

УДК 541.135.5

**ЛИТИЙСЕЛЕКТИВНЫЕ ТВЕРДОКОНТАКТНЫЕ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ
ЭЛЕКТРОНОПРОВОДЯЩЕГО ПОЛИМЕРА ПОЛИ(3-ОКТИЛТИОФЕНА)**

Маркузина Н.Н.

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

Разработаны и исследованы литийселективные твердоконтактные электрохимические сенсоры с переходными стабилизирующими потенциал слоями на основе электропроводящего полимера поли(3-октилтиофена). Изучены стабильность потенциометрического отклика, пределы выполнения электродной функции, селективность электродов. Установлено, что дрейф потенциала Li-селективных твердоконтактных электродов после стабилизации составил 12 мВ сут⁻¹, что позволяет использовать электроды для непрерывных измерений в течение 10 часов без промежуточных калибровок. Диапазон выполнения литиевой функции твердоконтактных сенсоров составил $1 \cdot 10^1 - 5 \cdot 10^5$ моль·кг⁻¹, угловой коэффициент 57 ± 2 мВ (pLi)⁻¹. Твердоконтактные электроды по своей селективности в присутствии мешающих катионов-конкурентов практически не уступали соответствующим электродам с внутренним жидкостным заполнением. Сделан вывод о возможности применения электропроводящего полимера поли(3-октилтиофена) для стабилизации потенциала твердоконтактных электрохимических сенсоров.

Ключевые слова: электрохимические сенсоры, электропроводящие полимеры, поли(3-октилтиофен), литийселективные твердоконтактные электроды, стабильность электродного потенциала, селективность

**SOLID-CONTACT LITHIUM-SELECTIVE ELECTROCHEMICAL SENSORS BASED
ON CONDUCTING POLYMER POLY (3-OCTYLTHIOPHENE)**

Markuzina N.N.

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

Solid-contact lithium-selective electrochemical sensors with intermediate stabilizing layers based on conducting polymers poly (3-octylthiophene) were developed and investigated. Potentiometric response stability, limit performance of electrode function and selectivity have been studied. Have been found that potential drift was $1-2 \text{ mVday}^{-1}$ after stabilization, electrodes can be used for continuous measurements during 10 hours without intermediate calibrations. The lithium function dynamic range of solid-contact sensors proved to be $1 \cdot 10^1 - 5 \cdot 10^5 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, the slope is $57 \pm 2 \text{ mV (pLi)}^{-1}$. The selectivity of solid state electrodes in the presence of interfering cations competitors was practically the same as that of electrodes with internal solution. Opportunity application of electroconducting polymer poly (3-oktylthiophene) for potential stabilization solid-contact electrochemical sensors have been concluded.

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

Электрохимические методы анализа широко используются для определения качественного и количественного состава раствора. Среди электрохимических методов широко распространенным является потенциометрический метод, основанный на использовании электрохимических сенсоров – ионоселективных электродов (ИСЭ), обратимых к большому числу катионов и анионов. ИСЭ применяются в науке, прежде всего в аналитической химии, биологии, почвоведении, медицине, геологии, а также в технологии, в частности для автоматического контроля производственных процессов, анализа природных и сточных вод, жесткости воды. В связи с большим практическим значением ионоселективных электродов актуален вопрос о совершенствовании их конструкций.

Наиболее перспективными в этом плане являются электроды без внутреннего жидкостного заполнения – твердоконтактные электроды (ТКЭ). Такие электрохимические сенсоры на практике имеют свои преимущества и недостатки. Главное преимущество – простота использования и транспортировки. Это связано с отсутствием внутреннего раствора, в результате чего отпадает необходимость в его периодической замене, как это необходимо для электродов с внутренним жидкостным заполнением. Благодаря своей конструкции ТКЭ можно использовать практически в любом пространственном положении, что делает их незаменимыми в полевых условиях. Однако твердоконтактные электроды имеют существенный недостаток – нестабильность электродного потенциала

во времени, в связи с чем возникает необходимость в проведении калибровки таких электродов перед каждым измерением.

