

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника

Факультет природничих наук

Кафедра хімії

БАКАЛАВРСЬКА РОБОТА

першого (бакалаврського) рівня вищої освіти

на тему:

Потенціометричний йон-селективний електрод із полімерною мембраною для визначення Pb^{2+}

студента IV курсу, групи Х – 41
спеціальності 102 Хімія
Андрощука Євгена Тарасовича

Керівник: кандидат технічних наук,
доцент кафедри хімії
Микитин Ігор Михайлович

Рецензент: Кандидат технічних наук,
доцент кафедри хімії
Федорченко Софія Володимирівна

м. Івано-Франківськ – 2025 рік

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника
Факультет природничих наук
Кафедра хімії
Освітній рівень перший (бакалаврський)

Затверджено на засіданні
кафедри хімії
Протокол № 7 від 15 жовтня 2024 р.
Завідувач кафедри
_____ Миронюк І.Ф.
(підпис)

**З А В Д А Н Н Я
НА ДИПЛОМНУ РОБОТУ СТУДЕНТУ**

Андрощуку Євгену Тарасовичу
(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема роботи Потенціометричний йонселективний електрод з полімерною мембраною для визначення Pb²⁺

Керівник роботи Микитин Ігор Михайлович, к.т.н., доцент кафедри хімії
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

2. Перелік питань, які потрібно розробити:

1. Існуючі електроди на Pb²⁺.
2. Параметри йонселективних електродів.

3. Дата видачі завдання 15 лютого 2025 р.

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів роботи	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1.	Огляд літературних джерел, узагальнення та систематизація даних	Лютий	Рукопис
2.	Виготовлення та перевірка електродів	Березень - квітень	Рукопис
3.	Оформлення роботи та демонстраційного матеріалу. Перевірка дипломної роботи на плагіат	Травень - червень	Рукопис Презентація

Студент

Андрощук Є. Т.

Керівник роботи

Микитин І.М.

Андрощук Є. Т. Потенціометричний йонселективний електрод з полімерною мембраною для визначення Pb^{2+} . Дипломна робота за спеціальністю ЕЗ Хімія. Прикарп. нац. ун-т. ім. В. Стефаника. м. Івано-Франківськ, 2025. 71 с.

Дипломна робота є рукописом, який містить опис експериментів по виготовленню та перевірці йонселективних електродів на Pb^{2+} . В роботі проведено електрополімеризацію/допування поліаніліну та хризоїдину, визначення меж визначення Pb^{2+} в діапазоні концентрацій 10^{-11} - 10^{-4} М.

Ключові слова: Pb^{2+} , ІСЕ, хризоїдин, поліанілін, йонселективний електрод

Androshchuk Ye. T. Potentiometric ion-selective electrode with a polymeric membrane for determining Pb^{2+} . Diploma thesis for the bachelor's qualification level in the specialty E3 Chemistry. Ivano-Frankivsk, 2025. 71 p.

The thesis is a manuscript that describes experiments on the fabrication and testing of ion-selective electrodes for Pb^{2+} . The work includes electropolymerization/doping of polyaniline and chrysoidine, determination of the detection limits for Pb^{2+} in the concentration range of 10^{-11} – 10^{-4} M.

Keywords: Pb^{2+} , ISE, chrysoidine, polyaniline, ion-selective electrode

© Андрощук Євген Тарасович;

© Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	9
ВСТУП.....	11
РОЗДІЛ 1. ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА	13
1.1 Іон-селективні електроди з твердим контактом SC-IS.....	16
1.1.1 SC-ISE з полімерними мембранами.....	20
1.1.2 SC-ISE з мембранами з неорганічними матеріалами	21
1.1.3 SC-ISE з кристалічними матеріалами.....	21
1.1.4 SC-ISE з халькогенідним склом	21
1.2 Рідинно-контактні іон-селективні електроди LC-ISE	22
1.3 Існуючі іонофори для Pb^{2+} -селективних електродів	23
1.4 Характеристики іон-селективних електродів та методи їх визначення	38
1.4.1 Час відгуку	38
1.4.2 Оцінка відтворюваності	39
1.4.2.1 Середнє значення ($\bar{E}$).....	39
1.4.2.2 Середнє квадратичне відхилення (σ)	40
1.4.2.3 Відносне стандартне відхилення (RSD, %).	40
1.4.3 Розрахувати активності в розчині	40
1.4.4 Діапазон лінійності.....	43
1.4.5 Границя виявлення	43
1.4.6 E_0	44
1.4.7 Перевірка селективності	45
1.4.8 Довготривала стабільність	50
1.5 Електростатична електрополімеризація	51
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	53
2.1 Очищення платинових електродів	53
2.2 Сополімеризація/допування поліаніліну та хризоїдину	53

2.3 Визначення властивостей отриманих електродів.....	56
ВИСНОВКИ.....	70
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	71

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

- AAS — Atomic Absorption Spectroscopy (Атомно-абсорбційна спектроскопія)
- AP — Adipate Plasticizer (Адипінатний пластифікатор)
- BA — Butyl Acetate (Бутил ацетат)
- BBPA — Bisphenol A (Бісфенол А)
- ChG — Chalcogenide Glass (Халькогенідне скло)
- DBP — Dibutyl Phthalate (Дибутилфталат)
- DEHA — Di(2-ethylhexyl) adipate (Діетилгексиладипінат)
- DOP — Dioctyl Phthalate (Діоктилфталат)
- DOS — Dioctyl Sebacate (Діоктилсебацінат)
- ERP (EPC) — Електродний потенціал (electromotive force)
- FIM — Fixed Interferent Method (Метод фіксованого заважаючого йона)
- ICE/ISE — Ion-Selective Electrode (Іонселективний електрод)
- IFS — Inner Filling Solution (Внутрішній заповнювальний розчин)
- ISAB — Ionic Strength Adjustment Buffer (Буфер для коригування іонної сили)
- ISM/ICM — Ion-Selective Membrane (Іонселективна мембрана)
- IUPAC — International Union of Pure and Applied Chemistry (Міжнародний союз чистої та прикладної хімії)
- LC-ICE — Liquid-Contact Ion-Selective Electrode (Рідинно-контактний іонселективний електрод)
- LOD — Limit of Detection (Границя виявлення)
- MWCNT — Multi-Walled Carbon Nanotubes (Багатостінкові вуглецеві нанотрубки)
- NB — Nitrobenzene (Нітробензол)
- NS — Naphthalenesulfonamide (Нафталінсульфонамід)
- o-NPOE / o-НПОЕ — o-Nitrophenyl Octyl Ether (o-Нітрофенілоктиловий ефір)
- PEDOT — Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)
- PLD — Pulsed Laser Deposition (Імпульсне лазерне осадження)
- POT — Poly(3-octylthiophene)

PSS — Polystyrenesulfonate (Полістиролсульфонат)

PVC / ПВХ — Polyvinyl Chloride (Полівінілхлорид)

SC-ISE — Solid Contact Ion-Selective Electrode (Твердоконтактний іонселективний електрод)

SD — Standard Deviation (Стандартне відхилення)

SSM — Separate Solution Method (Метод роздільних розчинів)

TBP — Tributyl Phosphate (Трибутилфосфат)

TEHP — Tris(2-ethylhexyl) phosphate (Трис(2-етилгексил)фосфат)

ВСТУП

Актуальність теми зумовлена зростаючою необхідністю в моніторингу навколишнього середовища та значними затратами на традиційні методи визначення

Зв'язок роботи з планами, науковими програмами, темами, наказами, рішеннями. Тема бакалаврської роботи затверджена на засіданні кафедри хімії (протокол № 7 від 15 жовтня 2024 року) та на засіданні Вченої ради факультету природничих наук (протокол № 7 від 15 жовтня 2024 року).

Об'єктом дослідження є платинові електроди.

Предметом дослідження є нанесення на платинові електроди плівок й перевірки їх на чутливість до йонів свинцю.

Мета роботи полягає у розробці нового йон-селективного електрода на Pb^{2+} , та його перевірка.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні завдання:

- огляд та аналіз наукової літератури щодо існуючих йон-селективних електродів на Pb^{2+} та методів їх виготовлення;
- вивчення методів перевірки йон-селективних електродів;
- нанесення плівки на платиновий електрод;
- визначення деяких основних параметрів для йон-селективного електрода.

Методи дослідження. Для виконання поставлених у бакалаврській роботі завдань використовувались такі методи: аналіз, порівняння та узагальнення теоретичних даних, представлених у науковій літературі; хімічне та електрохімічне очищення електродів, нанесення плівки з допомогою потенціалометричної електрополімеризації, визначення Нернстівських нахилів по калібрувальним розчинам.

Наукова новизна отриманих результатів. Вперше проведено співполімеризацію/допування поліаніліну з хризоїдином.

Особистий внесок студента полягає в підборі та систематизації літературних даних, проведені експериментів, опрацюванні отриманих результатів та їх аналізі в програмах Microsoft Excel та OriginPro 2024, написанні бакалаврської роботи та тез доповідей на науково-практичні студентські конференції.

Структура та обсяг роботи. Структура роботи обумовлена метою та завданнями. Бакалаврська робота складається зі вступу, двох розділів, висновків та списку використаних наукових джерел (51 найменування). Робота містить **18** рисунків та **9** таблиць. Загальний обсяг роботи – **71** сторінок.

Апробація результатів роботи. Результати бакалаврської роботи були представлені на звітних наукових конференціях викладачів, докторантів, аспірантів та студентів Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника за 2023 та 2024 роки. Матеріали доповідей були опубліковані у збірниках студентських наукових праць «Еврика – XXV» та «Еврика – XXVI».

Публікації:

- 1 Андрощук Є. Т., Микитин І. М. Спектрофотометричне визначення важких металів у водах. Еврика – XXV. Збірник студентських наукових праць. Електронне видання. Івано-Франківськ : Прикарпат. нац. ун-т ім. В. Стефаника, 2024. С. 169–170.
- 2 Андрощук Є. Т., Микитин І. М. Потенціометричний йонселективний електрод з полімерною мембраною для визначення Pb^{2+} . Еврика – XXVI. Збірник студентських наукових праць. Електронне видання. Івано-Франківськ : Прикарпат. нац. ун-т ім. В. Стефаника, 2025. С. 169–170.

РОЗДІЛ 1

ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

ISE використовуються в рутинних вимірюваннях завдяки їх простоті використання та були широко розглянуті в клінічних та екологічних визначеннях різних іонів. Зокрема, використання ISE було прийнято як стандартну практику для вимірювань іонів сироватки крові.

Оскільки інформація, отримана в результаті визначення іонів, виявилася корисною для моніторингу здоров'я, навколишнього середовища та контролю процесів, можливість подальшої мініатюризації ISE може дозволити знизити вартість вимірювань або отримати доступ до наразі неврахованих зразків. Наприклад, пристрої «лабораторія на чіпі» як персональні діагностичні інструменти для скринінгу *in vitro* та високопродуктивного скринінгу можуть знизити вартість транспортування, зберігання та тестування зразків у централізованому місці. Таким чином, мініатюризовані ISE, сумісні з високопродуктивними методами виробництва, такими як трафаретний друк, можуть бути необхідними для досягнення широкого застосування датчиків, призначених для надійного вимірювання зразків, де отримання результатів тут і зараз є критичним або бажаним. ISE потребують калібрування перед використанням, що може збільшити загальні витрати на автоматизацію процесу калібрування або на навчання персоналу отримувати швидкі та точні результати для миттєвого прийняття рішень. [1]

Калібрування партіями або заводське калібрування розглядаються як шляхи до усунення обов'язкового індивідуального калібрування при використанні. Проте, передумовою партійного калібрування є те, що всі ISE з однієї великої партії повинні мати майже однакові калібрувальні криві (стандартний потенціал E_0 та нахил відгуку). Для медичних діагностичних вимірювань електролітів часто потрібна похибка ЕРС не більше ніж 1–2 мВ. Але досягти такої малої варіації на фоні загального діапазону ЕРС у сотні мВ — надзвичайно складне завдання. Вимірювання ЕРС є чутливим до

незначних варіацій на будь-якому інтерфейсі електрохімічної комірки, що включає металевий або вугільний електрод, іон-електронний перетворювач, сенсорну мембрану та референтні компоненти електрода.

Передумовою заводського калібрування є відсутність змін у електродах під час зберігання. Дані щодо стабільності зберігання ICE обмежені, але старіння компонентів, взаємне проникнення фаз та вплив повітря, вологи й світла можуть викликати непередбачувані дрейфи EPC.

Нанесений шар або суспензія редокс-активних матеріалів твердого контакту, таких як провідні полімери, можуть додатково бути попередньо поляризовані з метою уніфікації стандартних потенціалів декількох електродів. Хоча для електродів з однієї партії, а іноді й з різних партій, спостерігалися стандартні відхилення (SD) у межах кількох мілівольт або менше, ці варіації стосуються лише індикаторних електродів, оскільки у більшості досліджень використовувався спільний референтний електрод. Оскільки варіації EPC референтних електродів також становлять кілька мілівольт або більше, повні потенціометричні сенсори з двома електродами навряд чи забезпечать точність, прийнятну для медичного застосування.

Крім того, важливо враховувати, що більшість цих невеликих SD були отримані після витримки або електрохімічної поляризації електродів у стандартному розчині протягом певного часу — зазвичай від 1 до 48 годин. Такий тривалий і трудомісткий процес кондиціонування перед вимірюваннями є настільки ж непридатним для практичного використання, як і сам процес калібрування. [2]

Два найпоширеніші SC-ISE базуються на електроактивних провідних полімерах та наноструктурованих матеріалах з великою площею поверхні відповідно. Перший твердоконтактний (SC) електрод був розроблений з використанням силіконової гумової мембрани, просоченої Cu^{1+} , у 1970 році для Cu^{2+} із задовільною реакцією Нернста в діапазоні від 10^{-1} до 10^{-7} М. Згодом, у 1971 році, були розроблені більш відомі іоноселективні електроди з покритим дротом з електроактивним матеріалом, вбудованим у тонку

полімерну плівку, нанесену безпосередньо на металевий провідник. Однак іоноселективні електроди з покритим дротом мають суттєвий недолік – потенційну нестабільність через ємність, що утворюється між електронним провідником та іоноселективною мембраною. [4]

Метою високовідтворюваних SC-ISE є розробка сенсорів з калібрувальними кривими, що є репрезентативними для тих, що були виготовлені в одній партії. Це дозволяє передбачити потенційну реакцію, а не визначати її експериментально для кожного електрода. Однак досягнення цього на практиці є складним завданням через варіації у вимірюванні. Одним з можливих джерел похибки є варіація калібрувального нахилу. Відтворюваність первинного іонно-залежного нахилу в межах партії показує варіацію порядку приблизно $0,5 \text{ мВ дек}^{-1}$, що узгоджується з попередніми, зібраними дослідженнями SC-ISE. На цю експериментально визначену відтворюваність може впливати дрейф потенціалу під час вимірювань.

Наприклад, деякі з цих дрейфів можуть виникати через нестабільність потенціалу рідкого переходу на електроді порівняння в розчинах з нижчою іонною силою або процес зміни складу шару розчину зразка, що контактує з ISM. Невизначеність значення нахилу ще більше ускладнює кількісну оцінку, оскільки обидві величини не є незалежними. Як зазвичай повідомляється, екстраполюючи калібрувальну криву до точки перетину з віссю у, зміна нахилу може погіршити або покращити видиму відтворюваність.

Екстраполяція з ще нижчих концентрацій може посилити цей ефект. Отже, очевидно, що цитування стандартного відхилення корисне лише тією мірою, якою калібрувальні нахили, з яких вони отримані, достатньо близькі до нернстівських та однорідні. В ідеалі протоколи тестування нових SC-ISE повинні бути однорідними в різних дослідженнях, щоб можна було проводити прямі порівняння. Однак, враховуючи різноманітні інтереси в цій галузі, умови, за яких досліджуються електроди, можуть суттєво відрізнитися, що ускладнює порівняння між дослідженнями.

