНИЕ НИЖНЕГО ПРЕДЕЛА
ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ ИОНОСЕЛЕКТИВНЫХ
ЭЛЕКТРОДОВ ПУТЁМ ОПТИМИЗИРОВАННОЙ
ГАЛЬВАНОСТАТИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ***

Введение. Ионоселективные электроды (ИСЭ) разнообразных типов и конструкций нашли широкое применение в многочисленных отраслях науки и техники, в клиническом анализе. В теоретическом описании принципов функционирования ИСЭ длительное время преобладали представления об определяющей роли межфазного равновесия в формировании электродной функции [1, 2]. Действительно, многие интересные эффекты, например, резкое улучшение селективности электродов на основе заряженных ионофоров путём внесения ионных добавок противоположного знака [3–5], можно легко объяснить, ограничиваясь рассмотрением только межфазных скачков потенциала [5–7]. Фундаментальные работы, в которых учитывались не только межфазные равновесия, но также потоки ионов в мембранах ИСЭ, прежде всего работы М. М. Шульца и О. К. Стефановой [8–12], оказались, по сути дела, вне поля зрения исследователей.

Результаты исследований последнего десятилетия дали повод к тщательному теоретическому и экспериментальному пересмотру сложившейся концепции принципов действия ИСЭ и возможностей их практического применения. В частности, оказалось, что именно потоки ионов сквозь мембрану ИСЭ обуславливают потерю электродной функции в разбавленных растворах. Локальное увеличение концентрации основного иона вблизи границы мембрана–раствор, вызванное потоком основного иона сквозь мембрану из внутреннего раствора во внешний, оказалось главной причиной потери чувствительности ИСЭ в растворах с концентрацией ниже 10^{-5} – 10^{-6} М [13–16]. Движущей силой этого потока служит сильное различие между активностью иона в сравнительно крепком (1 мМ и выше) внутреннем растворе, и в разбавленном образце. Трансмембранные потоки были экспериментально зафиксированы при помощи сканирующей электрохимической микроскопии [17].

Первый из подходов к принципиальному улучшению нижнего предела функционирования ИСЭ путём трансформации трансмембранных потоков был описан и использован в работе [13]. Было предложено заполнять электрод раствором, буферным по отношению к определяемому иону, причём с очень низкой активностью этого иона. При этом в буферном растворе одновременно поддерживается высокая концентрация мешающего иона и таким образом реализуется его избыток по сравнению с основным ионом вблизи внутренней границы мембраны. В результате частичного ионообменного замещения основного иона мешающим в мембране вблизи внутренней границы вдоль толщины мембраны возникает градиент концентрации основного иона. Вызванный этим градиентом поток основного иона направлен от внешнего раствора внутрь ИСЭ

* Исследования проводились при финансовой поддержке по грантам НШ-5557.2006.3 и НШ-165.2008.3 программы поддержки ведущих научных школ России, грантам Johan Gadolin Foundation (Финляндия), Center of International Mobility (Финляндия) и ТЕКЕС-MATERA (Финляндия).

© М. А. Пешкова, Т. Сокальски, К. Н. Михельсон, А. Левенстам, 2010

и в идеальном случае компенсирует нежелательный перенос ионов в противоположном направлении. В работе [13] было показано, что такая компенсация позволяет сдвинуть нижний предел действия ИСЭ вместо обычных 10^{-5} – 10^{-6} М до 10^{-10} М и даже ниже. В случае ионов, для которых не существует подходящей буферной системы, было предложено использовать ионообменные смолы для внутреннего заполнения электродов [18, 19].

Принципиальным недостатком описанного подхода является то, что адекватная компенсация трансмембранного переноса ионов возможна лишь для одного, строго определённого состава внешнего раствора. Дальнейшее его разбавление приводит к обеднению примембранного слоя внешнего раствора по измеряемым ионам, что вызывает супер-нернстовский отклик электрода.

Другие подходы к расширению пределов обнаружения ИСЭ подразумевают оптимизацию состава мембраны и ее геометрии. Трансмембранный поток может быть уменьшен за счёт снижения его движущей силы – градиента концентрации основного иона путём увеличения толщины мембраны [20, 21]. Поток может быть уменьшен также путём снижения коэффициентов диффузии ионов в мембране. Для этого используют мембраны с высоким содержанием полимера [22], а также специфические ионофоры, способные ковалентно связываться с полимерной матрицей [23]. Эти методы, хотя и решают отчасти задачу расширения области электродной функции, но сопровождаются значительным повышением сопротивления мембран. Кроме того, часто возрастает время отклика таких электродов.

Вместо уменьшения трансмембранного потока ионов можно уменьшить его последствия за счёт повышения эффективности транспорта ионов во внешнем растворе при помощи вращающегося дискового электрода [24], но такой метод сравнительно сложен технически.

Казалось бы, отказ от внутреннего раствора (использование ИСЭ с твёрдым контактом) позволит элиминировать трансмембранный поток и обеспечить резкое улучшение нижнего предела функционирования электродов. Однако эффект оказался незначительным [25–28]. Дело в том, что область твёрдого контакта, особенно при использовании промежуточной фазы со смешанной электронно-ионной проводимостью, также является источником основного иона, загрязняющего образец, хотя и в меньшей степени, чем традиционная система с жидким внутренним заполнением.

Альтернативный, более непосредственный, способ воздействия на трансмембранный перенос ионов заключается в пропускании сквозь мембрану тока небольшой плотности. Воздействуя на систему подходящим током, можно элиминировать нежелательный поток ионов из внутреннего раствора в образец.