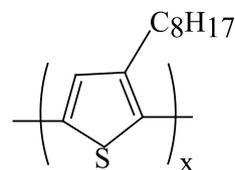
Первые твердоконтактные электроды были разработаны еще в 1972–1974 годах в работах Катралла и Фрейзера [7]. Такими электродами были проволоочные электроды с покрытием, в которых осуществлялся непосредственный контакт пленочной мембраны с электронным проводником. Электродный потенциал таких твердоконтактных сенсоров сильно и хаотично менялся во времени. В работах О.К. Стефановой [1; 4] для стабилизации потенциала на границе мембрана/токоотвод было предложено использовать полимерную окислительно-восстановительную систему, которая вводилась непосредственно во внутренний слой мембраны, контактирующей с электронным проводником. Стабильность потенциалов таких ТКЭ намного выше, чем у проволоочных электродов с мембранным покрытием. Однако полученные твердоконтактные электроды имели существенный недостаток, который заключался в чувствительности ТКЭ к величине окислительно-восстановительного потенциала анализируемого раствора, что связано с диффузией растворимых окислительно-восстановительных пар из промежуточного слоя к внешней границе мембраны.

В последние десятилетия для стабилизации потенциала твердоконтактных электрохимических сенсоров вместо окислительно-восстановительных смол применяются растворимые электропроводящие полимеры (ЭП) [5; 8; 9]. Такие полимеры вводят в состав слоя, промежуточного между мембраной и токоотводом. Электронная проводимость электропроводящих полимеров обусловлена подвижностью делокализованных π -электронов в сопряженной структуре полимера. В работах [2; 3; 9] успешно применялся электропроводящий полимер полианилин для стабилизации потенциала твердоконтактных электродов, селективных к ряду ионов. Было показано, что селективность таких электрохимических сенсоров практически не уступает электродам с внутренним жидкостным заполнением.

В данной работе исследовалась возможность использования другого электропроводящего полимера, а именно поли(3-октилтиофена) (POT), в роли ионоэлектронного трансдьюсера для стаби-

лизации потенциала твердоконтактного электрода. В качестве такого ТКЭ был изучен литийселективный твердоконтактный электрод.

Поли(3-октилтиофен) имеет следующую структуру:



Недопированный POT растворим в большинстве органических растворителей. В недопированной форме POT является полупроводником p -типа и дает не-селективный катионный отклик к ионам некоторых щелочных и щелочноземельных металлов [6].

Материалы и методы исследования

В данной работе растворы поли(3-октилтиофена) в тетрагидрофуране (ТГФ) получали непосредственно путем растворения 0,015 г POT в 2 мл свежеперегнанного ТГФ.

Литийселективная мембранная композиция имела следующий состав: литийселективный ионофор 1,3,5-трис[(N,N-дициклогексилкарбамил)-метокси]циклогексан в концентрации $5 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot кг $^{-1}$, обменник тетрапарахлорфенилборат калия в концентрации $5 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot кг $^{-1}$ (соотношение литийселективного ионофора и обменника было 1:1), жидкий пластификатор – бис(1-бутилпентил)адипинат. Матрицей мембраны служил поливинилхлорид (ПВХ). Данные компоненты мембраны были растворены в ТГФ. Для получения композиции переходного (внутреннего) слоя полимер поли(3-октилтиофен) добавляли в количестве 1% (мас.) по отношению к литийселективной мембранной композиции.

Литийселективный твердоконтактный электрод представлял собой следующую конструкцию. На графитовый стержень (электронный проводник) наносили подложку из электропроводящего композита (ЭК) состава: ПВХ : технический углерод (сажа) : пластификатор в соотношении 1:1:0,5. Далее последовательно наносили литийселективную двухслойную мембрану. Внутренний слой, контактирующий с подложкой, получали нанесением 200 мкл композиции переходного слоя. Внешний слой, непосредственно контактирующий с водным раствором, представлял собой мембранную композицию без поли(3-октилтиофена), нанесенную аналогичным образом поверх переходного слоя после его высыхания. Толщины внутреннего и внешнего слоев были одинаковы и составляли около 200 мкм. Изготовленные таким образом твердоконтактные электроды замачивали и хранили в растворе LiCl концентрации 0,01 моль \cdot кг $^{-1}$.