Також може бути складно кількісно визначити перешкоди від зразків при використанні скорочених протоколів калібрування. Природа перешкоди залежить від типу зразка та меж селективності іонофорів, доступних сьогодні. Деякими прикладами є ліпофільні іони, присутні в біологічних зразках, або біомолекули, які можуть адсорбуватися на поверхні ISM. У деяких зразках, таких як кров, численні перешкоди, які можуть спричинити збурення концентрації іонів зразка, включають компоненти в крові, такі як лізис клітин, денатурація білка або навіть зміни в плазмі крові через обмін CO_2 або випаровування. Це може вплинути на потенціал на межі розділу ISM | зразок, спричиняючи відхилення від очікуваного потенціалу органічної | водної фазової межі. Неправильно вибраний скорочений протокол калібрування для типу зразка призведе до того, що такі відхилення залишаться непоміченими. Такі стратегії, як додаткові етапи підготовки зразка або додаткова обробка SC-ISE перед вимірюваннями, безумовно, важливі для пом'якшення впливу на показники потенціалу. Однак, якщо вплив не можна виміряти безпосередньо, до загальної похибки визначення може знадобитися додати компонент похибки, зумовлений висновком.

Перелічені вище помилки створюють труднощі для застосування SC-ISE зі скороченими протоколами калібрування сьогодні, але без них процес калібрування може затягнутися на години. [1]

1.1 Іон-селективні електроди з твердим контактом SC-ISE

До широкого дослідження SC-ISE з полімерними мембранами, SC-ISE з мембранами з неорганічними матеріалами як селективною фазою, що називалися «твердотільними мембранами», демонстрували багатообіцяючі результати при використанні у повністю твердотільній конфігурації шляхом підключення до електричного контакту. Вони демонстрували високо відтворювані показники потенціалу між електродами. Наприклад, коли скляний мембранний електрод зі сплавним твердотільним контактом замінювали на інший, виготовлений у тій самій партії, потенціал електрода був відтворюваним з похибкою 1–2 мВ. В літературі було запропоновано три

критерії для стабільних та відтворюваних потенціалів між ISE. Коротко кажучи, це були (1) механізм оборотного перетворення з іонного струму в електронний, (2) невисокі струми обміну, щоб уникнути поляризації струмом приладу, що проходить під час потенціометричного експерименту, та (3) відсутність паралельного процесу під час вимірювання, окрім реакції основного електрода. Хоча ці ранні результати були багатообіцяючими, зазначували недоліки матеріалів, запропонованих як SC для SC-ISE. Багато з цих матеріалів демонструють труднощі в обробці, а також чутливість до світла, температури та кисню. З огляду на ці проблеми, полімерні SC-ISE, які сьогодні є предметом значної дослідницької діяльності, досліджувалися як нові матеріали, деякі з яких демонструють стійкість до змін цих параметрів навколишнього середовища. Крім того, багато їхніх компонентів можна розчиняти в розчинниках при кімнатній температурі та тиску, а деякі з цих нових матеріалів також є фізично гнучкими, що робить їх сумісними з дешевими одноразовими підкладками.

Покриті дротяні електроди були першими серед SC-ISE з полімерними мембранами. Вони складалися з дроту, безпосередньо покритого, як правило, міжфазним матеріалом на основі полівінілхлориду (ПВХ). Оскільки чисто іонно-провідна мембрана безпосередньо контактує з чисто електронопровідною підкладкою, в літературі описували заблокований інтерфейс як нездатний відповідати критеріям стабільних та відтворюваних потенціалів. Наступні SC-матеріали були запропоновані для вирішення цієї проблеми двома способами. Перший - через окисно-відновну ємність, де іонний струм від міжфазного матеріалу зазнає оборотного перетворення в SC в електронний струм. Найбільш вивченими матеріалами, що демонструють цей механізм, є провідні полімери, де включення іона аналіту супроводжує легування або делегування провідного полімерного каркаса. Другий - через значне збільшення площі міжфазного контакту між міжфазним матеріалом та електронопровідним SC. Це призводить до відповідного збільшення

міжфазної ємності подвійного шару, що значно зменшує поляризацію інтерфейсу ISM | SC.

Було повідомлено, що вплив проникнення води в SC-ISE переважав будь-який можливий процес стабілізації на межі розділу ISM | SC для покритих дротяних електродів. Це фундаментальна відмінність між SC-ISE з полімерною мембраною та твердотільними мембранами, оскільки потрапляння води в SC-ISE з полімерною мембраною можливе для будь-якого водного зразка. Утворення небажаного шару води між ISM та SC також може відбуватися, якщо SC недостатньо гідрофобний. Ці зміни можуть порушити рівноважний стан SC-ISE, що призводить до дрейфу через введення паралельного процесу. Паралельний процес також може відбуватися, якщо SC демонструє чутливість до зміни параметра в середовищі вимірювання, наприклад, зміни температури, pH, світла або газу в розчині. Оскільки ці паралельні процеси не впливають на межу зразок | ISM, яка визначається рівнянням Нернста, зміни на інших межах розділу в SC-ISE призводять до вертикального зсуву калібрувальної кривої, зберігаючи при цьому нахил Нернста. Це було названо «паралельним дрейфом» і сприяє систематичній похибці в визначеннях. Паралельний дрейф впливає на всі проведені вимірювання, і це може швидко призвести до неприйнятних помилок.

Процес врівноваження або кондиціонування SC-ISE у розчині, що містить первинні іони, був прийнятий як стандартна процедура підготовки SC-ISE перед проведенням вимірювань. Зазвичай електроди спочатку кондиціонують протягом 24 годин, оскільки процеси, що ініціюються при контакті з розчином із сухого стану, сповільнюються, коли електрод наближається до врівноваженого, гідратованого стану. Значний подальший дрейф понад 24 години кондиціонування слід віднести до неадекватності SC. Нещодавно запропоновані SC-ISE демонструють повільні, але безперервні дрейфи порядку 10 мкВ год^{-1} навіть після тривалих періодів врівноваження. Тривалий, не випадковий дрейф свідчить про паралельний процес. Однак у цьому випадку внесок у похибку вимірювання можна мінімізувати, якщо

електроди часто калібрувати. Це особливо актуально, коли немає потреби в довгостроковому моніторингу. Калібрування за допомогою розчинів відомих концентрацій можна розглядати як засіб кількісної оцінки дрейфованого стану для безперервно дрейфуючих SC-ISE. Для оцінки похибки, внесеної дрейфом, мінімальний поріг для дрейфу відповідатиме внеску похибки нижче певного порогу. Було запропоновано, що прийнятність визначатиметься вимогою точності фактичного вимірювання, однак часом це може бути довільним. Таким чином, за цих припущень критерій стабільних та відтворюваних потенціалів може бути достатньо виконаний для одного електрода в межах прийнятної похибки вимірювання.

Якщо розглядати не лише потенційну реакцію одного електрода, потенціали кількох SC-ISE можуть не сходитися в рівновазі. Останнім часом це привертає все більшу увагу і оцінюється переважно серед SC-ISE, які номінально ідентичні та виготовлені в одній партії. Для кількісної оцінки відтворюваності потенціалу між електродами SC-ISE, виготовлених в одній партії, стандартне відхилення (SD) визначене в межах одного калібрувального вимірювання між кількома електродами, часто позначається як показник якості. Перевага цього виразу полягає в тому, що відтворюваність партії SC-ISE можна кількісно визначити за допомогою простого числа. Для широко використовуваних SC-матеріалів стандартне відхилення для однієї партії провідних полімерних SC-ISE може бути вище 15 мВ. Для SC-ISE на основі наноматеріалів стандартні відхилення, про які повідомлялося для вуглецевих SC від точки їх виготовлення, можуть становити приблизно 7 мВ. Згідно з рівнянням Нернста, ± 1 мВ невизначеності зчитування потенціалу відповідає приблизно $\pm 4\%$ похибки активності при потенціометричному визначенні одновалентного іона. Як наслідок, щоб уникнути величезних помилок у визначенні іонів, етап калібрування для кожного окремого електрода є неминучим для вимірювань, які потребують точності, що наближається до точності інших стандартних аналітичних методів. [1]

1.1.1 SC-ISE з полімерними мембранами

Додавання проміжного шару, такого як гідрогель або електроактивний провідний полімер, може значно покращити характеристики твердоконтактних іоноселективних електродів (SC-ISE). Електроактивні провідні полімери широко використовуються для SC-ISE через їхню здатність генерувати високу окисно-відновну ємність, що призводить до високої стабільності сигналу. Провідні полімери, застосування яких було широко досліджено в SC-ISE, включають полі(пірол), полі(анілін), полі(3-октилтіофен) (POT) та полі(3,4-етилendioкситіофен, легований полі(стиролсульфонатом) (PEDOT (PSS)). Межа виявлення (LOD) $5,62 \times 10$ М була досягнута для виявлення Pb^{2+} з використанням похідної нафталінсульфонамід (NS) як іонофору, модифікованого PEDOT (PSS). [4]

Порівняно з рідинно-контактними ISE, матеріали, що використовуються як SC, демонструють порівняно погану однорідність між окремими електродами. Провідні полімери можуть стабільно утримувати континуум різних окисно-відновних станів, що ускладнює досягнення високовідтворюваних SC-ISE при їх застосуванні. Інші фактори, що впливають на потенційну відтворюваність електродів, були виявлені у відмінностях у методі виготовлення та складі полімеру. Останні включали відмінності у ступені кристалічності, зв'язках між ланцюгами полімерів, ступені легування, що призводить до змін температури склування, та проникненні протиіонів у шар. Крім того, окисно-відновний стан також може бути порушений після виготовлення, а також відомо, що відбуваються зміни конформації полімеру, що залежать від часу, після окисно-відновних реакцій. Крім того, методи виготовлення матеріалів, які зазвичай використовуються для синтезу окремих шарів провідного полімеру для цілей SC, також демонструють недостатню відтворюваність. У багатьох роботах зазвичай використовується осадження провідних полімерів методом електрополімеризації, оскільки цей процес вважається зручним, а шар можна зробити специфічним для форми підкладкового електрода. Однак, навіть

відтворюваний електрохімічний протокол може створювати матеріали з різними властивостями (в межах однієї партії електродів) на номінально ідентичних підкладкових електродах. Випадковий характер етапу ініціювання на підкладковому електроді також сприяє утворенню плівок з великою варіацією висоти, що свідчить про необхідність додаткової уніфікації інших параметрів для відтворюваності. [1]

1.1.2 SC-ISE з мембранами з неорганічними матеріалами

Поряд з електроактивними провідними полімерами, наноструктуровані матеріали з великою площею поверхні є іншим найчастіше використовуваним та досліджуваним іонно-електронним твердим контактом для SC-ISE. Ці наноструктуровані матеріали включають тривимірно впорядкований макропористий вуглець, вуглецеві нанотрубки та відновлений графен. Завдяки високому співвідношенню поверхні до об'єму та інертній природі, ці наноструктуровані матеріали на основі вуглецю демонструють довготривалу потенційну стабільність та нечутливі до світла та O_2 . Що ще важливіше, на відміну від SC-ISE на основі провідних полімерів, вуглецеві наноматеріали мають тенденцію бути гідрофобними, що запобігає утворенню шару води на межі розділу між полімерною мембраною та мережею наноматеріалів, що також сприяє стабільності потенціометричних вимірювань [4]

1.1.3 SC-ISE з кристалічними матеріалами

Кристалічні мембрани ISE зазвичай виготовляються з полікристалічних або монокристалічних матеріалів, більшість з яких складаються з змішаних кристалів малорозчинних солей срібла (Ag_2S) та сульфідів важких металів. Було знайдено небагато досліджень з використанням полікристалічних матеріалів для свинцево-селективних ISE. Повідомлялося, що полікристалічний електрод, що містить Ag_2S/PbS з молярним співвідношенням 1:1, досяг межі виявлення 1×10^{-4} М для Pb^{2+} [4].

1.1.4 SC-ISE з халькогенідним склом

Порівняно з полікристалічними ISE, скляні мембрани ChG мають переваги високої селективності, відмінного терміну служби та гарної хімічної стійкості, хоча виготовлення скляних електродів ChG часто вимагає використання дорогої техніки, такої як імпульсне лазерне осадження (PLD). Різні системи халькогенідного скла (наприклад, $\text{GeSe}_2\text{--PbSe--PbTe}$, $\text{PbS--AgI--As}_2\text{S}_3$ та Pb--Ag--As--IS) досліджувалися як мембранні матеріали ISE та, як було виявлено, досягають межі виявлення до 1×10^{-7} М. Хоча полікристалічні та ChG скляні матеріали надзвичайно корисні в багатьох інших застосуваннях, розробка цих матеріалів для ISE була ускладнена через труднощі, пов'язані з розробкою складу скла та кристалічних матеріалів для конкретного іона, а також низьку іонну провідність більшості кристалічних сполук як сенсорних матеріалів [4].

1.2 Рідинно-контактні іон-селективні електроди LC-ISE

Рідинно-контактні ISE повідомляли про набагато більш відтворювані потенціали SD 2–3 мВ для електродів, виготовлених з однієї партії. Внутрішній заповнювальний розчин, який з'єднує внутрішню сторону міжфазного інтервалу (ISM) та внутрішній елемент Ag/AgCl , утворює чітко визначені потенціали фазової межі на обох контактуючих інтерфейсах. Розчин хлоридної солі утворює оборотну окисно-відновну пару Ag/AgCl зі срібним дротом. Крім того, потенціал фазової межі з ISM також чітко визначений та відтворюваний при використанні одного й того ж складу розчину між електродами. Виходячи за рамки початкових критеріїв стабілізовані внутрішні міжфазні потенціали в SC-ISE повинні бути чітко визначені, якщо реакція потенціалу електрода до електрода має бути рівномірною.[1]

Використання внутрішніх рідких розчинів для заповнення звичайних рідинно-контактних ISE обмежує їхню портативність та створює невід'ємне обмеження LOD через трансмембранні потоки іонів та забруднення зразка. На роботу рідинно-контактних ISE також може впливати випаровування

внутрішнього розчину та коливання температури та тиску зразка, що вимагає регулярного обслуговування та догляду. [4]

1.3 Існуючі іонофори для Pb^{2+} -селективних електродів

В іон-селективних електродах (ICE) селективність до первинного іона над іонами-перешкодами має бути достатньо високою, щоб ICE реагував виключно на концентрацію первинного іона. На жаль, багато іонофорів не відповідають цій вимозі. Тут будуть представлені іонофори PbZ , опубліковані у визнаних міжнародних журналах з кінця 1990-х років. Обговорюватиметься селективність, реакція сенсора та здатність іонофорів утворювати досить міцні взаємодії з PbZ на супрамолекулярному рівні. [3]

Наразі найкращим комерційно доступним іонофором, селективним до свинцю(II), є похідне тіоаміду *p*-tert-бутилкалікс[4]арену, яке продається під назвою lead ionophore IV. Це не дивно, оскільки сполуки, що містять атом сірки з подвійним зв'язком, демонструють високу спорідненість до PbZ , а порожнина калікс[4]арену відповідає розмірам PbZ . З іншого боку, цей тип сполук має проблеми з селективністю щодо іонів срібла, оскільки спорідненість до катионів срібла зазвичай вища, ніж до PbZ , що є типовим для похідних тіоаміду. [3][5][6]

Перша група іонофорів для PbZ належить до оксидіамідних сполук. Чутливість цих електродів була близькою до нернстівської для одновалентних катионів. Це явище пояснювалося ефектом асоціації PbZ з аніоном, у результаті чого у розчині утворюється форма PbA .

Селективність могла варіюватися залежно від форми одновалентних катионів PbZ , і тому кінцева відповідь електрода залежить від складу зразка. [3][7]

Третинний амід досліджувався як активний компонент у свинцево-селективних електродах. Було виявлено, що він дає відповідь на двовалентні катіони (28,5 мВ/декаду), однак цей електрод не був достатньо селективним до PbZ у порівнянні з натрієм.

Натомість він був більш селективним до свинцю(II) порівняно з калієм, літієм, кальцієм, міддю(II) [3][8][9]

Було проведене масштабне дослідження оксидіамідних сполук. Більшість представлених сполук спочатку вивчалися як селективні іонофори для натрію, калію та магнію. Залежно від складу мембрани (з ліпофільною сіллю чи без неї), нахили калібрувальних кривих змінювалися. У випадку наявності ліпофільної солі в мембрані, електрод мав вищі нахили.