Данный подход был впервые предложен в [29] и с тех пор активно разрабатывается несколькими исследовательскими группами [30–33]. Но несмотря на то, что этот «электрохимический» метод представляется более гибким и удобным в применении, чем оптимизация состава внутреннего раствора или мембраны, он не свободен от схожих недостатков. Дело в том, что суммарный поток ионов сквозь мембрану отсутствует (и, следовательно, нижний предел обнаружения ИСЭ минимален) только при условии, что градиент концентрации определённой величины скомпенсирован электрическим полем, вызванным током определённой плотности. Именно поэтому полученные в работах [29–33] положительные результаты относятся лишь к очень узкому диапазону концентраций. В случае если применяемый ток слишком велик для данной концентрации, на калибровочной кривой появляется супер-нернстовский участок, подобно тому, как в ситуации для ИСЭ с буферным внутренним раствором.

Недавно нами было показано, что электрохимический подход к элиминированию трансмембранных потоков может быть кардинальным образом усовершенствован [34]. Принципиальная новизна предложенной концепции заключается в том, что вместо единой плотности тока для всего концентрационного диапазона предлагается оптимизировать величину тока для каждой концентрации раствора.

Необходимо признать, что такой подход приводит к возникновению двух существенных проблем. Если оптимальная плотность тока является функцией концентрации ионов в образце, то для реального образца помимо концентрации анализируемого раствора, неизвестен также и оптимальный ток, т. е. вместо одной неизвестной получаем две. С другой стороны, неочевидно, сводится ли воздействие током к элиминированию трансмембранного потока или смещается также собственно электрохимическое равновесие на границе мембраны с раствором. Этот вопрос особенно важен, если «оптимальный» ток оказывается достаточно большим.

Поставленные в данной работе вопросы рассмотрены на примере кальций- и кадмий-селективных ИСЭ на основе нейтральных ионофоров ЕТН 1001 и ЕТН 5435, соответственно. Поведение кальциевого ИСЭ на основе ЕТН 1001 в условиях нулевого тока хорошо изучено. Этот электрод характеризуется очень высокой селективностью, стабильностью и воспроизводимостью потенциалов, поэтому именно он был выбран в качестве объекта для разработки и изучения нового метода. Высокая токсичность солей кадмия даже при малых концентрациях объясняет выбор кадмий-селективного ИСЭ для оценки аналитических возможностей разработанного подхода.

В настоящей работе продемонстрирована возможность получения линейного нернстовского отклика в широком ($0,1-10^{-10}$ М) диапазоне концентраций с помощью оптимизированной гальваностатической поляризации ИСЭ. Кроме того, предложен алгоритм аналитического определения концентрации сильно разбавленного образца при помощи разработанного метода.

Экспериментальная часть. Кальций-селективный нейтральный ионофор диэтил-*N,N'*-[(4*R*,5*R*)-4,5-диметил-1,8-диоксо-3,6-диоксаоктометилен]бис(12-метиламинододеканоат) (ЕТН 1001), кадмий-селективный нейтральный ионофор *N,N,N',N'*-тетрадодецил-3,6-диоксаоктандитиоамид (ЕТН 5435), тетра(*n*-хлорфенил)борат калия (КСІТРВ), тетра(*n*-хлорфенил)борат тетрадодециламмония (ЕТН 500), пластификатор *орто*-нитрофенилоктиловый эфир (*о*-НФОЭ), поливинилхлорид высокой молекулярной массы (ПВХ), а также тетрагидрофуран (ТГФ) были производства Fluka (Швейцария), марки Selectophore Grade. Циклогексанон (ЦГ) марки Extra pure был также производства Fluka. Для приготовления водных растворов использовали $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и KCl марки Analytical grade, производства J. T. Baker, Baker Analyzed (Голландия) или Merck KGaA (Германия). Все водные растворы готовились на деионизованной воде с удельным сопротивлением 18,2 МОм·см (ELGA Purelab Ultrawater).

Мембранные коктейли были приготовлены растворением необходимых количеств ПВХ и *о*-НФОЭ (в массовом соотношении 1:2) в ТГФ. После этого добавлялись соответствующий ионофор (кальциевый или кадмиевый, 23 мМ или 15 мМ, соответственно), КСІТРВ (16 мМ или 5 мМ, соответственно) и ЕТН 500 (17 мМ или 10 мМ, соответственно) в виде аликвот более концентрированных растворов в ЦГ. Такой способ приготовления позволил избежать взятия очень маленьких навесок и обеспечить высокую точность задания составов мембран.

После тщательного перемешивания полученные мембранные коктейли помещали в чашку Петри диаметром 30 мм, накрывали фильтровальной бумагой для замедления испарения ТГФ и оставляли в вытяжном шкафу. Через 1–2 дня из полученных гладких

однородных мембран толщиной $\sim 0,4$ мм вырезали диски диаметром 8 мм и наклеивали на предварительно подготовленные цилиндрические корпуса из ПВХ. В качестве клея использовался раствор ПВХ в ЦГ (13 масс. %). Полученные электроды заполняли 0,01М раствором хлорида соответствующего катиона и в течение нескольких суток кондиционировали в 0,01М растворе этой же соли. Затем, после проверки работоспособности электродов в сравнительно крепких растворах ($0,1-10^{-5}$ М) соответствующих хлоридов, внутренний и внешний растворы замещали на 10^{-4} М раствор CaCl_2 либо CdCl_2 , содержащий 0,001 М KCl в качестве фонового электролита.

Разбавленные растворы CaCl_2 и CdCl_2 готовились непосредственно в ходе калибровки последовательным разбавлением исходного 10^{-4} М раствора деионизированной водой. Разбавления проводились с помощью автоматической системы разбавления Metrohm 700 Dosino под контролем Metrohm 711 Liquino (Metrohm Schweiz AG, Швейцария). Концентрация искусственно приготовленных разбавленных образцов определялась при помощи масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) на установке Elan 6100 DRC plus, PerkinElmer, США. Потенциометрические измерения при нулевом токе проводились на многоканальной установке Lawson EMF-16 (Lawson Labs Inc., США), хронопотенциометрические кривые записывались при помощи прибора Autolab 30 Potentiostat Galvanostat (Eco Chemie, Нидерланды), с разрешением 0,2 с.

