

УДК 543257.2:541.135.2

## Ионоселективные жидкостные электроды: проблемы описания и экспериментального определения селективности

В. В. Егоров

ВЛАДИМИР ВЛАДИМИРОВИЧ ЕГОРОВ — доктор химических наук, заведующий сектором ионометрии и химической метрологии НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета. Область научных интересов: физико-химические основы функционирования жидкостных ионоселективных электродов.

220030 г. Минск, ул. Ленинградская 14, НИИ ФХП БГУ, E-mail egorvv@bsu.by

### Введение

Основные успехи потенциометрического метода анализа за последние 40 лет связаны с разработкой и практическим применением ионоселективных электродов с жидкими (прежде всего, пластифицированными полимерными) мембранами. Благодаря относительной простоте принципов создания этих электродов и доступности техники их изготовления, реализации принципиально новых (по сравнению со стеклянными и кристаллическими мембранами) возможностей управления потенциометрической селективностью, основанных на использовании факторов сольватации и комплексообразования, а главное, благодаря своей универсальности, ионоселективные электроды такого типа прочно заняли ведущее место среди электрохимических сенсоров для анализа жидких сред и сфера их применения постоянно расширяется.

Важнейшей характеристикой ионоселективных электродов является коэффициент потенциометрической селективности  $K_{ij}^{pot}$ . Этим параметром часто обусловлена и другая важнейшая характеристика электродов — нижний предел обнаружения. В общем случае коэффициент  $K_{ij}^{pot}$  — довольно сложная функция параметров межфазовых и внутримембранных равновесий, а также кинетических параметров. Теоретическое описание  $K_{ij}^{pot}$  для мембран различного состава является одной из важнейших задач ионометрии, оно позволяет сформулировать общие требования к используемым ионофорам, а также обосновать пути количественной и качественной оптимизации состава мембран.

Корректное экспериментальное определение коэффициентов селективности электродов составляет не менее важную проблему. Хорошо известно, что экспериментально определяемые значения  $K_{ij}^{pot}$  часто сильно зависят от условий эксперимента, т.е. отягощены артефактами и могут давать искаженное представление об истинной селективности мембран. В частности, до не-

давнего времени в научной литературе и в каталогах фирм редко можно было встретить заявленные значения  $K_{ij}^{pot} < 10^{-6}$ . В настоящее время приводимые значения коэффициентов селективности часто оказываются сильно завышенными, что связано с несовершенством процедуры их измерения. Решение проблемы измерения коэффициента селективности важно не только с утилитарной точки зрения — для оценки возможностей определения одного иона в присутствии другого, но прежде всего требуется для объективной оценки характеристики электродных мембран, необходимой для выработки стратегии дизайна перспективных ионофоров, а также для обоснования принципиальных путей оптимизации дизайна электродов и методик выполнения анализа, что позволяет в ряде случаев существенно расширить границы применимости ионоселективных электродов.

За последние 10 лет в области создания ионоселективных электродов наметился существенный прогресс. Описаны многочисленные примеры электродов с коэффициентами селективности порядка  $10^{-10}$  и ниже, обеспечивающие нано- и пикомолярные пределы обнаружения ионов, и продемонстрированы возможности применения таких электродов в анализе реальных объектов. Эти достижения стали возможными благодаря использованию высокоселективных ионофоров, тонкой оптимизации состава мембран, обоснованной теоретическими описаниями коэффициентов селективности как функций параметров межфазовых и внутримембранных равновесий, а также благодаря соответствующему дизайну электродов и применению специальных процедур измерения, что позволило исключить влияние артефактов и максимально реализовать истинную селективность мембран.

Цель настоящей статьи — систематически рассмотреть проблемы теоретического описания селективности жидкостных ионоселективных электродов и экспериментального определения коэффициентов селективно-

сти, осветить современное состояние указанных проблем, а также показать основные пути оптимизации дизайна электродов, обеспечивающие улучшение их характеристик в условиях реального анализа.

**Общий подход к описанию потенциометрической селективности жидкостных электродов (приближение модели межфазного потенциала)**

Описание коэффициентов селективности жидкостных электродов, по аналогии с выводом уравнения Никольского, может быть получено из рассмотрения влияния ионообменного процесса, протекающего на границе мембрана – исследуемый раствор, содержащий ионы  $i$  и  $j$ , на активность определяемого иона  $i$  во внешнем слое мембраны (реально – на концентрацию «свободного» иона  $i$ , не связанного в комплексы с нейтральным переносчиком или в ионные ассоциаты с ионообменником). При этом в подавляющем большинстве случаев необходимо принимать во внимание взаимозависимые процессы ионной ассоциации и (или) комплексообразования в фазе мембраны с участием обоих ионов, что сильно усложняет формалистику, особенно, если определяемый и посторонний ионы различаются величиной заряда. В настоящем разделе изложен альтернативный подход, основанный на оценке потенциала электрода в индивидуальных растворах основного и постороннего ионов и не рассматривающий ионообменное равновесие.