Варто зазначити, що нахили мембран на основі діамідів, порівняно з мембранами на основі оксидіамідів, були субнормальними (нижчими за 24 мВ/декаду). Наявність етерного кисню в структурі сполуки сприяла комплексоутворенню зі свинцем у мембрані.

У всіх випадках срібло було найсильнішим іоном-перешкодою, а деякі з іонофорів не забезпечували чіткого розрізнення між натрієм, кальцієм і йонами гідрогену. [3][10]

Ще використовували похідні піридинкарбоксиїмідів як активну сполуку у PbZ -селективних електродах. Усі ці іонофори мали подібні характеристики відповіді, за винятком незначних варіацій у нахилах калібрувальних кривих та коефіцієнтах селективності. Найбільш заважаючим катіоном виявився HgZ .

Це є винятком у порівнянні з іншими іонофорами PbZ , для яких ртуть зазвичай є сильною перешкодою.

З іншого боку, електроди містили розчин PbZ у внутрішньому розчині (IFS) і були кондиціоновані у розчині PbZ , що свідчить про ймовірне зміщення (упередженість) у визначених коефіцієнтах селективності. Крім того, електроди застосовувалися для визначення PbZ у природних зразках: викидах плавильних заводів і природних породах. Визначення стало можливим після попередньої обробки зразків. Результати порівнювали з атомно-абсорбційною спектроскопією (AAS) і виявили хорошу кореляцію.[3][11]

Наступна сполука належить до групи основ Шиффа. Було встановлено, що вони мають достатню здатність до взаємодії зі PbZ порівняно з іншими катіонами, щоб їх можна було використовувати як іонофор у ICE. Електроди характеризувалися нахилом, близьким до нернстівського (29.4 мВ/декаду) і коротким часом відгуку. Найбільш заважаючим іоном був амоній.

Електроди були кондиціоновані в розчині 0.1 моль/дм³ Pb(NO₃)₂ протягом 20 годин, тому отримані коефіцієнти селективності є зміщеними, і ці результати слід розглядати з обережністю. Додатково досліджувався вплив рН, і було проведено визначення PbZ у стічних водах. Результати порівнювали з AAS і виявили розбіжність менше ніж 1%. [3][12]

Інший приклад сполуки з групи основ Шиффа також був використаний у PbZ -селективних електродах (ISEs). Селективність цього іонофора досліджувалась при різних добавках ліпофільної солі до мембран, а також з використанням різних пластифікаторів. Найбільш заважаючими серед досліджених іонів виявилися Ag⁺ та K⁺, для обох.

Також було досліджено реакцію електродів на зміни рН, і встановлено, що електроди суттєво змінювали потенціал у широкому діапазоні рН. Цей факт вказує на необхідність контролю рН під час визначення PbZ у реальних зразках. [3][13]

Коронандні ефіри — це велика група сполук, які використовувалися як іонофори в полімерних мембранах на основі розчинників для визначення PbZ²⁺. Було встановлено, що всі шістнадцять протестованих похідних реагують на форму PbA⁺, тобто на PbZ²⁺, асоційований з аніоном (ОН⁻ або NO₃⁻). Середні значення нахилів калібрувальних кривих відповідали реакції на одновалентні катіони (56–58 мВ/декаду). Всі вимірювання проводилися в діапазоні рН від 5 до 6.

Оцінити цей іонофор об'єктивно складно, оскільки у публікації подано дуже мало інформації про процедури та відсутні детальні дані щодо селективності. [3][14]

Дибензопіридин-18-краун-6 використовувався як іонофор для свинцю. Досліджувався вплив пластифікатора мембрани (ДБП і о-НПОЕ). В усіх випадках нахили калібрувальних кривих були близькі до нернстівських і становили від 28 до 33 мВ/декаду. Вплив пластифікатора на селективність був незначним. Найбільш заважаючими катіонами були Na^+ і K^+ . Слабка селективність по відношенню до натрію та калію є суттєвим недоліком цього іонофора, оскільки ці два катіони зазвичай присутні в природних зразках.[3][15]

Похідні діаз-краун-етерів також досліджувалися як іонофори для свинцю у ІСЕ. Властивості іонофора порівнювалися для трьох різних пластифікаторів: о-НПОЕ, ДОПП і ДБП. У випадках з о-НПОЕ та ДОПП відгуки електродів були близькими до нернстівських. Додатково було досліджено вплив різних додатків ліпофільної солі в мембрані на модифікацію коефіцієнта селективності. У всіх випадках було зафіксовано сильне заважання з боку HgZ і Ag^+ . Коефіцієнти селективності для PbZ відносно Na^+ , Li^+ і K^+ були дещо меншими за нуль. Незважаючи на низьку селективність, цей ІСЕ все ж був придатний для визначення PbZ шляхом титрування з ЕДТА.[3][16]

Представлено ще одну сполуку з родини аза-краун-етерів як іонофор для PbZ в ІСЕ. Як і раніше, було досліджено вплив ліпофільної солі на селективність. Найкращий результат було отримано для складу з 50% (моль:моль) ліпофільної солі відносно іонофора. Селективність значно покращилася для PbZ відносно Na^+ , Li^+ і K^+ . На жаль, низька селективність для свинцю(II) відносно Ag^+ , і HgZ залишилася. Отримані коефіцієнти селективності, ймовірно, є упередженими, оскільки електроди містили розчин свинцю(II) в ІФС і були кондиціоновані у розчинах свинцю(II).[3][17]

Похідне діаз-крону. У цьому випадку для мембрани з оптимізованим складом було отримано близьку до нернстівської відповідь для двовалентних катіонів. Коефіцієнти селективності для двовалентних катіонів були кращими

відносно одновалетних, що є основним недоліком цього іонофору. Крутість (нахил) для більшості заважаючих катіонів була значно нижчою за нернстівську, що свідчить про те, що отримані коефіцієнти селективності можуть бути спотворені. Електрод використовували для визначення свинцю(II) у стічних водах, а результати порівнювали з даними атомно-абсорбційної спектроскопії (ААС). Результати виявилися співставними.[3] [18]

З тієї ж групи сполук було досліджено ще одне похідне діаз-кроду як іонофор для свинцю(II)-селективних електродів. Ці іоноселективні електроди показали близьку до нернстівської відповідь щодо Pb^{2+} . Коефіцієнти селективності для Pb^{2+} над Cu^{2+} , Zn^{2+} та Mg^{2+} становили приблизно -3 за логарифмом, тоді як селективність щодо Na^{+} і Ca^{2+} була -1.8 та -1.4 відповідно. Катіон із найсильнішим завадним впливом був K^{+} , -0.2 , що є основним недоліком використання цього іонофору в екологічному аналізі свинцю(II). [3][19]

Іонофор із ціанідами як функціональними групами в кроун-ефірах успішно застосовували в іоноселективних електродах. Крім того, досліджували три різних пластифікатори (DBP, DOP і BA) як модератори селективності. Отримана відповідь була близькою до нернстівської. За результатами вимірювань селективності було встановлено, що жоден із досліджених катіонів не заважає Pb^{2+} , а найгірший коефіцієнт селективності для Pb^{2+} над Hg^{2+} був -3.05 . Це одна з найкращих селективностей Pb^{2+} над Hg^{2+} серед відомих свинцевих електродів. З іншого боку, електроди кондиціонувалися у розчині свинцю(II) високої концентрації, а нахили для завадних катіонів були нижчими за нернстівські, тому визначені коефіцієнти селективності могли бути упередженими. Схоже, що цей іонофор слід переоцінити відповідно до найновіших рекомендацій. Решта коефіцієнтів селективності були < -4.0 . Електроди застосовували для визначення свинцю(II) у воді, волоссі та їстівній олії. Результати порівнювали з даними

індуктивно-зв'язаної плазмової оптичної емісійної спектрометрії (ICP-OES) і виявили добру узгодженість.[3][20]

Ще одним прикладом похідних кроун-естерів як іонофорів в іоноселективних електродах є тіакроун-естери. Було досліджено вплив пластифікаторів (AP, NB, DBP і DOP) на селективність. При використанні AP як пластифікатора було зафіксовано відповідь, близьку до нернстівської — 29 мВ/декаду. Коефіцієнти селективності показали, що електроди були селективні щодо свинцю(II) порівняно з усіма дослідженими катіонами. Найсильніші завади надходили від Hg^{2+} , -1.82 , та Ag^+ , -2.09 . Це виняткові результати, оскільки зазвичай атоми сірки з подвійними зв'язками сильно взаємодіють із катіонами срібла та ртуті. Електроди містили розчин свинцю(II) в IFS та були кондиціоновані у розчині свинцю(II) високої концентрації, що свідчить про можливе упередження коефіцієнтів селективності. Для всіх інших катіонів коефіцієнти селективності були < -2.0 . Електроди використовували для визначення свинцю(II) у воді з рудників свинцю та цинку. Було отримано хорошу кореляцію результатів із даними ААС. [3][21]

В подальшому з'явилася нова група іонофорів для свинцю(II), коли в іоноселективних електродах були застосовані р-терт-бутилкалікс[4]арени. Електроди на основі цих іонофорів характеризувалися близькою до Нернстівської відповіддю (нахил = 30 мВ/декаду). Проте це було можливо лише в діапазоні рН від 2,1 до 4,0. За результатами вимірювання коефіцієнтів селективності було відзначено, що найбільше заважали іони Ag^+ , -0.42 , та Zn^{2+} , -0.49 . Ці ж електроди використовували для визначення свинцю(II) у попередньо оброблених зразках стічних вод, зібраних із води, що контактувала з використаними батареями. Висока точність визначення підтверджувалася методами атомно-абсорбційної спектроскопії (ААС) та індуктивно зв'язаної плазмової оптичної емісійної спектроскопії (ICP-OES). Цей іонофор є прикладом універсальності калікс[4]аренів.[3][22]

Інший похідний каліксарен, збагачений фосфорною оксидною групою, характеризувався нахилом 29,5 мВ/дец при використанні як іонофор. Коефіцієнти селективності для двовалентних катіонів були $< -2,2$, за винятком Hg^{2+} , для якого $= 7,68$. Коефіцієнти селективності для одновалентних катіонів становили: Na^+ , $-1,91$, K^+ , $-1,38$ та Ag^+ , $1,19$. Автори зазначили, що відсутність селективності свинцю(II) над ртуттю(II) та сріблом не є перешкодою для передбачених умов вимірювань.[3][23]

За кілька років потому той самий тип похідного каліксарену було досліджено як іонофор в іоноселективних електродах (ICE). Для електродів на основі цього іонофору було зафіксовано близьку до Нернстівської потенціометричну відповідь, проте потенціал електродів виявився стабільним лише в діапазоні рН від 3,0 до 5,0. За результатами вимірювання коефіцієнтів селективності було встановлено, що одновалентними катіонами можна знехтувати, на відміну від іонів з вищим зарядом, таких як Th^{4+} та Sm^{3+} . Коефіцієнти селективності відносно натрію і калію не наведені, тому порівняти цей іонофор з іншими складно. Крім того, для визначення коефіцієнтів селективності використовувався метод потенціалу співпадіння (match potential), який залежить від експериментальних умов і не рекомендований сучасними методичними вказівками. Електроди далі вивчали для визначення свинцю(II) у синтетичних зразках.[3][24]

Наступний похідний каліксарен було застосовано в іоноселективних мембранах із різними пластифікаторами (ТЕНР, DOS, DBP, DOP, TBP). У всіх випадках спостерігалася близька до Нернстівської відповідь, робочий діапазон рН становив від 2,0 до 6,0. Всі коефіцієнти селективності для свинцю(II) відносно інших досліджених заважаючих іонів були $< -1,0$. Неочікувано добру селективність свинцю(II) над ртуттю(II) та сріблом було отримано, < -1 . Електроди кондиціювали у розчині нітрату свинцю(II) високої концентрації, що може свідчити про упередженість отриманих коефіцієнтів селективності.[3][25]

Інший приклад похідних каліксарену з карбоксіфенільної азогрупи, які використовувалися як іонофор свинцю(II) в іоноселективних електродах, характеризувався близькою до Нернстівської відповіддю (29,4 мВ/декаду). Коефіцієнти селективності свинцю(II) відносно срібла та ртуті(II) були $> 1,0$. Інші катіони значно краще розрізнялися, за винятком Cs⁺, для якого $= -1,0$. [3][26]

Амідний ді-заміщений каліксарен було застосовано в іоноселективній мембрані, який характеризувався близькою до Нернстівської відповіддю — 29,7 мВ/декаду. Робочий діапазон рН становив від 3,5 до 5,0. Основним заважаючим іоном виявилося срібло, для якого селективність $= 1,1$. Для інших заважаючих іонів коефіцієнти селективності були меншими, $< -1,5$. Для визначення коефіцієнтів селективності застосовувався метод потенціалу співпадіння (match potential), який залежить від експериментальних умов і не рекомендований сучасними методичними вказівками. [3][27]

Калікс[4]арени, заміщені амідними групами, також були випробувані як іонофори, селективні до свинцю(II). Приготовані іоноселективні електроди характеризувалися близькою до Нернстівської відповіддю з нахилом 30,4–32,5 мВ/декаду. Всі коефіцієнти селективності були кращими для свинцю(II) порівняно з будь-яким іншим дослідженим катіоном. У цьому дослідженні коефіцієнти селективності свинцю(II) відносно срібла та ртуті(II) не надавалися. Найбільш заважаючим іоном виявився натрій, $= -1,1$. [3][28]

Новий тип каліксаренів, використаний як іонофор в іоноселективних електродах, — p-tert-бутил-гомоокса-калікс[3]арен ді(етиламід). Відповідь цих електродів з різними пластифікаторами була типовою для divalent катіонів (DEHA — 30,5 мВ/декаду, o-NPOE — 31,4 мВ/декаду) або близькою до Нернстівської для моновалентних катіонів (BBPA — 51,3 мВ/декаду). Найкращий коефіцієнт селективності до свинцю(II) було отримано з пластифікатором DEHA, де найбільшими заважаючими іонами були Ag⁺ і Na⁺, $-0,8$ і $-1,4$ відповідно. Інші коефіцієнти селективності були $\leq -2,0$. Оцінити цей іонофор складно, бо нахил калібрувальних кривих для

двовалентних і моновалентних катіонів залежав від використаного пластифікатора та впливав на отримані коефіцієнти селективності.[3][29]

Тіоаміди — це ще одна група сполук, що використовуються як іонофори свинцю в іоноселективних електродах. Завдяки новим підходам у потенціометрії цей іонофор успішно застосовували для зниження межі виявлення ІСЕ з покращеною селективністю, демонструючи відповідь, характерну для моновалентного катіону. Нові коефіцієнти селективності виявилися на кілька порядків нижчими за раніше опубліковані, проте електроди все ще потерпали від впливу кадмію і міді(II): 0,4 і –0,4 відповідно. [3][30]

Інший похідний тіоамід з групи каліксаренових іонофорів характеризувався близькою до Нернстівської відповіддю для двовалентного катіону (28,7 мВ/декаду) при використанні о-NPOE як пластифікатора. З отриманих коефіцієнтів селективності було встановлено, що значних заважаючих іонів немає. Всі коефіцієнти селективності були визначені як $< -3,0$.