Внутренним электродом для всех ИСЭ была электролитически хлорированная серебряная проволока, внешним электродом сравнения служил Ag/AgCl электрод в 3,5 М растворе KCl . Вспомогательным электродом при хронопотенциометрических измерениях служил стеклоуглеродный стержень.

Хронопотенциометрические калибровки проводили, начиная с 10^{-4} М раствора соответствующего электролита, фоновый электролит (0,001М KCl) добавляли в виде аликвоты 1М раствора KCl . Объём ячейки для хронопотенциометрических измерений составлял 30 мл. Эксперименты проводились при комнатной температуре 23 ± 1 °С.

Результаты и обсуждение. Перед хронопотенциометрическими измерениями была проведена обычная калибровка электродов обоих типов в сравнительно концентрированных растворах ($0,1-10^{-6}$ М) для выявления кальциевой/кадмиевой функции. Убедившись в наличии нернстовского отклика в обычном, бестоковом режиме, изучали поведение этих ИСЭ в разбавленных растворах в условиях гальваностатической поляризации. Все растворы, использовавшиеся в хронопотенциометрических измерениях,

содержали фоновый электролит – KCl , концентрация которого (0,001 М) была, соответственно, на несколько порядков выше концентрации основного электролита.

Первые 60 с фиксировали ЭДС ячейки в условиях нулевого тока, затем сквозь ячейку пропускали катодный ток постоянной плотности, также в течение 60 с, после чего ток выключали и записывали ЭДС в течение следующих 60 с.

Хронопотенциометрическая кривая, соответствующая выбранной нами постановке эксперимента, представлена на рис. 1. Она может быть разделена на пять участков. Начальный горизонтальный участок (от $t = 0$ до точки 1), записанный при

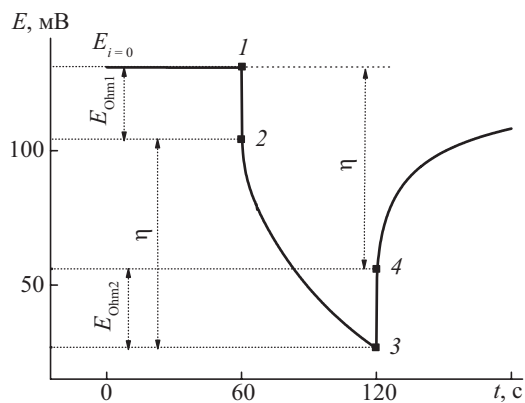


Рис. 1. Типичный вид хронопотенциометрической кривой

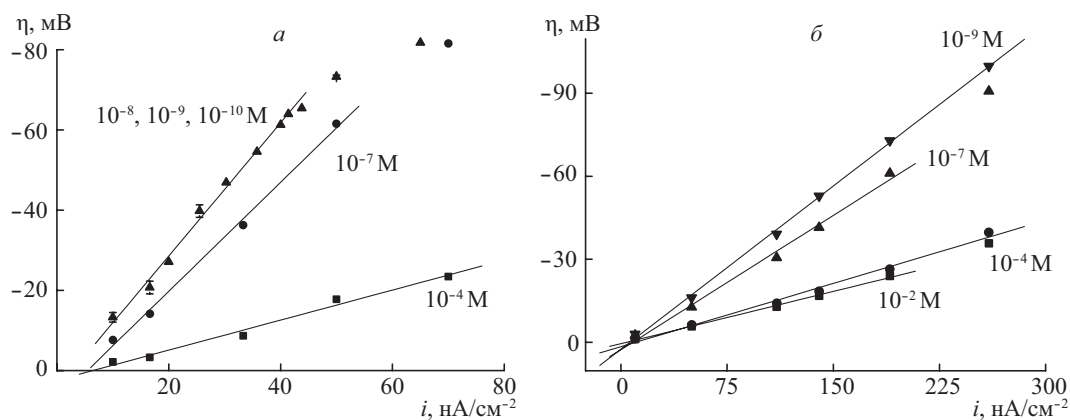


Рис. 2. Зависимость поляризации η от плотности тока i для кальций- (а) и кадмий- (б) селективных ИСЭ в растворах соответствующих хлоридов

нулевом токе, соответствует обычному потенциометрическому сигналу $E_{i=0}$. Участок 1–2 соответствует E_{Ohm1} – омическому падению напряжения в момент включения тока. Собственно поляризация η соответствует участку 2–3. Далее следует омический скачок E_{Ohm2} в обратном направлении (участок 3–4). Последний участок (правее точки 4) отвечает релаксации потенциала при нулевом токе.

Вид представленной кривой типичен для всех проводившихся нами хронопотенциометрических измерений. Отметим, что абсолютные значения омических скачков в моменты включения и выключения тока совпадают, как того и следовало ожидать для одной и той же ячейки при одинаковой плотности тока. Благодаря наличию фонового электролита, они совпадают в пределах экспериментальной ошибки также и для всех концентраций раствора при одной и той же плотности тока.

При построении калибровочных зависимостей в качестве аналитического сигнала выбирали значение потенциала, зарегистрированное через 0,2 с после выключения тока, то есть в начале процесса релаксации (точка 4). Выбор точки через 0,2 с после выключения тока соответствует разрешению прибора по времени, заданному при программировании эксперимента. В момент времени, соответствующий точке 4, трансмембранные потоки модифицированы в результате поляризации, но электрический ток в системе более не протекает, что отличает данный подход от применявшихся ранее [29–33]. Потенциал в точке 4 отличается от такового при нулевом токе на величину поляризации η .

