УДК 544.653

СТАБИЛИЗАЦИЯ ЭЛЕКТРОДНОГО ПОТЕНЦИАЛА ТВЕРДОКОНТАКТНЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОНОПРОВОДЯЩИХ ПОЛИМЕРОВ

Маркузина Н.Н.

Военный институт (Железнодорожных войск и военных сообщений), Санкт-Петербург, e-mail: nnn_vty@mail.ru

Разработаны и исследованы барийселективные твердоконтактные электрохимические сенсоры с однослойными и двухслойными мембранами на основе электронопроводящих полимеров полианилина и поли(3-октилтиофена), а также их смеси. Изучены основные характеристики разработанных твердоконтактных электрохимических сенсоров: стабильность электродного потенциала, катион-анионная и катион-катионная селективности. Установлено, что электродные характеристики барийселективных твердоконтактных электрохимических сенсоров на основе электронопроводящих полимеров зависят как от состава мембраны сенсора, так и от типа электронопроводящего полимера. Показано, что лучшими электродными свойствами обладают сенсоры с двухслойными мембранами по сравнению с сенсорами с однослойными мембранами. Среди исследованных электронопроводящих полимеров наилучшим ионоэлектронным трансдьюсером является поли(3-октилтиофен). Барийселективные твердоконтактные электрохимические сенсоры с двухслойными мембранами на основе поли(3-октилтиофена) по своим характеристикам практически не уступают сенсорам с внутренним жидкостным заполнением.

Ключевые слова: твердоконтактные электрохимические сенсоры, электронопроводящие полимеры, поли(3-октилтиофен), полианилин, барийселективные твердоконтактные сенсоры, стабильность электродного потенциала, селективность

ELECTRODE POTENTIAL STABILIZATION OF SOLID-CONTACT ELECTROCHEMICAL SENSORS BASED ON CONDUCTING POLYMERS

Markuzina N.N.

Military institute (Railway forces and military communications), Saint-Petersburg, e-mail: nnn_vty@mail.ru

Solid-contact barium-selective electrochemical sensors with single layer and bilayer membranes based on conducting polymers poly (3-octylthiophene) and polyaniline and their mixtures were developed and investigated. Main characteristics of developed solid-contact electrochemical sensors: electrode potential stability, cation-anion and cation-cation selectivity have been studied. Found that electrode characteristics of solid-contact barium-selective electrochemical sensors based on conducting polymers depends on membrane composition and on polymer nature. Shown that sensors with bilayer membranes compared with single layer membranes have best electrode properties. Among the studied conducting polymers poly (3-octylthiophene) is the best ion-to-electron transducer. Solid-contact barium-selective electrochemical sensors with bilayer membranes based on poly (3-octylthiophene) were the same characteristics that sensors with the internal solution.

Keywords: solid-contact electrochemical sensors, electroconductive polymers, poly (3-oktylthiophene), polyaniline, solid-contact barium-selective sensors, electrode potential stability, selectivity

Одним из важных направлений развития электрохимических методов анализа является совершенствование конструкций электрохимических сенсоров, а также поиск новых материалов для них. Наиболее перспективными представляются сенсоры, в которых отсутствует внутренний жидкостной раствор, – твердоконтактные электрохимические сенсоры (ТЭС). Основное преимущество ТЭС – простота применения, транспортировки, хранения, что связано с отсутствием внутреннего раствора, в результате чего пропадает необходимость в его периодической замене, как это требуется для сенсоров классического типа. Благодаря своей конструкции твердоконтактные сенсоры можно использовать практически в любом пространственном положении, что делает их незаменимыми в сложных условиях. Существенный недостаток твердоконтактных электрохимических сенсоров – нестабильность электродного потенциала во времени, в связи с чем возникает необходимость в проведении калибровки таких сенсоров перед каждым анализом.