Цей іонофор застосовували, щоб показати, як знизити межу виявлення і визначити незміщені коефіцієнти селективності, які виявилися на кілька порядків кращими, ніж раніше отримані. [3][31]

Група з п'яти похідних каліксаренів із групи тіоамідів була застосована в іоноселективних електродах і характеризувалась близькою до Нернстівської відповіддю. Виявлено, що ці сполуки мають високу селективність до свинцю(II) порівняно з усіма іншими дослідженими катіонами. Також було визначено константи стабільності комплексів, що підтверджує високу спорідненість до катіонів свинцю(II).[3][32]

Один із найновіших і дуже селективних до Pb²⁺ сполук — це новий каліксарен. Цей іонофор досліджували в мембранах на основі ПВХ, пластифікованих або ВВРА, або о-NPOE. Потенціометрична чутливість до свинцю(II) становила відповідно 29,2 та 27,5 мВ/десяток. Коефіцієнти селективності свинцю(II) щодо інших заважаючих іонів при використанні

ВВРА та o-NPOE як пластифікаторів були всі $< -3,9$. Ці коефіцієнти селективності свідчать, що цей іонофор має реальні шанси бути застосованим у екологічному аналізі різних зразків. У практичному застосуванні електроди на основі цього іонофору використовували для визначення свинцю(II) у свинцевому брукхті потенціометричним титруванням ЕДТА. Також було досліджено бензилдисульфід як іонофор, селективний до свинцю(II), у іоноселективних електродах. Середня потенціометрична відповідь цих електродів становила 29,2 мВ/десяток. Відзначено відносно хорошу селективність до свинцю(II) порівняно з іншими катіонами. Найбільше заважали іони Ag^+ та Na^+ , $-0,68$ та $-0,98$, тоді як інші двовалентні катіони були значно краще розрізнені.[3][33]

Та сама дослідницька група впровадила та описала використання фенілдисульфиду в іоноселективних електродах (ICE). Потенціометрична відповідь була близька до нернстівської (29,3 мВ/десяток), а коефіцієнти селективності були кращими, ніж для подібної сполуки — бензилдисульфиду. Було отримано кращу селективність свинцю(II) щодо Ag^+ , $-1,06$, та Na^+ , $-2,8$. Проте більші завади спостерігались через присутність Cu^{2+} у розчині, $-1,6$. Інші катіони були значно краще розрізнені, $< -2,0$. [3][34]

Дибензилфосфат також використовували як іонофор, селективний до свинцю(II). Застосування цієї активної сполуки в іоноселективних мембранах дало потенціометричну відповідь до двовалентних катіонів (30,1 мВ/десяток). Більшість коефіцієнтів селективності свинцю(II) щодо інших заважаючих іонів була низькою, $< -4,0$, за винятком Ag^+ , $-1,0$, та K^+ , $-2,8$. Отримані коефіцієнти селективності були імовірно спотворені, оскільки електроди містили розчин свинцю(II) в ІФС і кондиціонувалися у розчинах свинцю(II). [3][35]

Ще один приклад основи Шиффа, використаної як іонофор в іоноселективних електродах (ICE). Електроди на основі цієї сполуки характеризувалися близькою до нернстівської відповіддю щодо двовалентного катіона. Всі коефіцієнти селективності свинцю(II) щодо інших

заважаючих іонів були $< -2,5$, найбільшим заважаючим іоном виявився Ag^+ , $-2,6$, що є незвично високою селективністю свинцю(II) щодо срібла порівняно з іншими іонофорами свинцю(II). Електроди були кондиціоновані в розчині свинцю(II), тому коефіцієнти селективності можуть бути спотвореними. [3][36]

Похідні квінальдикової кислоти також застосовувалися як іонофори свинцю(II) в ІСЕ. Кут нахилу калібрувальних кривих варіювався залежно від рН розчинів: при рН=6,5 кут нахилу становив 31,0 мВ/десяток, а при рН=3,0 — 85,0 мВ/десяток. Автори припустили, що електроди чутливі до різних форм свинцю (наприклад, PbOH^+) при різних рН. Всі коефіцієнти селективності свинцю(II) щодо інших заважаючих катіонів були низькими, $< -3,4$, за винятком Cu^{2+} , $-1,3$. Варіація нахилу калібрувальних кривих у ІСЕ свинцю(II) ускладнює інтерпретацію коефіцієнтів селективності, а також електроди були заповнені розчином, що містить катіони свинцю(II), що може свідчити про спотворення отриманих коефіцієнтів селективності. [3][37]

Ще один приклад застосування похідної хіноліну як іонофора, селективного до свинцю(II), — її оксимна форма. Для електродів на основі цього іонофора спостерігалася близька до нернстівської потенціометрична відповідь (26,8 мВ/десяток). Визначені коефіцієнти селективності були подібними до раніше описаної похідної квінальдикової кислоти, при цьому найбільшим заважаючим іоном був Cu^{2+} , $-1,8$. Дивовижним було те, що електроди досить добре розрізняли катіони срібла та ртуті(II), $< -2,5$. Електроди містили розчин свинцю(II) в ІФС та були кондиціоновані в розчині високої концентрації свинцю(II), тому коефіцієнти селективності, ймовірно, були спотворені. [3][38]

Криптант(222) також використовувався як іонофор, селективний до свинцю(II), але потенціометрична відповідь до Pb^{2+} виявилася нижчою за нернстівську (23 мВ/десяток). Було встановлено, що робочий діапазон рН електродів на основі цього іонофора широкий — від 2,5 до 7,0. Коефіцієнти селективності Pb^{2+} щодо Na^+ та K^+ були 0,89 і 0,65 відповідно. Незважаючи

на відносно низьку селективність до свинцю(II), електроди на основі криптанту(222) використовувалися для визначення PbZ методом потенціометричного титрування з EDTA. Отримані результати порівнювалися з іншими методами аналізу. [3][39]

Похідні порфіринів також досліджували як іонофори для свинцю(II). Потенціометрична відповідь ICE на основі представленого порфірину була близькою до нернстівської (29,2 мВ на декаду). Всі коефіцієнти селективності свинцю(II) щодо досліджених катіонів були низькими, $< -2,5$, а для Ag^+ , $-1,93$. Такий коефіцієнт селективності свинцю(II) щодо срібла є справжнім досягненням, оскільки інші ICE значно страждають від присутності Ag^+ . Однак електроди містили розчин свинцю(II) в ІФС і були кондиційовані у розчині свинцю(II) високої концентрації, що свідчить про можливу упередженість коефіцієнтів селективності. Вимірювання проводили при $\text{pH} = 6,0$, оскільки потенціометрична відповідь негативно впливала на $\text{pH} < 6,0$. [3][40]

Дуже цікавим іонофором для свинцю(II), таким як знеболювальний препарат Піроксикам, було запропоновано та досліджено. Потенціометрична відповідь ICE на основі цього іонофору характеризувалась близькою до нернстівської (30,0 мВ на декаду) та високою селективністю до PbZ. Найбільш інтерферуючим іоном виявився UO_2^{2+} , $-0,43$. Цей іон зазвичай не враховується у вимірюваннях селективності, тому порівняти його значення для інших іонофорів складно. Іншими інтерферуючими катіонами були Ag^+ , $-1,2$, Cu^{2+} та Na^+ (для обох $-1,6$). Електроди використовували для визначення PbZ у невказаному (синтетичному) зразку. Результати, отримані за допомогою ICE, порівнювали з атомно-абсорбційною спектроскопією (ААС) і виявили їх порівнянними. [3][41]

Похідне нітробензойної кислоти також використовувалося в ICE як активний компонент, чутливий до свинцю(II). Для ICE на основі цього іонофору була зафіксована близька до нернстівської відповідь (29,0 мВ на декаду) з хорошою селективністю до PbZ. Найбільш інтерферуючими

катіонами були HgZ , $-1,4$, CdZ , $-1,92$, та Ag , $-2,0$. Такі коефіцієнти селективності свинцю(II) щодо срібла і ртуті(II) є важливим досягненням, однак електроди містили розчин свинцю(II) в ІФС і були кондиційовані у розчині свинцю(II) високої концентрації, що свідчить про упередженість коефіцієнтів селективності. Електроди застосовували для визначення PbZ у воді, взятій з мінерального джерела. Результати, отримані за допомогою ІСЕ, порівнювали з ААС і визнали порівнянними з урахуванням похибок обох методів.[3][42]

Інші іон-селективні електроди для PbZ були запропоновані з мембранами, що містять полімер та наночастинки PbO . Оксид свинцю(II) спочатку був отриманий за спеціальною процедурою, потім змішаний з ацетатом целюлози та диспергований в ацетоні. Після випаровування розчинника отримані мембрани використовувалися в ІСЕ. Було отримано близьку до нернстівської відповідь ($29,0$ мВ на десятикратне змінення концентрації) і дивовижно високу селективність до свинцю(II) щодо всіх досліджених катіонів, < -4.1 . [3][43]

З більш сучасних іонофорів, селективних до PbZ , нові бензо-заміщені макроциклічні діаміди, інтегровані в пластифіковану (диметилсебацат) мембрану на основі ПВХ, характеризувалися близькою до нернстівської відповіддю ($29,7$ мВ на десятикратне змінення) і були селективними до свинцю(II) щодо всіх інших досліджених катіонів -2.0 , окрім BaZ , -1.6 . Електрод використовували для визначення свинцю в штучному зразку методом потенціометричного титрування хроматом. [3][44]

Ще одним прикладом іонофору, селективного до свинцю(II), є бутіл-3-(2-фенілгідразоно)індолін-2-он, який характеризувався близькою до нернстівської відповіддю на PbZ — $31,0$ мВ на десятикратне змінення. Досить хороша селективність до свинцю(II) щодо інших іонів-інтерферентів була < -2.0 . Електрод використовували для визначення свинцю(II) в мінеральній породі. Отриманий результат добре узгоджувався з даними атомно-абсорбційної спектроскопії.[3][45]

Біс-тіоуреї також досліджували як іон-селективні електроди для свинцю(II). Серед них 1,3-біс(N-бензоїлтіоурейдо)бензен та 1,3-біс(N-фуроїлтіоурейдо)бензен використовувалися в пластифікованих мембранах на основі ПВХ. Вони характеризувалися близькою до нернстівської відповіддю (відповідно 31,5 та 30,0 мВ на десятикратне змінення концентрації). Коефіцієнти селективності для свинцю(II) щодо інших іонів-інтерферентів для обох іонофорів були в межах від -1.9 до -4.0 , за винятком CuZ , -1.0 . Коефіцієнти селективності свинцю(II) щодо міді(II) недостатні для застосування цього сенсора у рутинному екологічному аналізі. Електроди використовувалися для визначення свинцю(II) у ґрунті. Отримані результати добре узгоджувалися з даними ICP-MS.[3][46]

Ще одним прикладом іонофору, селективного до Pb(II) , є іонофор основи Шиффа 2,20-[1,3-феніленбіс(метилідиненітрило)]біс-[бензентіол]. Відповідь електродів була близькою до нернстівської для PbZ із коефіцієнтами селективності в межах від -1.2 до -3.7 . Автори зазначили, що електроди не показували нернстівської відповіді для іонів-інтерферентів, проте не вказали, що це може впливати на точність коефіцієнтів селективності. Знижена нернстівська відповідь, ймовірно, була викликана кондиціонуванням у розчині з високою концентрацією свинцю(II). Запропонований іон-селективний електрод для PbZ успішно застосовували для визначення свинцю у мінеральній воді, сироватці крові людини (підготовленій у клінічній лабораторії) та свинцевому сплаві. [3][47]

Представили два похідних поданду: 1,5-біс(2'-гідрокси-4'-нітрофенокси)-3-тіапентан (L1) і 1,5-біс(8'-оксибензопіридин)-3-тіапентан (L2) як іонофори свинцю. Електроди показали близьку до нернстівської відповідь, а коефіцієнти селективності підтвердили селективність іонофорів до свинцю(II). Коефіцієнти селективності були від -3.4 до -7.3 навіть щодо Ag і HgZ , окрім CuZ , для якого -1.2 . Електроди успішно використовувалися для визначення свинцю(II) у природних зразках (річка Гіндон і промислові стічні води). Результати порівнювали з методами атомно-

абсорбційної спектроскопії (AAS) та ICP-MS із хорошою узгодженістю. [3][48]

Використовували похідні бис(фенілгідрозоно-1H-тетразол-5-іл-ацетонітрилів) як іонофори свинцю в іон-селективних електродах. Електроди показали близьку до нернстівської відповідь для катіонів свинцю(II). Коефіцієнти селективності були визначені лише для кількох металевих катіонів. [3][49]

Запропонували похідне багат шарових вуглецевих нанотрубок (2-амінтіофенол-щеплені MWCNTs) як іонофор свинцю(II). Склад мембрани був оптимізований і показав близьку до нернстівської відповідь. Отримані коефіцієнти селективності свідчать про високу селективність до свинцю(II) щодо всіх досліджених металевих катіонів, < -3.5 . Електрод успішно застосовували для визначення концентрації PbZ в екологічних зразках, таких як ґрунти, стічні води, відходи свинцевих акумуляторів та чорний чай. Результати порівнювали з методом атомно-абсорбційної спектроскопії (AAS) із доброю узгодженістю. [3][50]

Напівпровідникові мікрочастинки полі(м-фенілендиміну) як унікальний твердий іонофор були запропоновані для електродів. Склад іон-селективної мембрани був оптимізований для досягнення близької до нернстівської відповіді. Отримані коефіцієнти селективності показали помірну селективність до свинцю(II). Автори зазначили, що визначили справжні коефіцієнти селективності, однак використання розчину свинцю(II) з високою концентрацією як іонноферментного розчину (IFS) свідчить про інше. Електроди використовувалися як індикаторні електроди у потенціометричному титруванні та для аналізу природних зразків (сеча людини, вода з крану та річкова вода). [3][51]

Багато описаних іонофорів не відповідають вимозі селективності до свинцю(II) щодо іонів-інтерферентів. З іншого боку, за останні десятиліття з'явилися деякі високоселективні іонофори для свинцю(II). На жаль, з цього дослідження також можна зробити висновок, що розвиток нових іонофорів

для сенсорної технології значно сповільнюється. Крім того, незважаючи на наявність чітких рекомендацій щодо визначення коефіцієнтів селективності, багато з них досі визначаються за умов, які не дозволяють отримати неупереджені коефіцієнти селективності. Також необхідно надавати детальну процедуру визначення potI , $\log K$ та інформацію про те, чи близькі нахили для іонів-інтерферентів до нернстівських. [3]

1.4 Характеристики іон-селективних електродів та методи їх визначення

Хоча ISE має переваги низької вартості, простоти використання та низьких витрат на обслуговування порівняно з багатьма іншими аналітичними методами, які потребують використання складних приладів, існують три основні обмеження ISE, які залишаються проблемами, а саме: перешкоди від інших іонів, вплив іонної сили розчину та потенційний дрейф з часом. [4]

1.4.1 Час відгуку (зазвичай <1 хв)

Час відгуку — це інтервал часу між моментом занурення електрода в новий розчин (з іншою концентрацією іона) та досягненням стабільного (± 1 мВ) або 90–95% від кінцевого значення потенціалу.

Методика визначення:

Готують два розчини з відомими концентраціями цільового іона: один з нижчою, другий з вищою концентрацією.

Наприклад: 1×10^{-3} М та 1×10^{-2} М PbZn.

Електрод занурюють у розчин з нижчою концентрацією до стабілізації потенціалу.

Потім його швидко переносять у розчин з вищою концентрацією (або навпаки).

Вимірюють, скільки часу проходить до стабілізації нового потенціалу або до досягнення 90% від очікуваного зміщення потенціалу.

Застосовують потенціометр з функцією запису або програмне забезпечення для побудови графіка $E(t)$, щоб точно визначити момент стабілізації.

На визначення впливають: тип мембрани, температура, стан поверхні мембрани, активність йонів у розчині, іонна сила та буферність середовища.

1.4.2 Оцінка відтворюваності

Оцінка відтворюваності (reproducibility assessment) — це визначення ступеня збіжності результатів, отриманих за однакових умов з використанням одного і того ж електрода, або різних електродів з однаковою конструкцією, при багаторазовому вимірюванні.

Оцінка відтворюваності — це визначення точності результатів вимірювань при багаторазовому їх виконанні за однією методикою, але з різними операторами, у різний час або на різному обладнанні. Щоб провести оцінку, беруть стандартний або контрольний зразок із відомою концентрацією аналіту, наприклад PbZ. Проводять декілька вимірювань цього самого зразка, зазвичай п'ять або більше. Далі обчислюють середнє значення, стандартне відхилення та відносне стандартне відхилення за формулою:

$$RSD = (S / \bar{x}) \times 100\% \quad (1)$$

де S — стандартне відхилення, $\bar{x}$ — середнє значення. Якщо RSD менше 5%, метод вважається відтворюваним. У методах високої точності цей показник має бути не більше 2%. Оцінка відтворюваності дозволяє встановити надійність методу при повторному використанні в різних умовах.