Применение тока оптимальной плотности в ячейке, содержащей разбавленный раствор, подразумевает смещение ЭДС в ходе поляризации от значения при нулевом токе $E_{i=0}$ (точка 1) к значению $E_{i=0} + \eta$ (в точке 4), причём $E_{i=0} + \eta$ в этом случае должна принадлежать линейной нернстовской зависимости.

Для выявления закономерностей, позволяющих находить оптимальную плотность тока, необходимо было изучить зависимость поляризации от плотности поляризующего тока. Для этого ток различной плотности пропускали через ячейку с раствором постоянной концентрации. Результаты, полученные для растворов нескольких концентраций, приведены на рис. 2. Для всех наборов точек коэффициент корреляции r лежит в пределах 0,993 до 0,999.

Как видно на рисунке, зависимость поляризации от плотности тока линейна (при умеренных плотностях тока) для всех концентраций растворов. Отклонения от

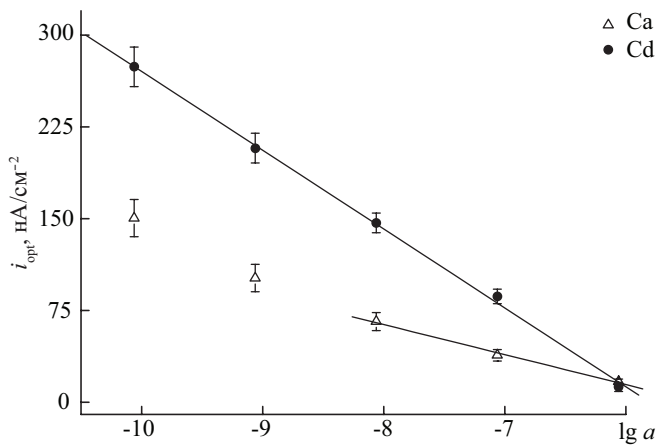


Рис. 3. Зависимость оптимального тока от концентрации раствора для Ca- и Cd-ИСЭ

линейности наблюдаются в области сравнительно высоких плотностей токов: $-50 \div -60$ нА/см² для кальциевых ИСЭ и $-200 \div -250$ нА/см² для кадмиевых ИСЭ.

При высоких концентрациях раствора (0,01 и 10^{-4} М), где фактически элиминирован вклад от поляризации раствора, зависимость поляризации от плотности тока не вырождается в горизонтальную линию, то есть вклад поляризации мембраны в общий измеряемый эффект заметен. Этот вклад не зависит от состава раствора.

С другой стороны, оказалось, что при концентрациях ниже, чем 10^{-7} М, зависимости поляризации от плотности тока для разных растворов практически совпадают. Таким образом, вклад поляризации раствора, резко возросший по сравнению с растворами концентрацией $0,01-10^{-4}$ М, достигает предельного значения при концентрациях, близких к пределу обнаружения, и перестаёт изменяться. Это обстоятельство, кажущееся парадоксальным, обусловлено следующим. В сильно разбавленных растворах концентрация ионов вблизи мембраны определяется не их объёмной концентрацией, а трансмембранным потоком. Она соответствует нижнему пределу обнаружения электрода и одинакова для всех растворов с объёмными концентрациями ниже этого предела.

Линейный характер зависимостей позволяет оценить в среднем вклад поляризации мембраны для кальциевых ИСЭ как 15 %, для кадмиевых – как 50 % от общей величины поляризации (для всех значений плотности тока и всех концентраций ниже 10^{-7} М).

Наличие линейности указывает на формальное подчинение системы закону Ома:

$$\eta = \alpha i, \quad (1)$$

где α – коэффициент пропорциональности, i – плотность тока. Весьма существенно, что величина α в случае высоких разбавлений не является функцией состава раствора.

Другая важная закономерность следует из данных, приведенных на рис. 3, и состоит в линейной зависимости оптимальной плотности тока от логарифма концентрации (активности) определяемого иона:

$$i_{\text{opt}} = \beta(\lg a - \lg a_{\text{DL}}), \quad (2)$$

где i_{opt} – плотность тока, оптимальная для a – данной активности определяемого иона, а a_{DL} – активность, соответствующая нижнему пределу функционирования электрода,

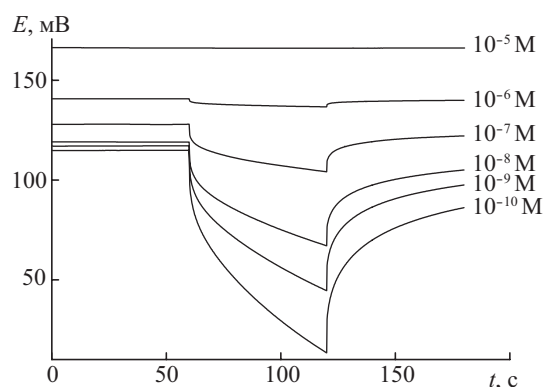


Рис. 4. Хронопотенциометрические кривые, полученные в растворах CdCl_2 различных концентраций при оптимизированных для каждой концентрации значениях плотности тока

когда нернстовская функция выполняется без поляризации, β – коэффициент пропорциональности.

Эмпирические линейные соотношения (1) и (2) позволяют разработать как алгоритм поиска оптимальной плотности тока для получения нернстовской калибровочной зависимости, так и процедуру анализа неизвестного образца с помощью поляризованного ИСЭ.