В течение длительного времени для стабилизации электродного потенциала твердоконтактных электрохимических сенсоров использовались полимерные окислительно-восстановительные электроноионообменные смолы ЭО-7 и ЭИ-21, которые вводились во внутренний слой мембраны [1; 4]. Твердоконтактные ионоселективные сенсоры на основе таких смол обладали хоро-

шей селективностью к исследуемым ионам. Электродный потенциал данных сенсоров был достаточно стабилен, однако чувствителен к окислительно-восстановительным системам, находящимся в растворе, вследствие диффузии растворимых редокс-пар из внутреннего слоя мембраны во внешний, непосредственно контактирующий с раствором.

В последнее время для стабилизации потенциала твердоконтактных электрохимических сенсоров вместо окислительно-восстановительных смол применяют растворимые электронопроводящие полимеры (ЭП) [5–9]. Такие полимеры вводят в состав слоя, промежуточного между мембраной и токоотводом. Электронная проводимость электронопроводящих полимеров обусловлена подвижностью делокализованных π-электронов в сопряженной структуре полимера. Такие полимеры становятся ионоэлектронными трансдьюсерами в результате процессов допирования, которые схематично изображают следующими реакциями:

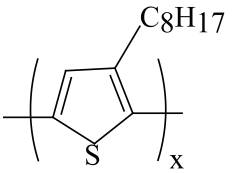
p-допирование: $P^0 + X^- = P^+X^- + e$,

n-допирование: $P^0 + C^+ + e = P^-C^+$.

Электронопроводящие полимеры применялись в работах [2; 5–10] в составе электрохимических сенсоров, селективных к различным ионам.

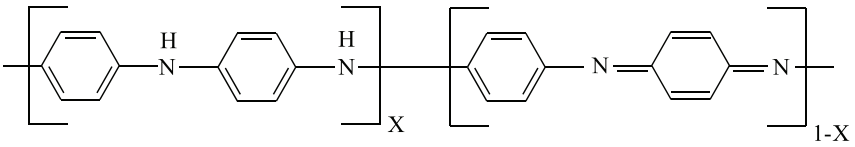
В данной работе для стабилизации электродного потенциала твердоконтактных электрохимических сенсоров в роли ионоэлектронных трансдьюсеров были исследованы электронопроводящие полимеры поли(3-октилтиофен) (POT) и полианилин (PANI), а также смеси этих полимеров.

Поли(3-октилтиофен) имеет следующую структуру:



Недопированный POT растворяется в большинстве органических растворителей. В недопированной форме поли(3-октилтиофен) является полупроводником p-типа и проявляет неселективный отклик к катионам некоторых металлов [7].

Состав полианилина:



Недопированный полианилин в форме emeraldine base (EB) плохо растворим в органических растворителях. Однако полианилин можно допировать различными кислотами. Результатом этого процесса является электронопроводящая форма полианилина: emeraldine salt (ES), которая хорошо растворяется в ряде органических растворителей. В данной работе полианилин был допирован ди(2-этилгексил)гидрофосфорной кислотой (ДЭГГФ). В роли органического растворителя для электронопроводящих полимеров использовался тетрагидрофуран (ТГФ).

Применение данных электронопроводящих полимеров для стабилизации потенциала твердоконтактных электрохимических сенсоров было изучено на примере барийселективных твердоконтактных сенсоров.

Материалы и методы исследования

Раствор поли(3-октилтиофена) в тетрагидрофуране получали непосредственно путем растворения 0,015 г POT в 2 мл свежеперегнанного ТГФ. Раствор полианилина в тетрагидрофуране (ТГФ) получали по методике [5], которая заключается в следующем: 0,02 г полианилина в форме EB добавляли к раствору 0,05 моль/л ДЭГГФ в ТГФ (2 мл). В этой смеси PANI+ДЭГГФ молярное соотношение между ДЭГГФ и повторяющейся единицей полианилина было равно 0,5. Смесь оставляли на 3 суток, после чего нерастворимая фракция отделялась путем фильтрации, а растворимая фракция PANI+ДЭГГФ в ТГФ (полианилин в форме ES) использовалась при изготовлении твердоконтактных сенсоров.