Влияние посторонних ионов  $j$  на эдс гальванической ячейки, состоящей из ионоселективного электрода, обратимого к иону  $i$ , и электрода сравнения (рис. 1), принято описывать уравнением Никольского—Эйзенмана [1, 2]:

$$E = E_i^0 + \frac{\Theta}{z_i} \lg \left( a_i + K_{ij}^{pot} a_j^{z_i/z_j} \right) \quad (1)$$

где  $E_i^0$  — стандартный потенциал;  $a_i, a_j$  — активности основного и мешающего ионов в исследуемом растворе;  $z_i, z_j$  — зарядные числа ионов;  $\Theta = 2,303RT/F$ ;  $K_{ij}^{pot}$  — коэффициент потенциометрической селективности.

В общем случае эдс гальванической ячейки равна

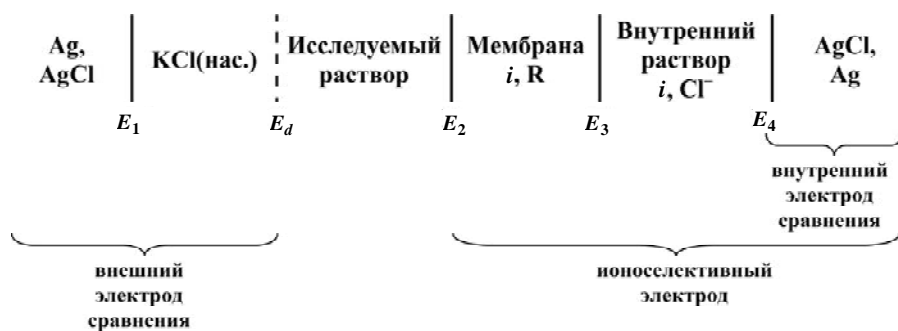


Рис. 1. Схема гальванической ячейки.

$E_1, E_2, E_3, E_4$  – межфазные потенциалы на соответствующих границах раздела разнородных фаз,  $E_d$  – диффузионный потенциал жидкостного контакта,  $i$  – определяемый ион,  $R$  – ионообменник

алгебраической сумме потенциалов внешнего и внутреннего электродов сравнения, включая диффузионный потенциал на границе внешнего электрода сравнения с исследуемым раствором, и мембранного потенциала  $E_m$ :

$$E = E_{ref} + E_m \quad (2)$$

где  $E_{ref}$  – потенциал референтной системы, равный сумме межфазных потенциалов  $E_1, E_4$  и диффузионного потенциала  $E_d$ .

Достаточно строгие описания мембранного потенциала были получены в рамках трехсегментных моделей [3—6], рассматривающих мембранный потенциал как сумму межфазных потенциалов на границе мембраны с исследуемым и внутренним растворами, и диффузионного потенциала внутри мембраны. Последний обусловлен возникновением градиента активностей ионов в мембране вследствие изменения состава ее поверхностных слоев при взаимодействии с внутренним и внешним (исследуемым) растворами. Наиболее совершенными представляются модели, основанные на использовании уравнения Нернста—Планка, описывающего потоки заряженных частиц в условиях градиентов активностей и потенциала [4, 6]. Однако расчеты мембранного потенциала в рамках указанных моделей чрезвычайно громоздки и, главное, требуют знания ряда экспериментально труднодоступных параметров, таких как подвижности ионов внутри мембраны и константы скоростей межфазового переноса ионов. Поэтому для расчета величины  $E_m$  необходимо ввести некоторые допущения, в частности допущения об одинаковых подвижностях ионов одного типа, а также о высокой скорости межфазового переноса, что фактически сводит на нет преимущества данных моделей по сравнению с гораздо более простой моделью межфазного потенциала [7—10], ограничивающейся рассмотрением квазиравновесного стационарного состояния на границе мембрана—исследуемый раствор.