Рассмотрим зависимость S – углового коэффициента калибровочной прямой в точке, где активность определяемого иона равна a , от плотности тока. Из определения углового коэффициента следует:

$$S = \frac{E_a - E_{a_{DL}}}{\lg a - \lg a_{DL}}.$$

Величины a_{DL} и $E_{a_{DL}}$ отвечают нижнему пределу функционирования ИСЭ в обычном режиме (без поляризации), т. е. точке пересечения нернстовской калибровочной прямой с горизонтальной линией в области отсутствия электродного отклика. Величина E_a измеряется в сильно разбавленном растворе с объёмной активностью a в условиях поляризации током плотности i . Таким образом, $E_a - E_{a_{DL}} = \eta$ и, в соответствии с (1), $S \sim i$. Поляризуя электрод, помещённый в раствор с концентрацией ниже предела обнаружения, током произвольной плотности i , находим угловой коэффициент S , соответствующий данному току. Плотность тока, обеспечивающая нернстовское значение углового коэффициента S_N , может быть получена из простого соотношения

$$i_{opt} = iS_N/S.$$

Зная плотность тока, оптимальную для данного раствора, можно найти таковые для остальных растворов, пользуясь соотношением (2).

В результате калибровок при нулевом токе в сравнительно крепких растворах (10^{-1} – 10^{-6} М) было обнаружено, что поведение ИСЭ начинает отклоняться от теоретического при концентрациях ниже, чем 10^{-5} М. Поэтому именно эта концентрация в рамках данной работы понимается как предел выполнения нернстовской функции ИСЭ.

Хронопотенциометрические кривые, полученные с Cd-ИСЭ в растворах CdCl_2 различной концентрации при оптимизированных для каждой концентрации значениях плотности тока, приведены на рис. 4. Хорошо видно, что начальные (бестоковые) участки кривых, полученные в растворах с концентрациями 10^{-10} – 10^{-7} М, т. е. ниже предела

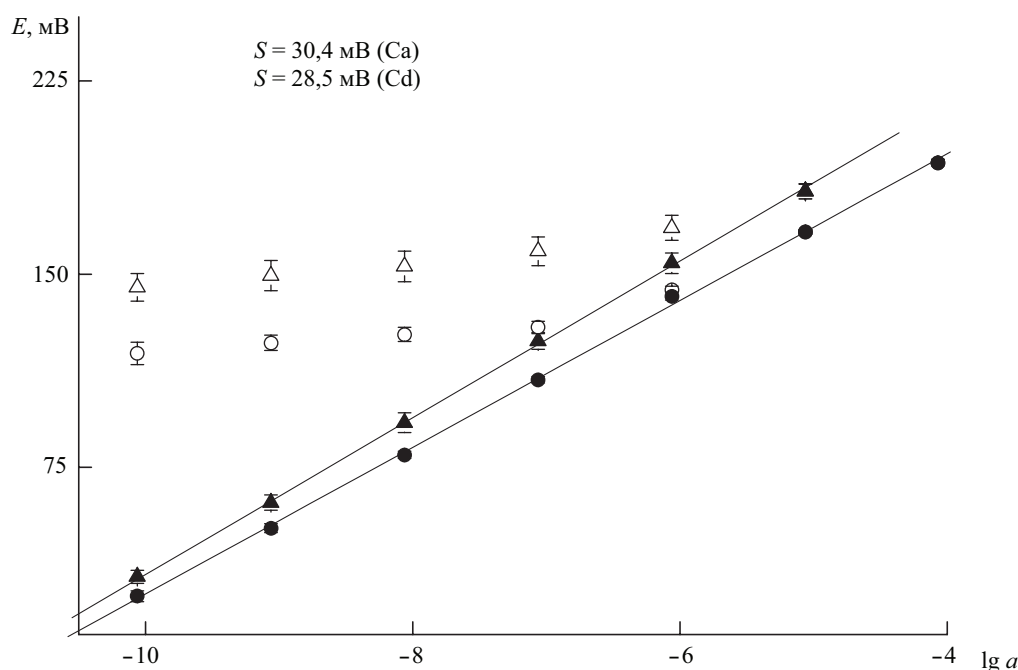


Рис. 5. Калибровочные зависимости для Ca- и Cd-селективных ИСЭ:
 незаполненные символы – условия нулевого тока; заполненные символы – поляризованные электроды; S – угловой коэффициент линейной зависимости

функционирования, практически совпадают. Кривые, полученные для Ca-ИСЭ, выглядят аналогично.

На рис. 5 представлены калибровочные зависимости для обоих типов электродов. Незаполненные символы соответствуют калибровкам, для которых в качестве аналитического сигнала были взяты значения в точке 1 (см. рис. 1) хронопотенциометрической кривой, то есть они представляют собой калибровки при нулевом токе. Стабильность этих потенциалов во времени свидетельствует о стационарности концентрационных профилей частиц в системе и, соответственно, стационарности трансмембранных потоков, которые при таких условиях полностью определяют отклик электрода. Другой набор точек (см. рис. 5), обозначенный заполненными символами соответствует значениям потенциала, зарегистрированным сразу после положительного омического скачка на хронопотенциометрической кривой (точка 4, см. рис. 1). Ток уже выключен, но электрод ещё не успел отрелаксировать после поляризации, то есть трансмембранные потоки ионов значительно изменены в этот момент и сильно отличаются от таковых до пропускания тока. Действительно, поток основного иона со стороны внутреннего раствора оказывается полностью скомпенсированным внешним катодным током, и электрод ведёт себя в соответствии с уравнением Нернста вплоть до очень низких (10^{-10} М) концентраций калибровочного раствора: угловой коэффициент калибровочной зависимости в случае кальциевых электродов составил 30,4 мВ, в случае кадмиевых электродов – 28,5 мВ.