Барийселективная мембранная композиция имела следующий состав: электродноактивное вещество – комплекс Ba-НПАВ-(pClТФБ)$_2$, где в качестве неионогенного поверхностно-активного вещества (НПАВ) использовался нонилфенол с 20 оксиэтильными фрагментами; пластификатором мембраны служил ортонитрофенилоктиловый эфир (о-НФОЭ), матрицей мембраны – поливинилхлорид (ПВХ). Соотношение ПВХ к о-НФОЭ было 1:3. Мембрану получали «экстракционным» способом по методике, предложенной в [3]: при синтезе мембраны в нее вносили соль тетрапарахлорфенилборат калия (0,05 моль/кг), а образование комплексной бариевой соли Ba-НПАВ-(pClТФБ)$_2$ происходило в результате проникновения ионов бария и молекул НПАВ из водного

раствора, контактирующего с мембраной. Мембрану выдерживали в растворе НПАВ+$BaCl_2$ в течение 5 суток, затем в растворе $BaCl_2$ в течение 4 суток. После чего ее использовали в качестве мембранной композиции в твердоконтактных сенсорах.

Электронопроводящие полимеры (POT, PANI или POT + PANI) добавляли в количестве 1 % (мас.) по отношению к мембранной композиции для получения композиции переходного слоя. В смеси POT + PANI соотношение полимеров было 1:1.

Для каждого электронопроводящего полимера и их смеси были изготовлены и исследованы три типа барийселективных твердоконтактных электрохимических сенсоров:

I тип ТЭС: мембрана ТЭС состояла из двух слоев, последовательно нанесенных на подложку из электронопроводящего композита (ЭК) состава ПВХ:сажа:о-НФОЭ = 1:1:0,5. Первый слой представлял собой мембранную композицию, содержащую ЭП. Второй слой, контактирующий непосредственно с водным раствором, содержал только мембранную композицию.

II тип ТЭС: мембрана ТЭС также состояла из двух слоев, при этом внутренний слой содержал только ЭП, внешний слой – только мембранную композицию.

III тип ТЭС: мембрана ТЭС являлась однослойной и содержала мембранную композицию, в которую был введен 1 % ЭП.

Изготовленные таким образом барийселективные твердоконтактные сенсоры замачивали и хранили в растворе $BaCl_2$ концентрации 0,01 моль/л.

Электродные свойства барийселективных твердоконтактных сенсоров изучались путем измерения электродвижущей силы гальванических элементов с переносом, построенных по схемам (I)–(III). Параллельно для получения сравнительных результатов проводились измерения для Ba^{2+}-селективных электрохимических сенсоров (ЭС) с внутренним жидкостным заполнением (IV).

Результаты исследования и их обсуждение

Важнейшими характеристиками твердоконтактных электрохимических сенсоров являются катион-анионная и катион-катионная селективности, стабильность электродного потенциала во времени. Эти характеристики были изучены в данной работе.

Прежде всего, в работе была исследована катион-анионная селективность твердоконтактных сенсоров в чистых растворах $BaCl_2$. На основе полученных результатов установлено, что для всех трех типов Ba^{2+}-ТЭС диапазон Ba^{2+}-функции в чистых растворах $BaCl_2$ составил 10^{-1}–10^{-5} моль/л, а угловой коэффициент: 28 мВ/pBa. Такие же результаты были получены и для соответствующих электродов с внутренним жидкостным заполнением. Следует отметить, что электродная функция для электродов I и II типов (с двухслойными мембранами) сохранялась в течение 40 суток (время наблюдения), а для электродов III типа (с однослойной мембраной) начинала ухудшаться уже через 12 суток после замачивания (сокращался диапазон выполнения электродной функции, уменьшался угловой коэффициент, увеличивалось время отклика).