Необходимо также отметить, что подвижности ионов в фазе мембран, как правило, различаются не слишком сильно [10, 11], поэтому значения диффузионного потенциала внутри мембраны обычно не превышают 15 мВ [12]. Значения же межфазного потенциала на границе мембраны с растворами могут изменяться на многие сотни милливольт в зависимости от состава мембраны и раствора. В результате вклад диффузионного потенциала в мембранный потенциал обычно незначителен за исключением тех случаев, когда диффузионный и межфазный потенциалы обусловлены ионами различного типа [12]. Поэтому далее мы ограничимся рассмотрением модели

межфазного потенциала, показавшей свою эффективность при объяснении целого ряда экспериментально наблюдаемых аномальных эффектов в функционировании ионоселективных электродов и сочетающей хорошую прогностическую способность с относительной простотой модели [7, 10, 13—20].

В рамках модели межфазного потенциала эдс гальванической ячейки, изображенной на рис. 1, описывается уравнением:

$$E = \text{const} + \frac{\Theta}{z_i} \lg k_i + \frac{\Theta}{z_i} \lg \frac{a_i}{c_i} \quad (3)$$

где  $\text{const} = E_1 + E_d + E_3 + E_4$ , т.е. константа объединяет все потенциалы, не зависящие от состава исследуемого раствора;  $k_i$  — «индивидуальный коэффициент распределения» иона  $i$  (понятие, введенное Эйзенманом [21]);  $a_i$  и  $\bar{c}_i$  — активность иона  $i$  в исследуемом растворе и его концентрация во внешнем слое мембраны. (Здесь и далее горизонтальная черта над символом обозначает принадлежность к фазе мембраны.)

Величина  $k_i$  имеет выражение:

$$k_i = \exp \frac{\mu_i^0 - \bar{\mu}_i^0}{RT} \quad (4)$$

где  $\mu_i^0$ ,  $\bar{\mu}_i^0$  — стандартный химический потенциал иона  $i$  в фазах раствора и мембраны, соответственно. Здесь сделаем оговорку, что термин «индивидуальный коэффициент распределения» вряд ли можно считать удачным, поскольку величина  $k_i$  характеризует разве что липофильность данного иона, но никак не реальную константу межфазового равновесия. Однако этот термин общепринят и ради упрощения широко используется при теоретическом описании межфазного потенциала.

Если исследуемый раствор не содержит посторонних ионов ( $a_j = 0$ ), то все обменные центры во внешнем слое мембраны заняты только ионами  $i$ . В этом случае эдс описывается уравнением:

$$E = E_i^0 + \frac{\Theta}{z_i} \lg a_i \quad (5)$$

$$\text{где } E_i^0 = \text{const} + \frac{\Theta}{z_i} \lg k_i - \frac{\Theta}{z_i} \lg \bar{c}_i \quad (6)$$

$\bar{c}_i$  — концентрация «свободных» ионов  $i$  в мембране (сольватированных пластификатором, но не связанных в ионные ассоциаты с ионообменником либо в комплексы с нейтральным переносчиком) при условии, что все обменные центры в мембране заняты только ионами  $i$ .

Если электрод погружен в раствор постороннего иона  $j$  ( $a_i = 0$ ) и при этом все обменные центры во внешнем слое мембраны заняты только ионами  $j$ , эдс описывается уравнением:

$$E = E_j^0 + \frac{\Theta}{z_j} \lg a_j \quad (7)$$

$$\text{где } E_j^0 = \text{const} + \frac{\Theta}{z_j} \lg k_j - \frac{\Theta}{z_j} \lg \bar{c}_j \quad (8)$$

$$k_j = \exp \frac{\mu_j^0 - \bar{\mu}_j^0}{RT} \quad (9)$$

$\bar{c}_j$  — концентрация «свободных» ионов  $j$  во внешнем слое мембраны (имеется в виду, что состав внутреннего слоя мембраны остается неизменным независимо от состава исследуемого раствора).

В соответствии с уравнением Никольского—Эйзенмана эдс ячейки с раствором иона  $j$  описывается уравнением:

$$E = E_i^0 + \frac{\Theta}{z_i} \lg K_{ij}^{pot} + \frac{\Theta}{z_j} \lg a_j \quad (10)$$

Из уравнений (7) и (10) следует:

$$\lg K_{ij}^{pot} = \frac{(E_j^0 - E_i^0)z_i}{\Theta} \quad (11)$$

Подставляя в (11) значения  $E_i^0$  и  $E_j^0$  из (6) и (8), получаем:

$$K_{ij}^{pot} = \frac{k_j^{z_j/z_i} \cdot \bar{c}_i}{k_i \cdot (\bar{c}_j)^{z_j/z_i}} \quad (12)$$