Изучение электродных свойств литийселективных электродов заключалось в измерении электродвижущей силы (ЭДС) гальванических элементов с переносом, построенных по схемам:

Ag	$\text{AgCl}, \text{KCl}_{\text{нас}}$	раствор переменного состава: $\text{LiCl}, \text{MeCl}_2$	мембрана	$\text{LiCl} (0,01\text{m}), \text{AgCl}$	Ag	(I)
----	--	---	----------	---	----	-----

Электрод с жидкостным заполнением

Ag	$\text{AgCl}, \text{KCl}_{\text{нас}}$	раствор переменного состава: $\text{LiCl}, \text{MeCl}_2$	мембрана	Мембрана + POT	ЭК	Cu	(II)
----	--	---	----------	----------------	----	----	------

Твердоконтактный электрод

Электродные свойства электрохимических сенсоров определялись через различные промежуточные времена: практически сразу после замачивания (3 часа), через сутки, 7 суток и далее с интервалом от 7 до 91 суток (время наблюдения).

Результаты исследования и их обсуждение

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

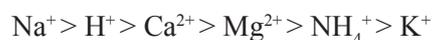
Прежде всего, в работе была исследована стабильность потенциалов Li -твердоконтактных электродов во времени. Исследования проводили в растворах LiCl концентрации $0,01 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$ в течение 3 месяцев. Полученные результаты показали, что в течение первых 14 суток наблюдалось резкое падение электродного потенциала – 6–8 мВ в сутки. После этого срока потенциал относительно стабилизировался – дрейф потенциала составил 1–2 мВ в сутки в течение всего времени наблюдения (3 месяца). Аналогичные результаты были получены в работе [2; 3] для твердоконтактных электродов на основе другого электропроводящего полимера – полианилина.

Кроме того, в работе была исследована катион-анионная селективность (литиевая функция) Li -твердоконтактных электродов в чистых растворах LiCl . Катион-анионная селективность измерялась через различные промежутки времени: начиная с 3 часов после замачивания и заканчивая 91 сутками. Для получения сравнительных результатов проводились измерения для Li -ИСЭ с внутренним жидкостным заполнением. Время установления стационарного значения потенциала ТКЭ в течение всего времени наблюдения составило 1–3 минуты, что практически не отличалось от соответствующих электродов с внутренним жидкостным заполнением. Установлено, что Li^+ функция выполнялась в диапазоне концентраций $1 \cdot 10^1$ – $5 \cdot 10^5 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$ с угловым коэффици-

ентом: $58 \pm 1 \text{ мВ} \cdot (\text{pLi})^{-1}$. Аналогичные результаты получены для электродов с внутренним жидкостным заполнением. Следует отметить, что полученная катион-анионная селективность Li -ТКЭ на основе поли(3-октилтиофена) сохранялась в течение всего времени наблюдения (3 месяца).

Помимо катион-анионной селективности в работе была изучена катион-катионная селективность Li -ТКЭ в присутствии мешающих катионов-конкурентов через различные промежутки времени. Исследование проводили методом бионных потенциалов (БИП). Полученные результаты по коэффициентам селективности ($\lg K_{\text{Li/M}}$) для литийселективных твердоконтактных электродов представлены в таблице. Там же для получения сравнительных результатов приведены коэффициенты селективности электродов с внутренним жидкостным заполнением.

Из таблицы видно, что в первое время (14 суток) твердоконтактные электроды по своей селективности к ионам лития в присутствии ионов натрия, аммония, кальция и магния практически не отличались от электродов с внутренним жидкостным заполнением. По влиянию на селективность электродов к ионам лития ионы можно расположить в ряд, который для электродов с внутренним жидкостным заполнением можно представить следующим образом:



Ряд селективности твердоконтактных электродов, полученный через сутки, определяется полученной закономерностью:



Из представленных зависимостей следует, что ТКЭ, как и электроды с внутренним жидкостным заполнением, проявляли наибольшую селективность к ионам лития в присутствии ионов аммония и калия, наименьшую – в присутствии ионов водорода и натрия. Единственное различие между двумя рядами селективности состоит в том,

Селективность ($\lg K_{Li/M}$) Li⁺-ТКЭ

Время	$\lg K_{Li/M}$					
	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	H ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
Электрод с внутренним жидкостным заполнением						
	-1,74	-3,51	-3,34	-2,33	-2,48	-3,02
Твердоконтактный электрод						
3 часа	-1,69	-3,37	-3,45	-1,85	-2,42	-2,97
1 сутки	-1,72	-3,41	-3,52	-1,84	-2,46	-3,02
7 суток	-1,68	-3,38	-3,51	-1,78	-2,43	-3,01
14 суток	-1,66	-3,36	-3,48	-1,71	-2,42	-3,01
21 суток	-1,63	-3,33	-3,45	-1,64	-2,40	-2,98
35 суток	-1,58	-3,27	-3,41	-1,55	-2,37	-2,96
49 суток	-1,54	-3,23	-3,36	-1,43	-2,34	-2,93
63 суток	-1,50	-3,19	-3,32	-1,32	-2,31	-2,89
77 суток	-1,46	-3,14	-3,28	-1,21	-2,27	-2,85
91 суток	-1,42	-3,09	-3,24	-1,11	-2,23	-2,82

что у электродов с внутренним жидкостным заполнением селективность к ионам лития в присутствии ионов калия выше, чем в присутствии ионов аммония, а у ТКЭ – наоборот.