Ag	AgCl, $KCl_{нас}$	раствор переменного состава: $BaCl_2$, $MeCl_Z$	мембрана	Мембрана +ЭП	ЭК	Cu	(I)

I тип ТЭС

Ag	AgCl, $KCl_{нас}$	раствор переменного состава: $BaCl_2$, $MeCl_Z$	мембрана	ЭП	ЭК	Cu	(II)

II тип ТЭС

Ag	AgCl, $KCl_{нас}$	раствор переменного состава: $BaCl_2$, $MeCl_Z$	Мембрана+ЭП		ЭК	Cu (III)

III тип ТЭС

Ag	AgCl, $KCl_{нас}$	раствор переменного состава: $BaCl_2$, $MeCl_Z$	мембрана	$BaCl_2$ (0,01m), AgCl		Ag (IV)

ЭС с жидкостным заполнением

Селективность ($lg_{Ba/Me}$) Ba^{2+}-ТЭС

ТЭС		$lg_{Ba/Me}$ для следующих Me^{z+}				
тип	ЭП	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}
I тип ТЭС	POT	– 0,80	– 0,71	– 3,14	– 2,66	– 1,88
	PANI	– 0,76	– 0,68	– 3,12	– 2,62	– 1,86
	POT + PANI	– 0,76	– 0,67	– 3,12	– 2,60	– 1,84
II тип ТЭС	POT	– 0,78	– 0,68	– 3,12	– 2,60	– 1,85
	PANI	– 0,72	– 0,65	– 3,10	– 2,58	– 1,82
	POT + PANI	– 0,72	– 0,63	– 3,09	– 2,56	– 1,80
III тип ТЭС	POT	– 0,60	– 0,52	– 3,06	– 2,52	– 1,76
	PANI	– 0,56	– 0,48	– 3,02	– 2,48	– 1,72
	POT + PANI	– 0,52	– 0,46	– 3,01	– 2,46	– 1,71
ЭС		– 0,82	– 0,74	– 3,12	– 2,64	– 1,85

Кроме того, была изучена катион-катионная селективность всех трех типов твердоконтактных электрохимических сенсоров к барию в присутствии мешающих катионов-конкурентов. Исследование проводили методом биионных потенциалов в 0,1 моль/л растворах хлоридов металлов. Коэффициенты селективности ($lg_{Ba/Me}$) твердоконтактных сенсоров (через 2 суток после замачивания в растворе $BaCl_2$), рассчитанные по уравнению Никольского, приведены в таблице; там же для сравнения приведены коэффициенты селективности барийселективных электрохимических сенсоров (ЭС) с внутренним жидкостным заполнением.

Из данных, представленных в таблице, видно, что катион-катионная селективность твердоконтактных электрохимических сенсоров к барию зависит как от состава мембраны сенсора, так и от природы электронопроводящего полимера. Селективность сенсоров с двухслойными мембранами (I тип и II тип) выше, чем с однослойными (III тип). При этом сенсоры на основе поли(3-октилтиофена) обладают лучшей селективностью по сравнению с сенсорами на основе полианилина и их смеси. Таким образом, твердоконтактные сенсоры с двухслойными мембранами на основе POT по своей селективности не уступают сенсорам с внутренним жидкостным заполнением.

Кроме того, следует отметить, что с течением времени (40 суток) наблюдалось уменьшение селективности сенсоров к барию в присутствии мешающих катионов-конкурентов. Возможно, такое уменьшение селективности можно связать с изменением концентрации электродноактивного вещества Ba-НПАВ-$(pClТФБ)_2$ во внешнем слое мембраны, вследствие частичного вымывания его в раствор [3]. Наиболее заметное уменьшение селективности наблюдалось в системах барий-натрий и барий-калий (барий-однозарядные катионы), особенно для сенсоров с однослойными мембранами.