Таким образом, коэффициент селективности определяется относительной эффективностью взаимодействия основного и постороннего ионов с компонентами мембраны (чем меньше концентрация «свободного» иона, тем выше эффективность взаимодействия) и липофильностью этих ионов, характеризуемой параметрами  $k_i$  и  $k_j$ . Данное уравнение, впервые приведенное в [16], является весьма полезным, поскольку оно сильно упрощает нахождение функциональной зависимости коэффициента селективности электрода от параметров межфазовых и внутримембранных равновесий по сравнению с обычным подходом, рассматривающим ионообменное равновесие на границе раздела мембрана—раствор (по аналогии с выводом уравнения Никольского). Более того, величина  $K_{ij}^{pot}$ , описываемая уравнением (12), точно отражает физический смысл величины  $K_{ij}^{pot}$ , экспериментально определяемой в соответствии с рекомендациями ИЮПАК [1, 2] (за исключением случая применения метода подогнанных потенциалов — «matched potential method», дающего заведомо непостоянные значения  $K_{ij}^{pot}$ , используемые в сугубо практических целях как характеристики селективности в конкретных условиях работы электрода).

Действительно, как вывод уравнения (12), так и рекомендуемая ИЮПАК процедура определения  $K_{ij}^{pot}$  методом отдельных растворов основаны на применении уравнения Никольского—Эйзенмана для предельных случаев ( $a_i = 0$  либо  $a_j = 0$ ). В методе смешанных растворов ситуация принципиально не меняется, поскольку

в конечном итоге для нахождения  $K_{ij}^{pot}$  используются линейные участки зависимости  $E - \lg a$ , когда мембранный потенциал представляет собой функцию активности только основного или только постороннего иона.

Особо следует подчеркнуть, что необходимым условием корректного определения коэффициентов селективности является наличие нернстовского отклика ионоселективного электрода в растворах не только основного, но и постороннего ионов (об этом прямо говорится в рекомендациях ИЮПАК [2], хотя на практике данное условие далеко не всегда реализуется). Выполнение данного условия предполагает, что при  $a_i = 0$ ,  $a_j \neq 0$  электрод становится обратимым к иону  $j$ . Это возможно в том случае, когда все обменные центры во внешнем слое мембраны заняты данным ионом, что полностью соответствует граничным условиям, использованным при выводе уравнения (12).

Ниже представлены уравнения, в явном виде описывающие коэффициенты селективности  $K_{ij}^{pot}$  для мембран различного состава как функцию параметров межфазовых и внутримембранных равновесий в рамках рассмотренного выше формализма.

### Расчет селективности жидких мембран разного типа

#### Мембраны на основе жидких ионообменников

Жидкие ионообменники представляют собой соли гидрофобных органических кислот (катионообменники) или оснований (анионообменники), практически не растворимые в воде и хорошо растворимые в фазе мембраны. Они являются необходимыми компонентами ионоселективных мембран, обеспечивая стабильную концентрацию определяемых ионов в мембранной фазе и тем самым нернстовскую функцию электрода. В качестве жидких катионообменников обычно используют производные тетрафенилбората, соли высших сульф-, алкилфосфорных кислот и др.; в качестве анионообменников наибольшее распространение получили четвертичные аммониевые соли.

При полной диссоциации ионообменника в мембране предельные концентрации ионов  $i$  и  $j$  в мембранной фазе определяются как отношение концентрации ионообменника в мембране к зарядовому числу соответствующего иона:

$$\overline{c}_i^* = \frac{\overline{c}_R}{z_i} \quad (13), \quad \overline{c}_j^* = \frac{\overline{c}_R}{z_j} \quad (14)$$

где  $\overline{c}_R$  — концентрация ионообменника в фазе мембраны.

Если  $z_i = z_j = 1$ , уравнение (12) принимает вид:

$$K_{ij}^{pot} = \frac{k_j}{k_i} = K_i^j \quad (15)$$

т.е. коэффициенты селективности соответствуют константе ионного обмена  $K_i^j$ .

Если  $z_i = 2$ ,  $z_j = 1$ , подстановка (13) и (14) в (12) дает выражение:

$$K_{ij}^{pot} = \frac{k_j^2}{k_i 2c_R} \quad (16)$$

При  $z_i = 1$ ,  $z_j = 2$  получаем:

$$K_{ij}^{pot} = \frac{k_j^{1/2}}{k_i} \sqrt{2c_R} \quad (17)$$

Из уравнений (16) и (17) следует, что при  $z_i \neq z_j$  коэффициент селективности определяется не только константой ионного обмена, но зависит также от концентрации ионообменника в мембране: увеличение концентрации ионообменника ведет к повышению селективности к ионам с большей величиной заряда.