Однако, как показал эксперимент, с течением времени селективность твердоконтактных электродов к ионам лития уменьшалась (см. таблицу). Можно предполагать, что такое снижение селективности обусловлено диффузией электродноактивных компонентов, а именно ионофора 1,3,5-трис[(N,N-дициклогексилкарбамил)-метокси]циклогексана, из внешнего слоя в подложку, которая содержит пластификатор. Таким образом, концентрация ионофора в мембране постепенно уменьшалась, что и вызывало падение селективности. Кроме того, с течением времени менялась последовательность влияния мешающих ионов-конкурентов на селективность ТКЭ к ионам лития. Через 35 суток и до конца эксперимента (91 сутки) ряд селективности твердоконтактных электродов к ионам лития представлял собой следующую зависимость:



Из данного ряда следует, что наибольшее влияние на селективность ТКЭ к ионам лития оказывали ионы водорода. Кроме того, как следует из данных, приведенных

в таблице, именно в системе литий-водород наблюдается наиболее сильное падение селективности. Подобное влияние катионов водорода на селективность ТКЭ на основе другого электропроводящего полимера полианилина было получено в работе [3]. Можно предположить, что это обусловлено pH-чувствительностью электропроводящего полимера поли(3-октилтиофена), входящего в состав внутреннего слоя мембраны. С течением времени поли(3-октилтиофен) может диффундировать из внутреннего слоя мембраны во внешний, контактирующий непосредственно с анализируемым раствором, и проявлять неселективный отклик на ионы водорода, что и вызывает падение селективности электродов к ионам лития.

Выводы

1. Предложенные литийселективные твердоконтактные электрохимические сенсоры проявляют литиевую функцию в диапазоне концентраций $1 \cdot 10^{-1} - 5 \cdot 10^5$ моль \cdot кг⁻¹ с угловым коэффициентом 57 ± 2 мВ \cdot (pLi)⁻¹, что не отличается от соответствующих электродов с внутренним жидкостным заполнением. Литиевая функция сохраняется в течение всего времени наблюдения (3 месяца).

2. Селективность твердоконтактных электродов к ионам лития в присутствии

мешающих катионов-конкурентов в течение первых 10 дней практически не отличается от электродов с внутренним заполнением, однако в дальнейшем постепенно снижается.

3. Дрейф потенциала Li-твердоконтактных электродов составляет $68 \text{ мВ} \cdot \text{сут}^{-1}$ в течение первых 14 суток и $12 \text{ мВ} \cdot \text{сут}^{-1}$ в последующее время. Электроды пригодны для непрерывных измерений в течение 10 часов без промежуточных калибровок.

4. Электропроводящий полимер поли(3-октилтиофен) можно с успехом применять для стабилизации потенциала твердоконтактных электрохимических сенсоров.

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., Михельсон К.Н., Молодкина Е.В., Левенстам А. Калийселективные твердоконтактные электроды на основе электропроводящих полимеров // Журнал прикладной химии. – 2001. – Т. 74. – Вып. 3. – С. 409–412.
3. Маркузина Н.Н., Дмитриева И.В. Применение электропроводящего полимера полианилина для стабилизации потенциала твердоконтактных электродов // Известия СПбГЭТУ «ЛЭТИ». – 2009. – № 9. – С. 69–74.
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. – Vol. 67. – № 20. – P. 3819–3824.
6. 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. – Vol. 64. – № 21. – P. 2496–2501.
7. Cattrall R.W., Tribuzio S., Freiser H. Potassium ion responsive coated wire electrode based on valinomycin // Anal. Chem. – 1974. – Vol. 46. – № 14. – P. 2223–2224.
8. Ivaska A. Analytical Applications of Conducting Polymers // Electroanalysis. – 1991. – Vol. 3. – P. 247254.
9. 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. – Vol. 385. – P. 163–173.