В работе была исследована стабильность электродных потенциалов твердоконтактных барийселективных сенсоров в растворах $BaCl_2$ концентрации 0,01 моль/л. На основе полученных результатов было установлено, что стабильность потенциала зависит от двух факторов: от типа твердоконтактного электрохимического сенсора и от природы электронопроводящего полимера. Так, сенсоры с однослойной мембраной (III тип) менее стабильны, а сенсоры с двухслойными мембранами (I и II тип) – более стабильны. Для ТЭС III типа дрейф потенциала продолжался в течение всего времени наблюдения (40 суток), независимо от природы полимера. Для ТЭС I и II типа на основе POT и PANI дрейф потенциала в течение первых 12 суток составил 6 мВ/сут, затем относительно стабилизировался (1 мВ/сут). Для смеси полимеров POT + PANI стабильность потенциала так и не была достигнута: потенциал в течение первых нескольких дней увеличивался, затем постоянно уменьшался (5 мВ/сут) в течение всего времени наблюдения. Таким образом, барийселективные твердоконтактные сенсоры с двухслойными мембранами на основе POT и PANI после стабилизации электродного потенциала можно использовать для непрерывных измерений в течение 10 часов без промежуточных калибровок.

Выводы

1. Электродные свойства (катион-анионная и катион-катионная селективности, стабильность электродного потенциала) разработанных барийселективных твердо-

контактных электрохимических сенсоров на основе электронопроводящих полимеров зависят как от состава мембраны сенсора, так и от природы самого электронопроводящего полимера.

2. Лучшими электродными свойствами обладали сенсоры с двухслойными мембранами по сравнению с сенсорами с однослойными мембранами.

3. Среди исследованных электронопроводящих полимеров наилучшим ионоэлектронным трансдьюсером является поли(3-октилтиофен) по сравнению с полианилином или смесью полимеров поли(3-октилтиофена) и полианилина. Барий-селективные твердоконтактные сенсоры с двухслойными мембранами на его основе обладали наилучшими электродными характеристиками.

Список литературы

1. Лейс Л.Х.-Й., Саенко Д.В., Алагова З.С., Стефанова О.К. Исследование нитратселективных электродов с внутренней окислительно-восстановительной системой // Вестник Ленинградского университета. – 1985. – № 25. – С. 99–102.

2. Маркузина Н.Н., Дмитриева И.В. Применение электронопроводящего полимера полианилина для стабилизации потенциала твердоконтактных электродов // Известия СПбГЭТУ «ЛЭТИ». – 2009. – № 9. – С. 69–74.

3. Маркузина Н.Н., Стефанова О.К., Грибанова Е.В., Мокров С.Б. Особенности функционирования барий-селективных мембран на основе нейтральных комплексонов, определяемые поверхностной активностью комплексона // Журнал прикладной химии. – 1999. – Т. 72, № 1. – С. 79–83.

4. Стефанова О.К., Рождественская Н.В., Горшкова В.Ф. Твердоконтактные ионоселективные электроды на основе нейтральных комплексообразователей // Электрохимия. – 1983. – Т. 19, № 9. – С. 1225–1230.

5. Bobacka J., Lindfors T., McCarrick M., Ivaska A., Levenstam A. Single-piece all-solid-state ion-selective electrode // Anal. Chem. – 1995. – V. 67. – № 20. – P. 3819–3824.

6. Bobacka J., McCarrick M., Ivaska A., Levenstam A., Ivaska A. All-solid-state poly(vinilcloride) membrane ion-selective electrode with poly(3-octylthiophene) solid internal contact// Analyst. – 1994. – V. 119. – P. 1985–1991.

7. Cadogan A., Gao Z., Levenstam A., Ivaska A. All-solid-state sodium-selective electrode based on a calixarene ionophore in a poly (vinyl chloride) membrane with a polypyrrole solid contact // Anal. Chem. – 1992. – V. 64. – № 21. – P. 2496–2501.

8. Cattrall R.W., Tribuzio S., Freiser H. Potassium ion responsive coated wire electrode based on valinomycin // Anal. Chem. – 1974. – V. 46. – № 14. – P. 2223–2224.

9. Ivaska A. Analytical Applications of Conducting Polymers // Electroanalysis. – 1991. – V. 3. – P. 247-254.

10. Lindfors T., Sjoberg P., Bobacka J., Levenstam A., Ivaska A. Characterization of a single-piece all-solid-state lithium-selective electrode based on soluble conducting polyaniline // Analytica Chimica Acta. – 1999. – V. 385. – P. 163–173.