1.4.2.1 Середнє значення ($\bar{E}$):

Середнє значення — це арифметична сума всіх отриманих результатів, поділена на їхню кількість. Воно дає уявлення про типовий, узагальнений результат вимірювань у серії повторень.

Це значення використовується як оцінка реального значення параметра, який вимірюється. Воно згладжує випадкові коливання між окремими вимірюваннями і дозволяє точніше оцінити ефективність або точність методу.

$$\bar{E} = (E_1 + E_2 + \dots + E_n) / n \quad (2)$$

де:

$E_1, E_2, \dots, E_n$ — результати вимірювань

n — кількість вимірювань

Наприклад, якщо п'ять вимірювань концентрації PbZ дали значення:

1.01, 1.00, 1.02, 0.99, 1.00 мМ, то середнє значення:

$$(1.01 + 1.00 + 1.02 + 0.99 + 1.00) / 5 = 1.004 \text{ мМ}$$

1.4.2.2 Середнє квадратичне відхилення (σ):

Середнє квадратичне відхилення — це показник розсіювання результатів вимірювань відносно їх середнього значення. Воно показує, наскільки результати відхиляються в середньому від середнього значення. Цей показник потрібен для оцінки точності вимірювань. Чим менше середнє квадратичне відхилення, тим стабільніші результати й тим надійніше вимірювання.

$$\sigma = \sqrt{[(\sum(E_i - \bar{E})^2) / (n - 1)]} \quad (3)$$

де:

$\bar{E}$ — середнє значення

E_i — кожне окреме вимірювання

n — кількість вимірювань

1.4.2.3 Відносне стандартне відхилення (RSD, %):

Відносне стандартне відхилення — це стандартне (середнє квадратичне) відхилення, виражене у відсотках від середнього значення.

Використовується для оцінки точності серії вимірювань у відносних одиницях. Це дозволяє порівнювати розкид результатів, навіть якщо вимірювані величини мають різні порядки. Чим менше відносне стандартне відхилення, тим краща відтворюваність і точність методу.

$$RSD = (\sigma / \bar{E}) \cdot 100\% \quad (1)$$

Ці обчислення дають уявлення про стабільність та відтворюваність електрода. Якщо $RSD < 1\%$ — це дуже добре. Якщо $> 2-3\%$ — можливо, проблема з електродом або підготовкою розчину.

1.4.3 Розрахувати активності в розчині

Активність йонів у розчині — це ефективна концентрація йонів, яка враховує вплив міжйонних взаємодій у реальних розчинах.

Вона позначається як a , і визначається за формулою:

$$a = \gamma \cdot c \quad (4)$$

де

a — активність,

γ — коефіцієнт активності ($0 < \gamma \leq 1$),

c — молярна концентрація йону.

Щоб знайти a_i , потрібно:

Приготувати серію розчинів з відомими концентраціями іона, що визначається.

Виміряти потенціал електрода в кожному розчині.

Побудувати графік ЕРС проти $\log c_i$.

Кут нахилу лінії (в ідеалі — 59.16 мВ на десятиковий порядок при одновалентному іоні) дозволяє зробити висновок про наближеність до теоретичної поведінки.

Знаючи цей нахил і точку перетину з віссю, можна розрахувати активність або концентрацію іонів у невідомому зразку.

Цей метод дозволяє не тільки емпірично підтвердити чутливість електрода, а й оцінити лінійний діапазон визначення та межу виявлення.

У практиці часто будують калібрувальну криву як залежність $E = f(\log c_i)$ і вважають, що $\gamma_i \approx 1$ у розведених розчинах, тому $a_i \approx c_i$. Але в аналітичній роботі, де точність критична (особливо при високій іонній силі), необхідно враховувати активність.

Для розрахунку коефіцієнта активності γ_i в розбавлених водних розчинах використовують рівняння Дебая–Гюккеля, яке дає змогу перейти від концентрації до активності:

$$\log \gamma_i = -A \times z_i Z \times \sqrt{I} \quad (5)$$

де:

γ_i — коефіцієнт активності іона i ,

z_i — заряд іона,

I — іонна сила розчину,

A — стала, що залежить від температури та діелектричної проникності розчинника. Для води при 25 °C:

$$A \approx 0.509 \text{ (моль}^{-1/2} \cdot \text{л}^{1/2}\text{)}.$$

Іонна сила I визначається за формулою:

$$I = \frac{1}{2} \times \sum c \times z^2 \quad (6)$$

де сума береться за всіма іонами в розчині, c — їхні концентрації, z — заряди.

Це дозволяє врахувати міжіонні взаємодії в реальних розчинах, особливо якщо електрод застосовується не в ідеальних умовах. У роботі з іонселективними електродами, коли потрібно підвищити точність (наприклад, при вимірюваннях у природних водах або біологічних зразках), цей підхід критично важливий.

Для розчину з іонною силою $I = 0,0001$ М/л коефіцієнт активності для Pb^{2+} дорівнює 0,955, що становить 5% похибку вимірювання концентрації.

Під час побудови калібрувальної кривої для ISE з вищою концентрацією або більшою іонною силою, лінія має тенденцію до відхилення від лінійності через вищезгаданий вплив іонної сили на коефіцієнт активності. Крім того, іонна сила розчинів зразків може бути вищою, ніж у стандартів, через те, що розчини зразків часто можуть містити додаткові іони. Це може призвести до несумісності між калібрувальною кривою та зразком і помилками в інтерпольованих результатах, тобто калібрування ISE може бути недійсним для зразків води з різними діапазонами активності.

Щоб пом'якшити вплив іонної сили розчинів, до більшості зразків питної води можна застосувати порівнянну іонну силу. Буфер для коригування іонної сили (ISAB) можна використовувати для забезпечення постійної іонної сили невідомих зразків. Це може зменшити джерело невизначеності у вимірюваннях, встановлюючи коефіцієнти активності та потенціал дифузії приблизно на постійних значеннях, і таким чином мінімізуючи будь-які помилки, спричинені різницею в іонній силі між зразками та стандартами. Однак слід зазначити, що підтримка постійної іонної сили може змістити рівновагу реакцій відповідно до констант рівноваги, що призведе до труднощів у підтримці простежуваності

концентрації вільного Pb^{2+} . Крім того, на жаль, бракує еталонного матеріалу (стандарту) для ISE з Pb^{2+} та складних матриць, де можна було б перевірити аналітичні результати, отримані за допомогою ISE [4].

1.4.4 Діапазон лінійності

Діапазон лінійності для іоноселективного електрода (ISE) — це інтервал концентрацій іона-мішені, в якому залежність електродного потенціалу від логарифма концентрації (або активності) залишається лінійною, тобто відповідає рівнянню Нернста.

Його визначають експериментально: будують калібрувальну криву — графік залежності ЕРС від $\log [іона]$, використовуючи серії розчинів з відомими концентраціями. Ділянка графіка, де точки лягають на пряму лінію з очікуваним нахилом (близько 59.16 мВ/дек для одновалентного іона при 25°C), вважається діапазоном лінійності.

Верхня межа — коли потенціал перестає зростати через насичення або ефекти активності. Нижня межа — коли потенціал починає відхилятися через вплив фонових домішок, шуму або недостатньої чутливості.

1.4.5 Границя виявлення (LOD, може бути до 10^{-7} М)

Границя виявлення (межа визначення, detection limit) — це найменша концентрація іона, яку ще можна надійно відрізнити від нульового сигналу (фону) із прийнятною точністю та достовірністю.

Для іоноселективних електродів межу визначення оцінюють кількома способами:

Метод графічної екстраполяції: будують калібрувальну криву (ЕРС vs $\log[іона]$) й знаходять точку перетину лінійної ділянки з ділянкою насичення або відхилення від лінійності. Відповідна концентрація і буде межею виявлення.

Метод трьох сигма: обчислюють середнє значення сигналу фону та його стандартне відхилення (σ). Межа визначення — це концентрація, що дає сигнал, який перевищує фон щонайменше на 3σ .

Перетин з перешкодами: коли інтерферент починає домінувати над іоном-мішенню, межу визначення розраховують з урахуванням коефіцієнтів селективності (наприклад, за рівнянням Ніколського-Ейзенмана).

$$E = E^{\circ} + (RT / zF) \times \ln(a_i + \sum K^{\text{pot}}_{\{i,j\}} \times a_j^{(z_i/z_j)}) \quad (7)$$

де:

E — потенціал електрода,

E° — стандартний потенціал,

R — газова стала ($8.314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$),

T — температура в К,

F — стала Фарадея ($96485 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$),

z — заряд головного іона (іона визначення),

a_i — активність головного іона,

a_j — активність інтерферуєчого іона,

$K^{\text{pot}}_{\{i,j\}}$ — коефіцієнт селективності щодо інтерферуєчого іона j .

Чим нижча межа виявлення, тим більш чутливим вважається електрод.

1.4.6 E_0

Стандартний електродний потенціал (E°) — це потенціал електрода відносно стандартного водневого електрода при активності йонів, що беруть участь у електродній реакції, рівній 1 (тобто при концентрації 1 моль/л для розчинених речовин), температурі 25°C (298 K) і тиску 1 атм для газів.

Для іоноселективного електрода E_0 визначається як точка перетину калібрувального графіка (залежності ЕРС від $\log [a_i]$, де a_i — активність головного іона) з віссю y при $\log [a_i] = 0$, тобто коли $a_i = 1$.

Формально, з рівняння Нернста:

$$E = E^{\circ} + (RT / zF) \times \ln a_i \quad (8)$$

$$\text{При } a_i = 1 \rightarrow \ln a_i = 0 \rightarrow E = E^{\circ}$$

Отже, E_0 визначається як потенціал електрода при одиничній активності іона. Практично — методом екстраполяції калібрувального графіка.

1.4.7 Перевірка селективності

Перевірка селективності — це визначення здатності іонселективного електрода розрізняти головний іон (той, що вимірюється) від інших присутніх іонів (завадників).

Селективність оцінюють через селективні коефіцієнти, які позначають як $K^{pot}_{\{PbZ, M\}}$, де M — іон-завадник. Чим менше значення цього коефіцієнта, тим краща селективність.

Існують два основних методи:

1. Метод фіксованого інтерферента (Fixed Interference Method, FIM):
Електрод занурюють у розчини з постійною концентрацією завадника і змінюють концентрацію головного іона. Будують графік залежності ЕРС від $\log[PbZ]$, далі визначають точку, де ЕРС починає відхилятися від лінійної ділянки — це вплив завадника.
2. Метод змішаної розчинності (Separate or Mixed Solution Method, SSM):
Вимірюють ЕРС в окремих розчинах головного іона і завадника в однакових умовах (наприклад, при активності 0.01 моль/л), і за рівнянням Ніколського–Ейзенмана розраховують селективний коефіцієнт.

Обидва методи стандартизовані за рекомендаціями IUPAC.

Оскільки вимірювання ISE базується на потенціометрії, то селективність ISE свинцю до іонів, що заважають, є життєво важливою для забезпечення надійного виявлення та кількісного визначення концентрації іонів свинцю. На жаль, ISE не є повністю іоноспецифічними та чутливими до деяких інших іонів, що заважають, у різному ступені. Міжнародний союз чистої та прикладної хімії (IUPAC) рекомендував метод фіксованої інтерференції та метод окремого розчину для визначення коефіцієнтів селективності, оскільки для отримання справжнього або неупередженого коефіцієнта селективності необхідно виключити такі фактори, як

вилуговування, десорбція та можливий іонний обмін первинного іона з мембрани на водний зразок.

Для виявлення Pb^{2+} у питній воді або простих зразках води з навколишнього середовища слід досліджувати потенційно заважаючі іони, такі як FeZ , Na , CaZ , MgZ та CuZ , щоб визначити необхідні коефіцієнти селективності для досягнення достатньо низького рівня виявлення (LOD), що дозволить виявляти найвищу допустиму концентрацію свинцю у питній воді. [4]

На сьогоднішній день загальновизнано, що для визначення неупереджених (справжніх) коефіцієнтів селективності необхідно виключити вилуговування, десорбцію та йонний обмін основного йона з мембрани в зразок. Зазвичай десорбція та вилуговування основного йона відбуваються, якщо електрод кондиціонують у розчині з відносно високою концентрацією основного йона та/або якщо електрод містить внутрішній заповнювальний розчин (IFS), що містить відносно концентрований розчин основного йона. Якщо ж зразок містить високу концентрацію заважаючих йонів, може відбуватися йонний обмін, що призводить до забруднення зразка основним йоном.

Звісно, навіть упереджені коефіцієнти селективності дають уявлення про роботу сенсора і в багатьох випадках ці значення навіть ближчі до тих, що є релевантними для умов в реальних (екологічних) зразках — так звані практичні коефіцієнти селективності. Проте нині загальноприйнято, що для порівняння коефіцієнтів селективності різних іонофорів найкращим вибором є уніфікована процедура отримання неспотворених (об'єктивних) коефіцієнтів селективності. Результати, отримані за іншими протоколами, слід розглядати з особливою обережністю. [3]

Наприклад, ISE, заснований на свинцево-селективному іонофорі 4-трет-бутилкалікс[4]арентетракіс (тіооцтова кислота диметиламід), виявив логарифмічне значення коефіцієнта селективності для Na , CaZ , MgZ та CuZ дорівнює -3,9, -6,6, -6,1 та -2,1 відповідно, що вказує на те, що CuZ є

основною перешкодою в цьому випадку, можливо, через сильну конкуренцію міді зі свинцем під час осадження на електрод. Однак, можливо використовувати маскувальний реагент, такий як KCN, щоб мінімізувати або усунути вплив перешкод CuZ , оскільки KCN утворює комплекс з CuZ , не взаємодіючи з Pb^{2+} [4].

Перешкоджаючі катіони	Концентрація, моль/дм ³	Необхідний потенціометричний коефіцієнт селективності ($\log K_{\text{PbZ}}^{\text{M}^n}$)
Na	$3,5 \times 10^{-4}$	-3,9
K	$3,8 \times 10^{-5}$	-1,9
H	$1,8 \times 10^{-8}$	+4,7
H	$1,0 \times 10^{-4}$	-2,8
CaZ	$1,6 \times 10^{-3}$	-6,6
MgZ	$4,9 \times 10^{-4}$	-6,1
CuZ	$4,7 \times 10^{-8}$	-2,1
CdZ	$8,9 \times 10^{-1}$	-0,4

Табл. 1.1. Необхідні коефіцієнти селективності для PbZ -ISE для досягнення межі виявлення 7,2 нМ

Зрештою, слід зазначити, що при використанні традиційних приладів, таких як ICP-MS та ICP-AES для виявлення свинцю, проби води зазвичай підкислюють до рН 4 для оцінки загального вмісту свинцю, а не лише вільного, некомплексованого свинцю. Коли рН водного розчину становить близько 5 або вище, катіони Pb^{2+} можуть вступати в реакцію комплексоутворення з різними гідроксильними комплексами, перетворюючись на різні форми комплексу, такі як PbOH^+ , Pb(OH)_2 , Pb(OH)_3^- , $\text{Pb}_2(\text{OH})_3^+$ та $\text{Pb}_3(\text{OH})_4^{2+}$. [4]

Крім того, у деяких випадках свинцево-селективний електрод дає нернстівську відповідь на одновалентні катіони замість очікуваної відповіді

на двовалентний катіон, або навіть спостерігається змішана відповідь на обидва. Така поведінка пояснюється чутливістю до інших форм (наприклад, PbA^-), що залежить від складу мембрани, концентрації свинцю та типу аніону в розчині. Будь-яке відхилення від теоретичного нахилу слід інтерпретувати з особливою обережністю.

Теоретично, шляхом регулювання pH і зміни концентрації аніонів у вимірюваному розчині можна визначити селективність PbZ -селективних електродів до інших форм свинцю.