Плотности токов для разных концентраций раствора оптимизировали согласно процедуре, описанной выше. Для кадмиевых ИСЭ это удалось сделать для всего диапазона концентраций (10^{-6} – 10^{-10} М), без эмпирического поиска оптимального значения

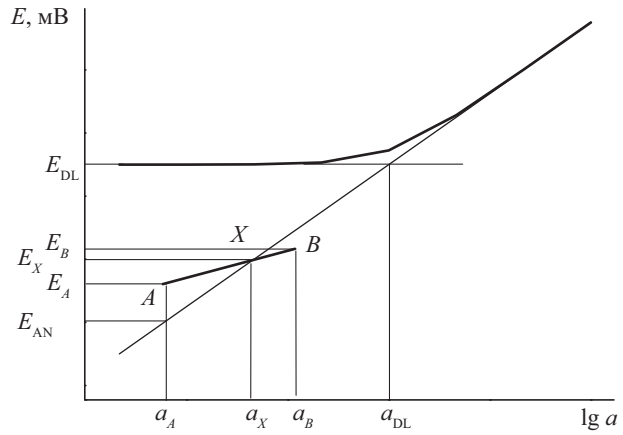


Рис. 6. Схема анализа разбавленного раствора с неизвестной активностью a_X

тока, а лишь строго следуя предложенному выше алгоритму. Для кальциевых ИСЭ названный алгоритм позволил оценить нужные значения плотности тока только для концентраций выше, чем 10^{-8} М. В более разбавленных растворах оптимальные токи были найдены методом «проб и ошибок». Дело в том, что при таких концентрациях зависимость оптимального тока от $\lg a_{Ca}$ перестаёт быть линейной (см. также рис. 3). По-видимому, токи, применяемые в сильно разбавленных растворах хлорида кальция, отвечают случаю сильной поляризации. Оказалось, что при плотностях тока выше, чем -60 нА/см², Са-ИСЭ вместо закона Ома подчиняется уравнению Тафеля. Очевидно, будучи выше некоторого значения, пропускаемый ток начинает нарушать электрохимическое равновесие на границе мембрана/раствор и поведение системы перестаёт определяться лишь транспортом частиц.

Как отмечено во введении, в случае реального образца мы имеем две неизвестные: концентрацию аналита и оптимальный для неё ток, что, казалось бы, делает применение гальваностатической поляризации для практического анализа с ИСЭ невозможным. Решение этой проблемы, как и рассмотренное выше нахождение оптимальных плотностей тока, основано на эмпирических соотношениях (1) и (2). Эффективную процедуру нахождения неизвестной активности a_X иллюстрирует рис. 6. Не зная величины a_X , мы делаем произвольное предположение, что активность определяемого иона в растворе равна a_A , поляризуем ИСЭ током плотности i_{Aopt} , оптимальной для этой активности, и регистрируем потенциал E_A . Согласно (1) мы получим

$$E_A = E_{DL} + \alpha i_{Aopt}. \quad (3)$$

Для неизвестного нам потенциала E_X можно записать

$$E_X = E_{DL} + \alpha i_{Xopt}. \quad (4)$$

В свою очередь, для оптимальных плотностей токов, согласно (2), запишем

$$\begin{cases} i_{Aopt} = \beta(\lg a_A - \lg a_{DL}); \\ i_{Xopt} = \beta(\lg a_X - \lg a_{DL}). \end{cases} \quad (5)$$

Таким образом, потенциалы E_A и E_X связаны соотношением

$$E_A = E_X + \alpha\beta(\lg a_A - \lg a_X). \quad (6)$$

Самый простой способ определения a_X с применением соотношения (6) состоит в следующем. Выберем другую произвольную точку B , для которой также можно записать уравнение, аналогичное (6):

$$E_B = E_X + \alpha\beta(\lg a_B - \lg a_X). \quad (7)$$

Точка пересечения прямой AB с продолжением нернстовской калибровочной прямой даёт точку X , координаты которой равны a_X и E_X . На практике важно, чтобы искомая величина a_X оказалась в пределах от a_A до a_B . Необходимо также, рассчитав величину a_X по точке пересечения прямых, экспериментально убедиться в правильности этой оценки. Для этого ИСЭ следует поляризовать током плотности $i_{X\text{opt}}$, который можно рассчитать по формуле (2), пользуясь сделанной оценкой a_X , и проверить соответствие ожидаемого и измеренного потенциалов.

В качестве примера рассмотрим процедуру оценки содержания кадмия в $3 \cdot 10^{-8}$ М образце CdCl_2 . При проведении аналитического определения время релаксации электрода после пропускания тока было увеличено от 60 с до 10 мин, а внутренним раствором служил 10^{-6} М раствор CdCl_2 , содержащий 0,001 М KCl в качестве фонового электролита. Это было сделано для того, чтобы потенциал после поляризации электрода током одной плотности успевал возвращаться к исходному значению перед поляризацией током последующей плотности. Разумеется, чем ниже концентрация внутреннего раствора, тем меньшие плотности тока необходимы, чтобы скомпенсировать трансмембранный перенос ионов, и тем быстрее мембрана возвращается в исходное состояние после поляризации. Для получения точек A и B ИСЭ поляризовали токами плотностей, оптимальных для растворов 10^{-8} М и 10^{-7} М CdCl_2 . Полученный результат соответствует $\lg a_{\text{Cd}} = -7,7$, в то время как заданное значение $\lg a_{\text{Cd}} = -7,6$.