Форма комплексу	$\log K$
$PbOH$	-7.71
$Pb(OH)^-$	-17.12
$Pb(OH)_2$	-28.06
$Pb(OH)_3^-$	-6.36
$Pb(OH)_4^{2-}$	-23.88
$Pb(OH)_4^{2-}$	-20.88
$Pb(OH)_4^{2-}$	-43.60

Табл. 1.2. Гідроксикомплекси Pb^{2+} та відповідні їм $\log K$ відносно Pb^{2+}

Однак, для вмісту питної води комплексоутворення може бути незначним. Крім того, було показано, що токсичність металів пов'язана з активністю вільної форми іонів металів, а не із загальною концентрацією металів. Тим не менш, оскільки іоноселективні електроди чутливі лише до вільних іонів свинцю аналіту та не реагують на різні комплексні види аналіту, слід бути обережним при розмежуванні вільних та зв'язаних видів аналіту в аналізі видоутворення.

Оскільки забруднення питної води свинцем часто трапляється в будинках зі старими свинцевими трубами, тверді частинки свинцю можуть співіснувати з вільними іонами свинцю у старих водопровідних трубах. Ряд досліджень показав, що значний внесок свинцю, пов'язаного з твердими

частинками, може мобілізуватися як функція швидкості потоку та турбулентності в певних хімічних складах води. Свинцево-селективні ISE-сенсори не здатні виявляти тверді частинки свинцю. Під час регулювання іонної сили рН розчину зразка також можна одночасно знизити за допомогою кислотного буфера, перетворюючи всі можливі види свинцю на іони Pb^{2+} . Крім того, можна передбачити та кількісно визначити тверді частинки свинцю в питній воді шляхом розробки кореляційної моделі на основі розчиненого свинцю, властивостей води та рівноважної хімії. [4]

Більше того, потенціометричні вимірювання в аналітичних цілях здійснюються з використанням електрода порівняння з рідинним переходом. Це призводить до внеску дифузійного потенціалу у потенціал усієї потенціометричної комірки. Загальноприйнято вважати, що дифузійний потенціал є незначним або незалежним від складу розчину зразка, проте це може бути джерелом помилки. Ця помилка, хоч і відносно мала, призводить до значної похибки визначення (помилка в 1 мВ відповідає 4%, 8% та 12% помилці визначення для моно-, ді- та тривалентних іонів відповідно). Крім того було показано, що нахил характеристики ICE може бути неправильно інтерпретований, якщо не враховувати дифузійний потенціал. У цьому дослідженні, з цієї причини, нахили між 27 і 32 мВ на декаду навмисно називають близькими до нернстівських. Оскільки ICE використовуються в широкому діапазоні активності, не завжди легко оцінити, чи була калібрування проведена правильно. Для цього деякі дослідники запропонували статистичні процедури для перевірки калібрувальної кривої. Існують різні математичні підходи для оцінки дифузійного потенціалу. Найпоширенішим є рівняння Хендерсона. Насправді всі підходи дають подібні результати, проте в деяких випадках різниця в оцінках може становити кілька мілівольт, що призводить до значної похибки вимірювань. Також виявили, що сумарна невизначеність потенціометричного вимірювання переважно зумовлена впливом дифузійного потенціалу. Під час визначення коефіцієнтів селективності необхідно оцінювати дифузійний потенціал. [3]

1.4.8 Довготривала стабільність

Довготривала стабільність іоноселективних електродів — це здатність електрода зберігати свої аналітичні характеристики (чутливість, діапазон лінійності, границю виявлення, потенціал E , селективність) протягом тривалого часу використання або зберігання. Вона є ключовим показником надійності електрода в реальних умовах експлуатації.

Визначення проводиться експериментально шляхом періодичного вимірювання ЕРС у стандартних розчинах головного іона протягом певного часу (дні, тижні, місяці). За отриманими даними будують графік залежності потенціалу (або нахилу калібрувальної прямої) від часу.

Зміни оцінюють у вигляді:

зсуву потенціалу E ;

зменшення або нестабільності нахилу прямої Нернста;

зменшення довжини діапазону лінійності;

погіршення відтворюваності показань.

Допустимі зміни зазвичай не мають перевищувати $\pm 1\text{--}2$ мВ/день при стабільному зберіганні в оптимальних умовах.

Основною причиною дрейфу потенціалу є витік іонного потоку через сенсорні мембрани ISE. Швидкість та ступінь дрейфу можуть змінюватися залежно від таких факторів, як типи ISE та електродів порівняння, а також таких як вік та ступінь забруднення електродів. Дрейф потенціалу ISE можна перевірити за допомогою стандартного розчину або подолати, часто вимірюючи один калібрувальний розчин між вимірюваннями зразків, а потім повторно калібруючи, коли значення потенціалу виходить за межі прийнятного рівня. Після того, як ступінь дрейфу відомий, можна знайти оптимальний час використання або кількість аналізованих зразків, перш ніж калібрування стане необхідним. Крім того, розроблені математичні моделі для оцінки дрейфу потенціалу, що залежить від часу [4].

1.5 Потенціалостатична електрополімеризація

Потенціостатична полімеризація (тобто осадження при фіксованій напрузі) — один із найпоширеніших методів створення полімерних плівок, особливо якщо немає доступу до повноцінного потенціостата.

Переваги потенціостатичної полімеризації:

Простота. Достатньо джерела стабільної напруги (навіть лабораторний блок живлення, яким ми й користувалися);

Легко реалізувати без складної електроніки;

Відтворюваність. Якщо розчин стабільний і умови однакові, товщина та склад плівки будуть повторюваними;

Контроль товщини. Час осадження прямо впливає на товщину плівки (можна масштабувати);

Пряма залежність: струм $\rightarrow$ швидкість полімеризації. Струм падає в міру утворення полімерного шару $\rightarrow$ дає уявлення про кінетику;

Менше побічних реакцій. Якщо правильно вибрати потенціал, можна уникнути окиснення розчинника або небажаних домішок;

Недоліки потенціостатичної полімеризації:

Немає інформації про електрохімічні процеси. На відміну від ЦВА, не видно, в якій області окиснення йде полімеризація.

Неможливо побачити появу чи зникнення піків.

Ризик надлишкової полімеризації:

Якщо потенціал вибрано занадто високим — утворюються густі, погано адгезивні плівки;

Такі плівки можуть мати низьку провідність або бути крихкими;

Немає селективності:

Якщо у розчині кілька окислюваних речовин — всі, що активні при цьому потенціалі, будуть полімеризуватись одночасно;

Струм змінюється з часом. Полімерна плівка росте $\rightarrow$ опір збільшується $\rightarrow$ струм падає $\rightarrow$ швидкість полімеризації нелінійна;

Точне визначення потенціалу критичне. Якщо трохи нижче — полімер не росте;

Якщо трохи вище — йдуть побічні реакції або деградація;

Тому потенціостатичну полімеризацію доцільно використовувати лише тоді, коли немає потенціостата, вже відома оптимальна напруга полімеризації, потрібна масова осадка на багато електродів одночасно, утворюються прості плівки поліаніліну, ППіР (поліпіролу), ПТФ (політіофену) тощо.

РОЗДІЛ 2

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1 Очищення платинових електродів:

Електрополімеризацію проводили на 3 різних платинових очищених електродах.

Хімічна очистка: Електроди на 10-15 хв. внесли в 1 М HCl.

Електрохімічна очистка: Для електрохімічного очищення вибрані електроди промивалися дистильованою водою, та електрохімічно очищалися проти несправного платинового електрода в 1 М HCl.

Подавали на електрод +1,2 В на протязі 30 с, а потім -0,2 В на протязі 10 секунд. Повторили данну процедуру 5 разів.

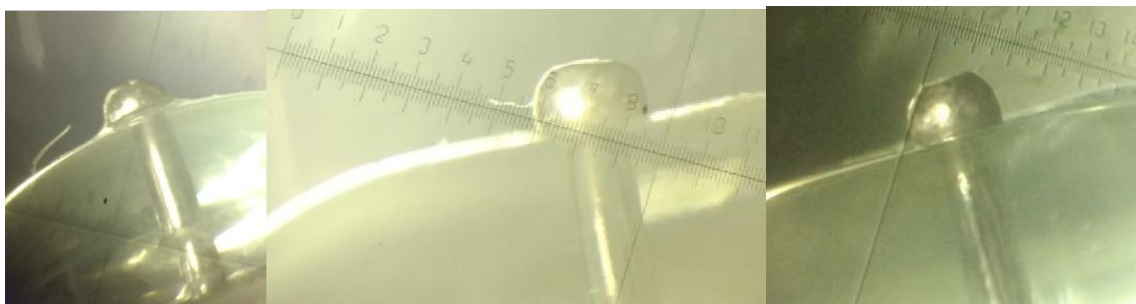


Рис. 2.1 Вибрані платинові електроди під мікроскопом

2.2 Сополімеризація/допування поліаніліну та хризоїдину

Електрополімеризація:



Рис. 2.2 Приготовані розчини для нанесення плівок на електроди

Розчин 1: 0,1 М солянокислого аніліну, 0,05 М хризоїдину, 0,005 М лаурилсульфату натрію в 1 М HCl, pH < 2.

Необхідно, щоб співполімеризувати анілін з хризоїдином;

Розчин 2: 0,1 М солянокислого аніліну, 0,001 М хризоїдину, 0,005 М лаурилсульфату натрію в 1 М HCl, pH < 2.

Необхідно, щоб електрополімеризувати анілін в присутності низької концентрації хризоїдину;

Розчин 3:

1) 0,1 М солянокислого аніліну, 0,005 М лаурилсульфату натрію в 1 М HCl, pH < 2.

2) 0,001 М хризоїдину, 0,005 М лаурилсульфату натрію в 1 М HCl, pH < 2.

Необхідно, щоб пошарово полімеризувати та допувати плівку поліаніліну хризоїдином, чергуючи розчини з хризоїдином та аніліном.

Приготовані розчини залишили на 18 годин.

1 Електрод в 1 розчині. Проводили струм при напрузі 0,8-1,2 В на протязі 5 хв.



Рис. 2.3 Електрод 1 до та після процедури

Плівка наче й не утворилась, але мале пожовтіння все ж було видно.

2. Проводили струм при напрузі 0,8-1,2 В на протязі 5 хв.

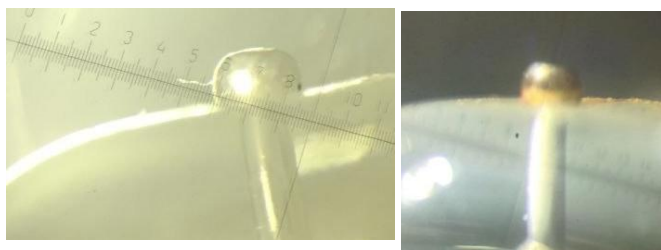


Рис. 2.4 Електрод 2 до та після процедури

На заглибленні електроду появилась синя плівка.

3. Проводили струм при напрузі 0,8-1,2 В на протязі 1 хв. почергово в кожному розчині по 5 разів.

Утворилася ледь помітна плівка зеленого відтінку.



Рис 2.5 Електрод 3 до та після процедури

Утворені плівки промили і поставили кондиціонуватись в розчині 0,001 М $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ на протязі 3 днів.

Через три дні на 2 та 3 електродах було вже явно видно темносині плівки.

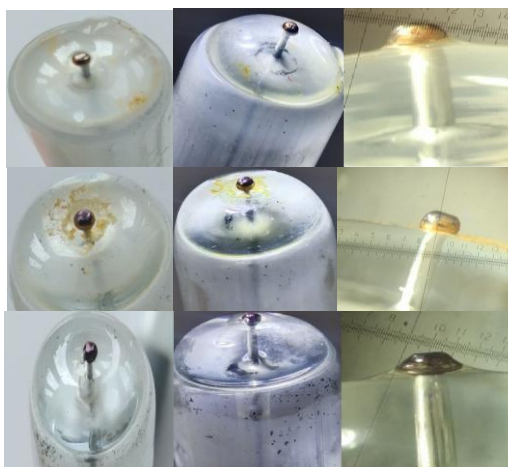
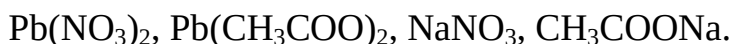


Рис 2.6 Отримані електроди після кондиціонування

2.3 Визначення властивостей отриманих електродів

Для визначення параметрів були обрані наступні речовини:



Для вимірювання ЕРС електроди були попередньо відновлено від забруднень в 0,1 М НСІ.

Для приготування ацетатного буферу рН 5 1 л. взяли 120 мл 0,5 М CH_3COOH та 700 мл CH_3COONa 0,2 М, приготованого розчиненням 19,04 г. $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

рН метр показав значення рН = 5,17.

рН 10 мл буферу в 100 мл = 5,24, що достатньо для зберігання в ньому йонів Pb^{2+} й не дозволяти їм переходити в гідроксиди.

Шляхом кратного розведення 10^{-3} М маточних розчинів $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, NaNO_3 , CH_3COONa було приготовлено по 7 предкалібрувальних розчинів в діапазоні концентрацій 10^{-10} - 10^{-4} М для кожної окремої речовини в колбах на 250 мл шляхом відбору від попереднього розчину в 10 раз вищої концентрації 25 мл і з допомогою скляної піпетки переносили його в наступну мірну колбу на 250 мл й доводили дистильованою водою до мітки й так зберігали.

В день проведення визначень готувалися безпосередньо самі калібрувальні розчини 10^{-4} - 10^{-11} М шляхом перенесення в мірні колби 10 мл аліквот відповідних розчинів до 10 мл буферу й доведенням розчинів до мітки.

Через велику кількість факторів, часто невідомих, які впливають на визначення ЕРС розчинів в особливості з допомогою немодифікованих платинових електродів збір даних ЕРС хоча б для одного ряду калібрувальних розчинів однієї речовини необхідно проводити в межах одного дня.

Для вимірювання ЕРС електроди попередньо кондиціонували в 10^{-7} М відповідних розчинів 10-30 хв., й потім починалися вимірювання самих

калібрувальних розчинів з 10^{-11} до 10^{-4} М, для зменшення впливу високих концентрацій на забруднення електродів.

Вважалося, що значення ЕРС стабілізувалися, якщо на протязі 60 с. значення ЕРС не змінювались більше, ніж на ± 1 mV.

Вимірювання проводилось по три рази. Вийнятком являються визначення експериментальними електродами

Результати вимірів записано в вигляді таблиці, де занотовували вид електрода, яким визначають проби, вид розчину і його $-\lg C$, відповідні показники ЕРС та час відгуку електроду.