**Результаты определения Ca^{2+}
и Cd^{2+} в искусственно
приготовленных разбавленных
образцах**

Катион	Активность ($\lg a$)	
	заданная	измеренная
Ca^{2+}	-7,6	$-7,6 \pm 0,07$
	-9,1	$-9,0 \pm 0,13$
Cd^{2+}	-7,6	$-7,7 \pm 0,08$
	-8,3	$-8,4 \pm 0,13$
	-9,1	$-9,1 \pm 0,08$

Примеры анализа нескольких искусственных образцов CaCl_2 и CdCl_2 , содержащих 0,001 М KCl в качестве фонового электролита, приведены в таблице. Правильность задания состава образцов контролировалась при помощи ИСП МС.

Выводы. Представленные результаты характеризуют оптимизированную гальваностатическую поляризацию как перспективный метод снижения нижнего предела функционирования ИСЭ. Более того, показано, что при помощи этого метода становится возможным успешное аналитическое определение концентраций в наномольном диапазоне.

Описанный в статье подход находится на ранней стадии развития и, несомненно, нуждается в дополнительном экспериментальном и теоретическом изучении. Основой последнего может служить компьютерное моделирование в реальном времени и пространстве, базирующееся на решении системы уравнений Нернста–Планка–Пуассона [35–38].

Что касается экспериментальных особенностей метода, то здесь кажется уместной оптимизация состава внутреннего раствора, а именно, разбавление и использование буферных систем. Возможно также усовершенствование протокола хронопотенциометрических измерений в отношении длительности поляризации и релаксации. Не исключается сочетание данного метода с ранее предложенными и направленными на оптимизацию геометрии и состава мембран. Перспективным представляется использование

описанного подхода для снижения нижних пределов обнаружения ИСЭ с твёрдым внутренним контактом.

Авторы благодарны Паулу Эку (Paul Ek, университет Åbo Akademi, Турку, Финляндия) за проведение масс-спектрометрических измерений.

Литература

1. Bakker E., Nägele M., Schaller U., Pretsch E. Applicability of the phase boundary potential model to the mechanistic understanding of solvent polymeric membrane-based ion-selective electrodes // *Electroanalysis*. 1995. Vol. 7. N 9. P. 817–822.
2. Bakker E., Bühlmann P., Pretsch E. Carrier-based ion-selective electrodes and bulk optodes. 1. General characteristics // *Chem. Rev.* 1997. Vol. 97. N 8. P. 3083–3132.
3. Егоров В. В., Репин В. А., Овсянникова Т. А. Влияние ионной ассоциации на селективность электродов, обратимых к органическим катионам // *Журн. аналит. химии*. 1992. Т. 47. Вып. 9. С. 1685–1692.
4. Schaller U., Bakker E., Spichiger U. E., Pretsch E. Ionic additives for ion-selective electrodes based on electrically charged carriers // *Analyt. Chem.* 1994. Vol. 66. N 3. P. 391–398.
5. Bakker E., Malinowska E., Schiller R. D., Meyerhoff M. E. Anion-selective membrane electrodes based on metalloporphyrins: the influence of lipophilic anionic and cationic sites on potentiometric selectivity // *Talanta*. 1994. Vol. 41. N 6. P. 881–890.
6. Nägele M., Mi Y., Bakker E., Pretsch E. Influence of lipophilic inert electrolytes on the selectivity of polymer membrane electrodes // *Analyt. Chem.* 1998. Vol. 70. N 9. P. 1686–1691.
7. Amemiya S., Bühlmann P., Pretsch E. Cationic or anionic sites? Selectivity optimization of ion-selective electrodes based on charged ionophores // *Analyt. Chem.* 2000. Vol. 72. N 7. P. 1618–1631.
8. Шульц М. М. Специфичность электродных функций ионообменных мембран и механизм переноса заряда в них // *Докл. АН СССР*. 1970. Т. 194. С. 377–380.
9. Шульц М. М., Стефанова О. К. Электродные свойства ионообменных мембран и механизм переноса заряда в них. I. Закономерности, отвечающие преобладанию в мембране одного из возможных механизмов переноса // *Вестн. ЛГУ. Сер. 4: Физика, химия*. 1971. Вып. 4. С. 22–29.
10. Стефанова О. К., Шульц М. М. Электродные свойства ионообменных мембран и механизм переноса заряда в них. II. Закономерности, отвечающие смешанному (сольватационно-вакансионному) механизму переноса заряда // *Вестн. ЛГУ. Сер. 4: Физика, химия*. 1972. Вып. 4. С. 80–87.
11. Шульц М. М., Стефанова О. К. Электродные свойства ионообменных мембран и механизм переноса заряда в них. III. Анализ выражения для ЭДС в дифференциальной форме. Направленно-диссоциационный механизм переноса // *Вестн. ЛГУ. Сер. 4: Физика, химия*. 1976. Вып. 4. С. 88–93.
12. Stefanova O. K., Shultz M. M. Coupling of ionic and nonelectrolyte fluxes in ion selective membranes // *Progress in surface and membrane science*. New-York: Academic Press, 1981. Vol. 14. P. 131–174.
13. Sokalski T., Cereza A., Zwickl T., Pretsch E. Large improvement of the lower detection limit of ion-selective polymer membrane electrodes // *JACS*. 1997. Vol. 119. P. 11347–11348.
14. Mi Y., Mathison S., Goines R. et al. Detection limit of polymeric membrane potentiometric ion sensors: how can we go down to trace levels? // *Analyt. Chim. Acta*. 1999. Vol. 397. N 1–3. P. 103–111.
15. Bereczki R., Takacs B., Langmaier J. How to assess the limits of ion-selective electrodes: method for the determination of the ultimate span, response range, and selectivity coefficients of neutral carrier-based cation selective electrodes // *Anal. Chem.* 2006. Vol. 78. P. 942–950.
16. Szigeti Z., Vigassy T., Bakker E., Pretsch E. Approaches to improving the lower detection limit of polymeric membrane ion-selective electrodes // *Electroanalysis*. 2006. Vol. 18. P. 1254–1265.