ЕРС в mV				Час відгуку в хв		
Рb(NO3)2						
Платиновий електрод						
-lg C	1	2	3	1	2	3
11	372	379	355,2	н	н	н
10	356,6	356,6	356,6	н	н	н
9	357,6	357,8	358,5	н	н	н
8	349	349,4	349,2	н	н	н
7	329	330	328	н	н	н
6	335	335	336	н	н	н
5	335	335	335	н	н	н
4	320	316	316	н	н	н
Модифікований платиновий електрод 1						
-lg C	1	2	3	1	2	3
11	376	378	379	4	1	2
10	371	371	374	9	1	6
9	381	386	388	5	1	1
8	383	384	386	7	1	1
7	388	387	386	2	3	1
6	373	373	376	6	1	5
5	384	382	382	2	2	1
4	387	385	386	6	3	2
Модифікований платиновий електрод 2						
-lg C	1	2	3	1	2	3
11	357	359	355	8	3	1

10	358	360	361	7	3	2
9	361	360	361	1	5	2
8	367	365	366	1	1	1
7	379	381	382	3	5	3
6	383	382	382	8	1	1
5	380	380	379	7	5	2
4	380	380	381	1	1	1
Модифікований платиновий електрод 3						
-lg C	1	2	3	1	2	3
11	332	332	332	2	2	2
10	333	333	331	1	1	2
9	338	338	340	4	2	1
8	338	337	339	1	1	1
7	360	361	361	8	7	5
6	367	364	360	11	12	12
5	369	371	373	5	3	1
4	379	379	373	2	2	2
Pb(CH ₃ COO) ₂						
Платиновий електрод						
-lg C	1	2	3	1	2	3
11	315	315	313	9	9	9
10	316	321	319	3	7	8
9	326	325	323	4	4	4
8	320	327	327	10	8	6
7	329	312	315	10	12	5
6	324	326	323	5	5	5
5	311	307	310	4	8	6
4	300	296	329	5	5	5
Модифікований платиновий електрод 1						
-lg C	1	2	3	1	2	3
11	383	386	388	4	3	1
10	385	387	388	1	1	2
9	389	391	392	1	1	1
8	388	389	389	9	1	2
7	385	388	390	3	3	1
6	390	390	389	3	3	4

5	376	377	379	3	3	2
4	379	373	374	3	6	4
Модифікований платиновий електрод 2						
-lg C	1	2	3	1	2	3
11	366	369	370	3	2	2
10	374	377	377	3	2	2
9	374	375	377	3	3	2
8	374	376	378	2	2	2
7	374	377	378	4	3	3
6	369	373	374	3	3	3
5	364	367	369	3	3	2
4	365	364	365	2	2	3
Модифікований платиновий електрод 3						
-lg C	1	2	3	1	2	3
11	341	343	342	2	1	1
10	352	352	352	2	1	2
9	352	352	352	1	2	3
8	352	356	355	3	1	1
7	354	355	355	1	2	1
6	351	351	352	1	3	3
5	353	352	354	3	3	3
4	346	346	346	2	2	2
NaNO ₃						
Платиновий електрод						
-lg C	1	2	3	1	2	3
11	342	345	349	4	5	7
10	341	348	348	8	8	5
9	335	337	339	4	5	2
8	332	335	334	2	5	5
7	329	330	332	3	2	2
6	331	330	327	5	5	8
5	335	337	332	4	3	7
4	339	345	346	9	5	6
Модифікований платиновий електрод 1						
-lg C	1			1		
11	385			1		

10	389	2
9	393	1
8	395	8
7	395	2
6	398	8
5	404	8
4	382	4
Модифікований платиновий електрод 2		
-lg C	1	1
11	378	4
10	376	5
9	378	3
8	393	3
7	381	6
6	378	3
5	380	3
4	372	3
Модифікований платиновий електрод 3		
-lg C	1	1
11	352	1
10	353	1
9	352	2
8	357	2
7	356	4
6	351	3
5	349	2
4	349	4

Табл. 2.1 Отримані дані ЕРС та часів відгуку модифікованих та немодифікованих електродів в концентраціях відповідних розчинів
Час відгуку:

Середнє значення ($\bar{E}$) між трьома повторами вимірювань

	Pb(NO ₃) ₂				Pb(CH ₃ COO) ₂				NaNO ₃				Сер. значен ня по - lg C
-lg C	п	1	2	3	п	1	2	3	п	1	2	3	

11	Н	2.33	4	2	9	2.67	2.33	1.33	5.33	1	4	1	3.18
10	Н	5.33	4	1.33	6	1.33	2.33	1.67	7	2	5	1	3.36
9	Н	2.33	2.67	2.33	4	1	2.67	2	3.67	1	3	2	2.42
8	Н	3	1	1	8	4	2	1.67	4	8	3	2	3.42
7	Н	2	3.67	6.67	9	2.33	3.33	1.33	2.33	2	6	4	3.88
6	Н	4	3.33	11.67	5	3.33	3	2.33	6	8	3	3	4.79
5	Н	1.67	4.67	3	6	2.67	2.67	3	4.67	8	3	2	3.76
4	Н	3.67	1	2	5	4.33	2.33	2	6.67	4	3	4	3.45
Сер. знач.		3.04	3.04	3.75	6.5	2.71	2.58	1.92	4.96	4.25	3.75	2.38	3.53

Табл. 2.2 Середні значення часів відгуків електродів в розчинах

Це говорить нам про те, що на час визначення не сильно впливає концентрація речовини в розчині, але дещо впливає сам вид йонів у розчині на певні види електродів (платиновий електрод дає швидше відповідь в зразках NaNO_3 , чим в $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, а більшість з модифікованих електродів - навпаки.

Порівняння часу відгуку між електродами				
№	Платиновий електрод	1 електрод	2 електрод	3 електрод
1	9	2.33	4	2
2	6	5.33	4	1.33
3	4	2.33	2.67	2.33
4	8	3	1	1
5	9	2	3.67	6.67
6	5	4	3.33	11.67
7	6	1.67	4.67	3
8	5	3.67	1	2
9	5.33	2.67	2.33	1.33
10	7	1.33	2.33	1.67
11	3.67	1	2.67	2
12	4	4	2	1.67
13	2.33	2.33	3.33	1.33
14	6	3.33	3	2.33

15	4.67	2.67	2.67	3
16	6.67	4.33	2.33	2
17	-	1	1	1
18	-	2	1	1
19	-	1	2	2
20	-	8	2	2
21	-	2	4	4
22	-	8	3	3
23	-	8	2	2
24	-	4	4	4
Сер	5.73	3.33	2.67	2.68

Табл. 2.3 Середні часи відгуку між електродами

Це говорить про те, що нанесення плівки на платиновий електрод більш ніж в 2 рази пришвидшило відгук електроду.

Оцінка відтворюваності значень ЕРС:

Середнє значення ($\bar{E}$)

-lg C	Pb(NO ₃) ₂				Pb(CH ₃ COO) ₂				NaNO ₃			
	п	1	2	3	п	1	2	3	п	1	2	3
11	369	378	357	332	314	386	368	342	345	385	378	352
10	356	372	360	332	319	387	376	352	346	389	376	353
9	358	385	361	339	325	391	375	352	337	393	378	352
8	349	384	366	338	325	389	376	354	334	395	393	357
7	329	387	381	361	319	388	376	354	330	395	381	356
6	335	374	382	364	324	390	372	351	329	398	378	351
5	335	383	380	371	309	377	367	353	335	404	380	349
4	317	386	380	377	308	375	365	346	343	382	372	349

Табл. 2.4 Середні значення ЕРС електродів у відповідних розчинах

З даної таблиці видно, що в розчині Pb(NO₃)₂ платиновий електрод показує майже стабільне зменшення ЕРС, модифікований електрод 1 - значне зашумлення, а модифіковані електроди 2 та 3 - майже стабільне збільшення ЕРС.

Всі електроди в розчинах Pb(CH₃COO)₂ спочатку нарощують свою ЕРС, а потім при досягненні вищих концентрацій - зменшують. Можливо це

пов'язано з чутливістю мембрани до окисних ацетат йонів, до певної межі, а після досягнення вищих рівнів концентрації свинця в розчині стає більше асоціатів плюмбум та ацетат йонів, що зменшують загальну кількість Pb^{2+} в розчині.

В розчинах $NaNO_3$ можна побачити схожу тенденцію, але різниця ЕРС між максимумами та мінімумами в даних розчинах порівняно з $Pb(NO_3)_2$, особливо для модифікованого електроду 3.

З наявних даних можна припустити, що модифікація електродів дійсно допомогла покращити чутливість платинового електроду до Pb^{2+} , але необхідно ще переглянути вплив ацетат йонів без Pb^{2+} , щоб переконатися, що відмінність показників зумовлена саме утворенням комплексів свинцю та ацетату, а не впливом на ЕРС безпосередньо ацетат йонів.

Середнє квадратичне відхилення (σ)

-lg C	$Pb(NO_3)_2$				$Pb(CH_3COO)_2$				$NaNO_3$			
	п	1	2	3	п	1	2	3	п	1	2	3
11	299.28	4.75	8	0	2.75	12.75	8.75	2	24.75	н	н	н
10	0.27	6	4.75	2.75	12.75	4.75	6	0	32.75	н	н	н
9	0.45	26	0.75	2.75	4.75	4.75	4.75	0	8	н	н	н
8	0.11	4.75	2	2	32.75	0.75	8	8.75	4.75	н	н	н
7	2	2	4.75	0.75	164.75	12.75	8.75	1	4.75	н	н	н
6	0.75	6	0.75	24.75	4.75	0.75	14	0.75	8.75	н	н	н
5	0	2.75	0.75	8	8.75	4.75	12.75	2	12.75	н	н	н
4	10.75	2	0.75	24	648.75	20.75	0.75	0	28.75	н	н	н

Табл. 2.5 Середні квадратичні відхилення ЕРС електродів в вибраних розчинах

Відносне стандартне відхилення (RSD, %)

-lg C	$Pb(NO_3)_2$				$Pb(CH_3COO)_2$				$NaNO_3$			
	п	1	2	3	п	1	2	3	п	1	2	3
11	81	1.26	2.24	0	0.87	3.3	2.38	0.58	7.17	н	н	н
10	0.08	1.61	1.32	0.83	4	1.23	1.6	0	9.46	н	н	н
9	0.13	6.75	0.21	0.81	1.4	1.21	1.27	0	2.37	н	н	н

8	0.03	1.24	0.55	0.59	10	0.19	2.1	2.47	1.42	н	н	н
7	0.6	0.52	1.25	0.2	51	3.3	2.33	0.28	1.44	н	н	н
6	0.22	1.6	0.2	6.8	1.47	0.19	3.76	0.21	2.66	н	н	н
5	0	0.72	0.2	2.16	2.83	1.26	3.47	0.57	3.8	н	н	н
4	3.4	0.52	0.2	6.4	210.6	5.53	0.2	0	8.4	н	н	н

Табл. 2.6 Відносні стандартні відхилення ЕРС електродів у вибраних розчинах

З даної таблиці наглядно видно, що модифікація платиногового електроду значно покращує стабільність та відтворюваність показників ЕРС.

Визначення нахилів Нернста:

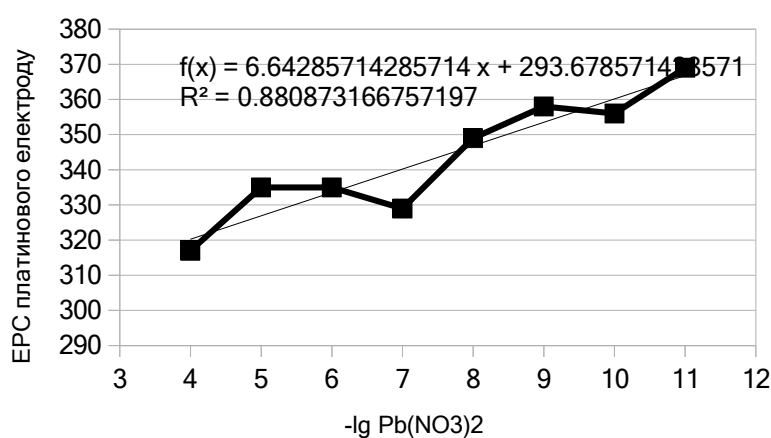


Рис. 2.7 Залежність ЕРС від концентрації $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ на платиновому електроді

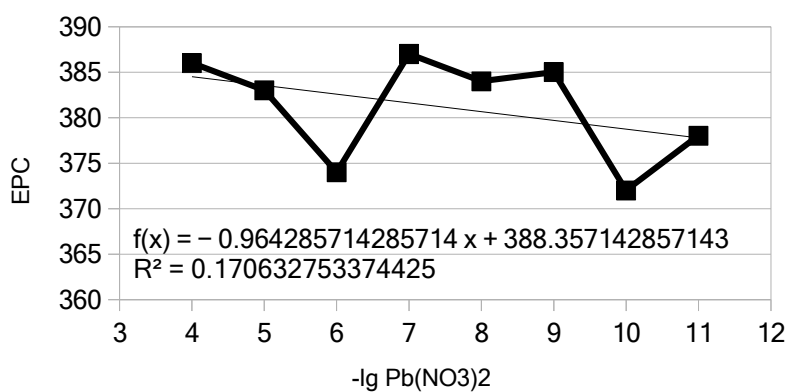


Рис 2.8 Залежність ЕРС від концентрації $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ на модифікованому платиновому електроді 1

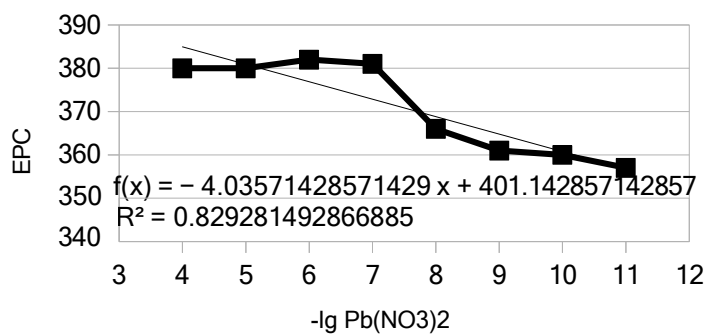


Рис 2.9 Залежність ЕРС від концентрації $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ на модифікованому платиновому електроді 2

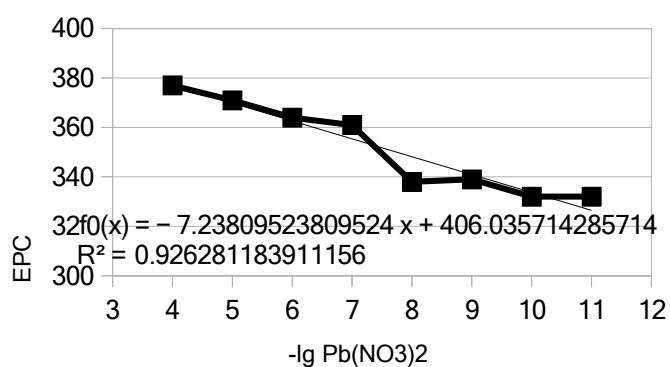


Рис 2.10 Залежність ЕРС від концентрації $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ на модифікованому платиновому електроді 3

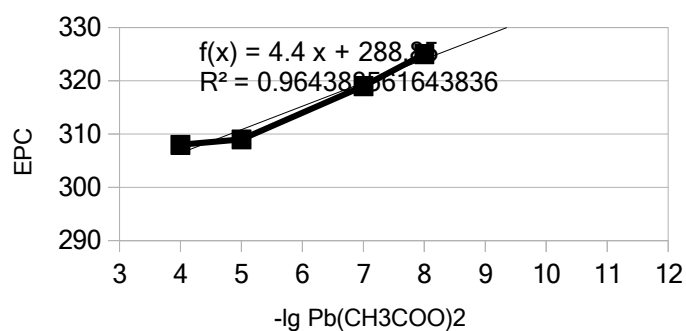


Рис 2.11 Залежність ЕРС від концентрації $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ на платиновому електроді

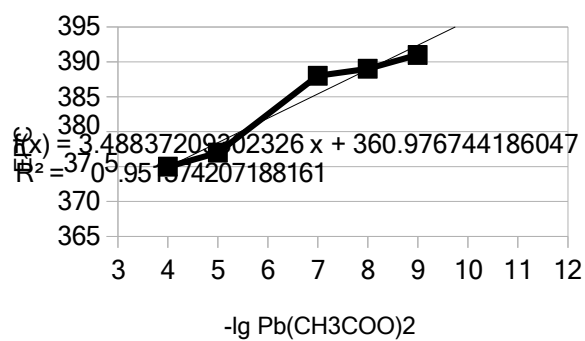


Рис 2.12 Залежність ЕРС від концентрації $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ на модифікованому платиновому електроді 1

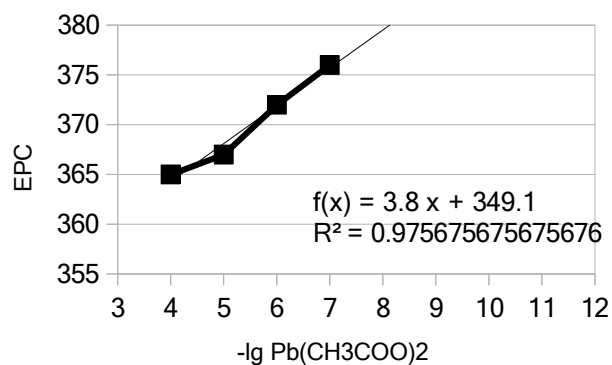


Рис 2.13 Залежність ЕРС від концентрації $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ на модифікованому платиновому електроді 2