17. Gyurcsanyi R. E., Pergel E., Nagy R. et al. Direct evidence of ionic fluxes across ion-selective membranes: a scanning electrochemical microscopic and potentiometric study // *Analyt. Chem.* 2001. Vol. 73. N 9. P. 2104–2111.
18. Qin W., Zwickl T., Pretsch E. Improved detection limits and unbiased selectivity coefficients obtained by using ion-exchange resins in the inner reference solution of ion-selective polymeric membrane electrodes // *Analyt. Chem.* 2000. Vol. 72. N 14. P. 3236–3240.
19. Malon A., Radu A., Qin W. et al. Improving the detection limit of anion-selective electrodes: an iodide-selective membrane with a nanomolar detection limit // *Anal. Chem.* 2003. Vol. 75. P. 3865–3871.
20. Ceresa A., Sokalski T., Pretsch E. Influence of key parameters on the lower detection limit and response function of solvent polymeric membrane ion-selective electrodes // *J. Electroanal. Chem.* 2001. Vol. 501. P. 70–76.
21. Vigassy T., Huber C. G., Wintringer R., Pretsch E. Monolithic capillary-based ion-selective electrodes // *Anal. Chem.* 2005. Vol. 77. P. 3966–3970.
22. Puntener M., Fibbioli M., Bakker E., Pretsch E. Response and diffusion behavior of mobile and covalently immobilized H-ionophores in polymeric membrane ion-selective electrodes // *Electroanalysis*. 2002. Vol. 14. P. 1329–1338.
23. Puntener M., Vigassy T., Baier E. et al. Improving the lower detection limit of potentiometric sensors by covalently binding the ionophore to a polymer backbone // *Anal. Chim. Acta.* 2004. Vol. 503. P. 187–194.
24. Radu A., Telting-Diaz M., Bakker E. Rotating disk potentiometry for inner solution optimization of low-detection-limit ion-selective electrodes // *Anal. Chem.* 2003. Vol. 75. P. 6922–6931.
25. Дмитриева И. В., Михельсон К. Н., Стефанова О. К. Сравнительное исследование концентрационных пределов функционирования нитратных электродов с твёрдым контактом и с внутренним водным раствором // *Журн. прикл. химии.* 1995. Т. 68. Вып. 4. С. 552–557.
26. Michalska A., Dumanska J., Maksymiuk K. Lowering the detection limit of ion-selective plastic membrane electrodes with conducting polymer solid contact and conducting polymer potentiometric sensors // *Anal. Chem.* 2003. Vol. 75. P. 4964–4974.
27. Michalska A. Improvement of analytical characteristic of calcium selective electrode with conducting polymer contact. The role of conducting polymer spontaneous charge transfer processes and their Galvanostatic compensation // *Electroanalysis*. 2005. Vol. 17. P. 400–407.
28. Chumbimuni-Torres K. Y., Rubinova N., Radu A. et al. Solid contact potentiometric sensors for trace level measurements // *Anal. Chem.* 2006. Vol. 78. P. 1318–1322.
29. Lindner E., Gyurcsanyi R. E., Buck R. P. Tailored transport through ion-selective membranes for improved detection limits and selectivity coefficients // *Electroanalysis*. 1999. Vol. 11. N 10–11. P. 695–702.
30. Pergel E., Gyurcsanyi R. E., Toth K., Lindner E. Picomolar detection limits with current-polarized Pb^{2+} ion-selective membranes // *Analyt. Chem.* 2001. Vol. 73. N 17. P. 4249–4253.
31. Morf W. E., Badertscher M., Zwickl T. et al. Effects of controlled current on the response behavior of polymeric membrane ion-selective electrodes // *J. Electroanal. Chem.* 2002. Vol. 526. P. 19–28.
32. Bedlechowicz I., Sokalski T., Lewenstam A., Maj-Zurawska M. Calcium ion-selective electrodes under galvanostatic current control // *Sens. Act. (B)*. 2005. Vol. 108. P. 836–839.
33. Bedlechowicz-Sliwakowska I., Bakker E., Pretsch E. Optimal external current for compensating zero-current ion fluxes through polymeric membrane ion-selective electrodes // *Pittcon Technical Program*. Chicago, 2007. P. 1750–1710.
34. Peshkova M. A., Sokalski T., Mikhelson K. N., Lewenstam A. Obtaining Nernstian response of Ca^{2+} -selective electrode in a broad concentration range by tuned Galvanostatic polarization // *Anal. Chem.* 2008. Vol. 80. P. 9181–9187.
35. Sokalski T., Lewenstam A. Application of Nernst–Planck and Poisson equations for interpretation of liquid-junction and membrane potentials in real-time and space domain // *Electrochem. Commun.* 2001. Vol. 3. P. 107–112.

36. *Sokalski T., Lingenfelter P., Lewenstam A.* Numerical solution of the coupled Nernst–Planck and Poisson equations for liquid junction and ion selective membrane potentials // *J. Phys. Chem.* 2003. Vol. 107. P. 2443–2452.

37. *Lingenfelter P., Bedlechowicz-Sliwakowska I., Sokalski T.* et al. Time-dependent phenomena in the potential response of ion-selective electrodes treated by the Nernst–Planck–Poisson model. 1. Intramembrane processes and selectivity // *Anal. Chem.* 2006. Vol. 78. P. 6783–6791.

38. *Kucza W., Danielewski M., Lewenstam A.* EIS simulations for ion-selective site-based membranes by a numerical solution of the coupled Nernst-Planck-Poisson equations // *Electrochem. Commun.* 2006. Vol. 8. P. 416–420.

Статья поступила в редакцию 5 октября 2009 г.