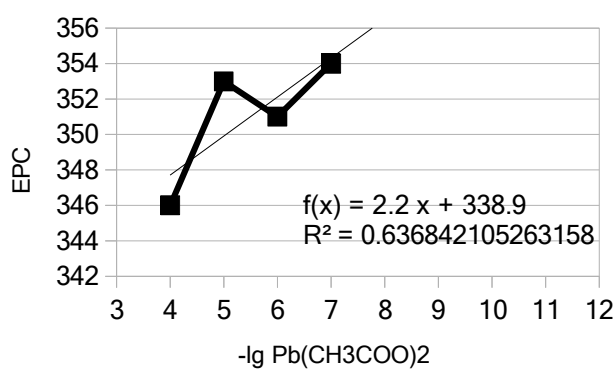


Рис 2.14 Залежність ЕРС від концентрації $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ на модифікованому платиновому електроді 3

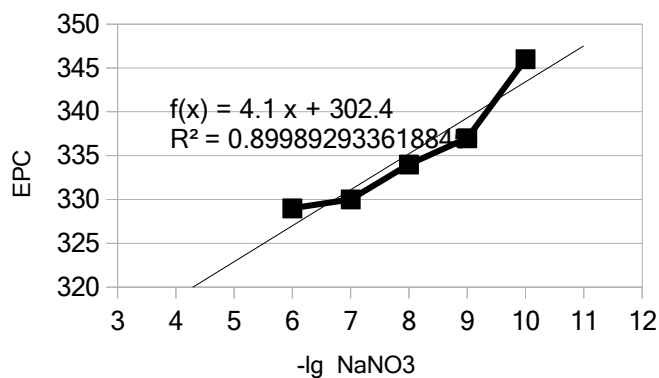


Рис 2.15 Залежність ЕРС від концентрації NaNO_3 на платиновому електроді

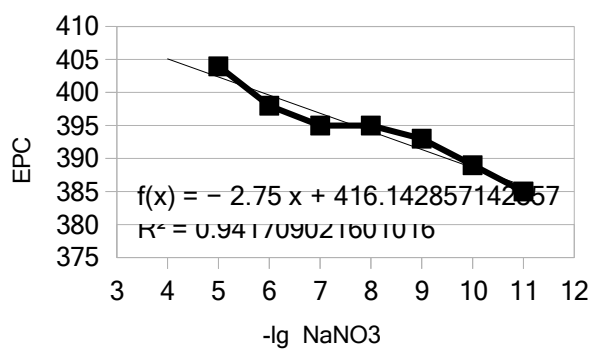


Рис 2.16 Залежність ЕРС від концентрації NaNO_3 на модифікованому платиновому електроді 1

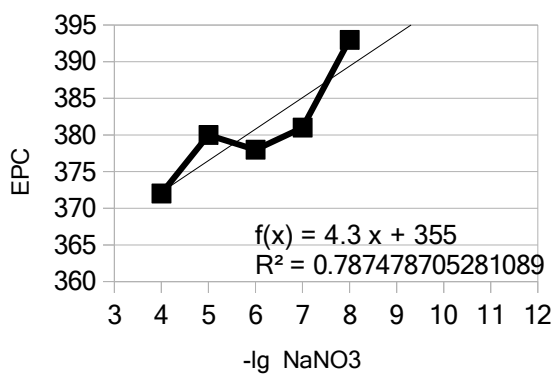


Рис 2.17 Залежність ЕРС від концентрації NaNO_3 на модифікованому платиновому електроді 2

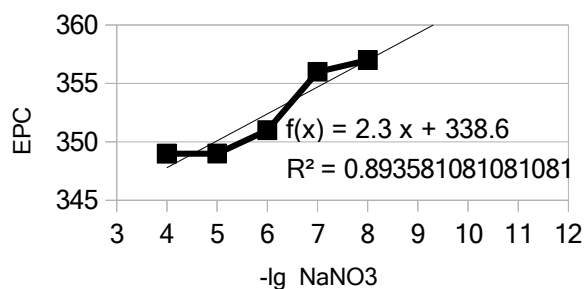


Рис 2.18 Залежність ЕРС від концентрації NaNO₃ на модифікованому платиновому електроді 3

По графікам помітно, що в більшості випадків спостерігається непогана лінійність, окрім графіків № 2 та 8.

	Pb(NO ₃) ₂				Pb(CH ₃ COO) ₂				NaNO ₃			
	п	1	2	3	п	1	2	3	п	1	2	3
Нахил, mV/dec	6.64	н	4.04	7.24	4.4	3.49	3.8	н	4.1	2,75	4,3	2,3
Діапазон концентрацій, -lg C	4-11	н	4-11	4-11	4-8	4-9	4-7	н	6-10	5-11	4-8	4-8
E ₀	294	388	401	406	289	361	349	339	302	416	355	338

Табл. 2.7 Нернстівські нахили, діапазони концентрацій та E₀ для отриманих електродів

Жоден з електродів не показав нахилу хоч якось близького до Нернстівського для двовалентних йонів і часто лінійність проявляється лише в певних межах і в повній мірі лише для Pb(NO₃)₂.

б) За рівнянням Дебая–Гюккеля:

Іонна сила I визначається за формулою:

$$I = \frac{1}{2} \times \sum c \times z^2 \quad (6)$$

де сума береться за всіма іонами в розчині, c — їхні концентрації, z — заряди

Оскільки всі досліджувані розчини містили в собі 10% ацетатного буферу (10 мл на 100 мл), з концентраціями CH₃COOH та CH₃COONa 0,06 та 0,14 М відповідно, то його теж необхідно включити в рівняння, як доданки:

$$\text{CH}_3\text{COO}^- = 0,006 + 0,014 = 0,02 \text{ М}$$

$$H^+ = 0,006 \text{ M}$$

$$Na^+ = 0,014 \text{ M}$$

Тобто вплив буферу на іонну силу завжди рівний 0,04 М.

А сама йонна сила розчинів = 0,02, через надто малий вплив йонів в розчині.

Для розрахунку коефіцієнта активності γ_i в розбавлених водних розчинах використовують рівняння Дебая–Гюккеля, яке дає змогу перейти від концентрації до активності:

$$\log \gamma_i = -A \times z_i Z \times \sqrt{I} \quad (5)$$

де:

γ_i — коефіцієнт активності іона i ,

z_i — заряд іона,

I — іонна сила розчину,

A — стала, що залежить від температури та діелектричної проникності розчинника. Для води при 25 °С:

$$A \approx 0.509 \text{ (моль}^{-1/2} \cdot \text{л}^{1/2}\text{)}.$$

З нього отримуємо коефіцієнт активності для $Pb^{2+} = 10^{-0,288} = 0,515$, тобто фактично електроди вимірювали в даних розчинах активність Pb^{2+} приблизно рівній 1/2 концентрації і лише при данній іонній силі отриманими калібрувальними графіками можна користуватися.

Перевірку селективності та довготривалої стабільності провести не вдалося, через брак часу, а без них неможливо дійти конкретного висновку про роботу створених електродів і точно визначити наскільки створені електроди справді "селективні" до Pb^{2+} .

Висновки

1. Було проведено ретельний літературний огляд по доступним на сьогоднішній день іонселективним електродам та іонофорам для Pb^{2+} та виявлено, що ще не було створено електродів з використанням поліаніліну та хризоїдину.

2. Було виготовлено 3 електроди на базі співелектрополімеризації/допуванні аніліну хризоїдином та визначено їх характеристики в розчинах: $Pb(NO_3)_2$: час відгуку (хв.): 3,04, 3,04, 3,75, стабільність відгуку (RSD %): 0,52, 0,2, 6,4, Нернстівські нахили: н, 4,04, 7,24 та діапазони концентрацій визначення: н, 4-11, 4-11. $Pb(CH_3COO)_2$: час відгуку(хв.): 2,71, 2,58, 1,92, стабільність відгуку (RSD%): 5,53, 0,2, 0, Нернстівські нахили: 3,49, 3,8, н та діапазони концентрацій визначення: 4-9, 4-7, н, $NaNO_3$: час відгуку(хв.): 4,25, 3,75, 2,36, стабільність відгуку (RSD%): н, н, н, Нернстівські нахили: 2,75, 4,3, 2,3 та діапазони концентрацій визначення: 5-11, 4-8, 4-8. Гіпотетично найкраще себе показав 3 електрод, продемонструвавши згідно калібрувальним графікам селективність до Pb^{2+} , в розчині $Pb(NO_3)_2$, але не в розчині $Pb(CH_3COO)_2$.

СПИСОК ДЖЕРЕЛ

1. Yi Heng Cheong, Liya Ge, Grzegorz Lisak. (2021) Highly reproducible solid contact ion selective electrodes: Emerging opportunities for potentiometry - A review *Analytica Chimica Acta* 1162 (2021) 338304.
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2021.338304>
2. Nafesa Adil, Renjie Wang, Xuwei Wang. Self-Calibrated Ion-Selective Electrodes *Anal. Chem.* 2023, 95, 29, 11149–11156
<https://doi.org/10.1021/acs.analchem.3c02135>
3. M. Guziński, G. Lisak, J. Kupis, A. Jasiński, M. Bocheńska, Lead(II)-selective ionophores for ion-selective electrodes: A review, *Analytica Chimica Acta* (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2013.04.044>
4. Tang, X.; Wang, P.-Y.; Buchter, G. Ion-Selective Electrodes for Detection of Lead (II) in Drinking Water: A Mini-Review. *Environments* 2018, 5, 95.
<https://doi.org/10.3390/environments5090095>
5. J. Kulesza, M. Bochenka, *Eur. J. Inorg. Chem.* 6 (2011) 777–783
6. A. Ceresa, E. Pretsch, *Anal. Chim. Acta* 395 (1999) 41–52
7. E. Lindner, K. Toth, E. Pungor, F. Behm, P. Oggenfuss, D. H. Welti, D. Ammann, W. E. Morf, E. Pretsch and W. Simon, *Anal. Chem.* 56 (1984) 1127-1131
8. J. S. Kim, A. Ohki, N. S. Cho, I. Y. Yu, T. Hayashita and S. Maeda, B. Kor. *Chem. Soc* 17 (1996) 953-955
9. A. Ohki, J. S. Kim, Y. Suzuki, T. Hayashita and S. Maeda, *Talanta* 44 (1997) 1131-1135.
10. E. Malinowska, *The Analyst* 115 (1990) 1085-1087.
11. S. S. M. Hassan, M. H. Abou Ghalia, A.-G. E. Amr and A. H. K. Mohamed, *Talanta* 60 (2003) 81-91.
12. M. Mazloum-Ardakani, A. A. Ensafi, H. Naeimi, A. Dastanpour and A. Shamlli, *Sensor. Actuat, B-Chem.* 96 (2003) 441-445.
13. T. Jeong, H. K. Lee, D. C. Jeong and S. Jeon, *Talanta* 65 (2005) 543-548.

14. W. Hasse, B. Ahlers, J. Reinbold and K. Cammann, *Sensor. Actuat, B-Chem.* 19 (1994) 383-386.
15. N. Tavakkoli and M. Shamsipur, *Anal. Lett.* 29 (1996) 2269-2279.
16. X. H. Yang, N. Kumar, H. Chi, D. B. Hibbert and P. W. Alexander, *Electroanalysis* 9 (1997) 549-553.
17. X. H. Yang, N. Kumar, D. B. Hibbert and P. W. Alexander, *Electroanalysis* 10 (1998) 827-831.
18. M. F. Mousavi, S. Sahari, N. Alizadeh and M. Shamsipur, *Anal. Chim. Acta.* 414 (2000) 189-194.
19. E. Malinowska, W. Wroblewski, R. Ostaszewski and J. Jurczak, *Pol. J. Chem.* 74 (2000) 701-706.
20. M. R. Ganjali, M. Hosseini, F. Basiripour, M. Javanbakht, O. R. Hashemi, M. F. Rastegar, M. Shamsipur and G. W. Buchanen, *Anal. Chim. Acta.* 464 (2002) 181-186.
21. M. Shamsipur, M. R. Ganjali and A. Rouhollahi, *Anal. Sci.* 17 (2001) 935-938.
22. V. K. Gupta, R. Mangla and S. Agarwal, *Electroanalysis* 14 (2002) 1127-1132.
23. F. Cadogan, P. Kane, M. A. McKerverey and D. Diamond, *Anal. Chem.* 71 (1999) 5544-5550.
24. M. R. Yaftian, S. Rayati, D. Emadi and D. Matt, *Anal. Sci.* 22 (2006) 1075-1078.
25. A. K. Jain, V. K. Gupta, L. P. Singh and J. R. Raison, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 2547-2553.
26. J. Q. Lu, R. Chen and X. W. He, *J. Electroanal. Chem.* 528 (2002) 33-38.
27. L. X. Chen, J. Zhang, W. F. Zhao, X. W. He and Y. Liu, *J. Electroanal. Chem.* 589 (2006) 106-111.
28. M. Bochenska and U. Lesinska, *Chem. Anal. (Warsaw)* 51 (2006) 879-887.
29. M. Bochenska, P. J. Cragg, M. Guzinski, A. Jasinski, J. Kulesza, P. M. Marcos and R. Pomecko, *Supramol. Chem* 21 (2009) 732-737.
30. S. Kamata and K. Onoyama, *Anal. Chem.* 63 (1991) 1295-1298.

31. E. Malinowska, Z. Brzozka, K. Kasiura, R. J. M. Egberink and D. N. Reinhoudt, *Anal. Chim. Acta.* 298 (1994) 253-258.
32. M. Bochenska, M. Guzinski and J. Kulesza, *Electroanalysis* 21 (2009) 2054-2060.
33. J. Kulesza, M. Guzinski, V. Hubscher-Bruder, F. Arnaud-Neu and M. Bochenska, *Polyhedron* 30 (2011) 98-105.
34. A. Abbaspour and B. Khajeh, *Anal. Sci.* 18 (2002) 987-991.
35. D. F. Xu and T. Katsu, *Anal. Chim. Acta.* 401 (1999) 111-115.
36. H. Kim, H. K. Lee, A. Y. Choi and S. Jeon, *B. Kor. Chem. Soc.* 28 (2007) 538-542.
37. M. Casado, S. Daunert and M. Valiente, *Electroanalysis* 13 (2001) 54-60.
38. M. Mazloun-Ardakani, H. R. Zare, N. Nasirizadeh and J. Safari, *Can. J. Anal. Sci. Spect.* 49 (2004) 226-233
39. M. K. Amini, M. Mazloun-Ardakani and A. A. Ensafi, *Fresen. J. Anal. Chem.* 364 (1999) 690-693
40. H. K. Lee, K. Song, H. R. Seo, Y. K. Choi and S. Jeon, *Sensor. Actuat, B Chem.* 99 (2004) 323-329.
41. S. Sadeghi, G. R. Dashti and M. Shamsipur, *Sensor. Actuat, B-Chem.* 81 (2002) 223-228.
42. A. Rouhollahi, M. R. Ganjali and M. Shamsipur, *Talanta* 46 (1998) 1341-1346.
43. S. Y. Li, W. Yang, M. Chen, J. Z. Gao, J. W. Kang and Y. L. Qi, *Mater. Chem. Phys.* 90 (2005) 262-269.
44. S. Y. Kazemi, M. Shamsipur and H. Sharghi, *J. Hazard. Mater.* 172 (2009) 68-73.
45. A. Abbaspour, E. Mirahmadi, A. Khalafi-nejad and S. Babamohammadi, *J. Hazard. Mater.* 174 (2010) 656-661
46. D. Wilson, M. de los Angeles Arada, S. Alegret and M. del Valle, *J. Hazard. Mater.* 181 (2010) 140-146.
47. A. Soleymanpour, B. Shafaatian, K. Kor, A. Reza Hasaninejad, *Monatsh Chem* 143 (2012) 181–188.

48. S. Singh, G. Rani, G. Singh, H. Agarwala, *Electroanalysis* 25 (2013) 475-485.
49. A. Pazik, A. Skwierawska, *Supramol. Chem* 24 (2012), 726–737.
50. J. Guo, Y. Chai, R. Yuan, Z. Song, Z. Zou, *Sensor. Actuat, B-Chem* 155 (2011) 639–645.
51. M.-R. Huang, X.-W. Rao, X.-G. Li, Y.-B. Ding, *Talanta* 85 (2011) 1575–1584.