Если ионообменник в мембране присутствует преимущественно в виде ионных ассоциатов (рис. 2), а такая ситуация является наиболее реальной для большинства пластифицированных поливинилхлоридных мембран, имеющих сравнительно невысокую относительную диэлектрическую проницаемость ( $\epsilon = 5-14$ ) [22], то предельные концентрации «свободных» ионов  $i$  и  $j$  в мембране зависят не только от концентрации ионообменника, но и от констант ионной ассоциации.

В случае однозарядных ионов ( $z_i = z_j = 1$ ) в приближении идеально ассоциированного раствора (когда доминируют ионные пары, но не образуются агрегаты более сложного состава) концентрации  $\overline{c}_i^*$ ,  $\overline{c}_j^*$  определяются отношениями:

$$\overline{c}_i^* = \sqrt{\frac{\overline{c}_{iR}}{k_{iR}}} \quad (18)$$

$$\overline{c}_j^* = \sqrt{\frac{\overline{c}_{jR}}{k_{jR}}} \quad (19)$$

где  $\overline{c}_{iR}$ ,  $\overline{c}_{jR}$  — концентрации ионных ассоциатов  $iR$ ,  $jR$ ;  $k_{iR}$ ,  $k_{jR}$  — соответствующие константы ионной ассоциации.

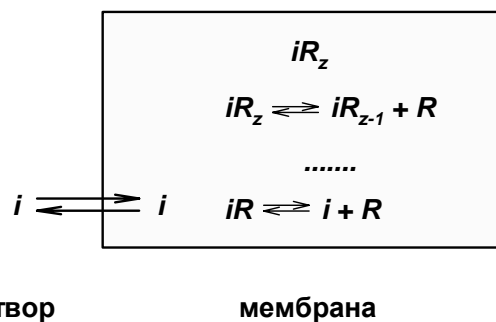


Рис. 2. Схематическое изображение мембраны на основе жидкого ионообменника, контактирующей с водным раствором иона  $i$  в случае сильной ассоциации ионообменника в мембране

Поскольку доля «свободных» ионов в рассматриваемых мембранах мала по сравнению с долей ионных ассоциатов, концентрация последних близка к общей концентрации ионообменника в мембране:

$$\overline{C_{iR}} \approx \overline{C_R}^{\text{общ}}, \quad \overline{C_{jR}} \approx \overline{C_R}^{\text{общ}}.$$

Поэтому, подставляя (18) и (19) в (12), получаем:

$$K_{ij}^{pot} = \frac{k_j}{k_i} \sqrt{\frac{k_{jR}}{k_{iR}}} \quad (20)$$

Поскольку константа ионообменного равновесия в данном случае имеет выражение

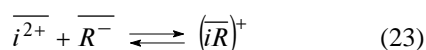
$$K_{i acc}^j = \frac{k_j}{k_i} \cdot \frac{k_{jR}}{k_{iR}} \quad (21)$$

очевидно, что значения  $K_{ij}^{pot}$  будут представлять собой среднее геометрическое из гипотетической константы обмена «свободных» ионов  $K_i^j$  и реальной константы обмена в ассоциированном растворе  $K_{i acc}^j$ . Это отражает хорошо известный факт [3, 23, 24]: избирательность взаимодействия ионообменника с определяемым ионом не полностью преобразуется в потенциометрическую селективность.

Легко показать [25], что если  $z_i = 2$ , концентрация «свободных» ионов  $i$  в случае сильной ионной ассоциации будет определяться уравнением:

$$\overline{c_i}^* = \frac{1}{k_{iR}} \quad (22)$$

где  $k_{iR}$  — константа равновесия процесса:



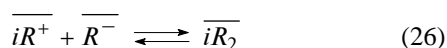
Подставляя (22) и (19) в (12), для условия  $z_i = 2$ ,  $z_j = 1$  получаем следующее уравнение коэффициента потенциометрической селективности:

$$K_{ij}^{pot} = \frac{k_j^2}{k_i} \cdot \frac{k_{jR}}{k_{iR} \cdot \overline{C_R}^{\text{общ}}} \quad (24)$$

Здесь значение  $K_{ij}^{pot}$  также существенно отличается от константы обмена  $K_i^{2j}$

$$K_i^{2j} = \frac{k_j^2}{k_i} \cdot \frac{k_{jR}^2}{k_{iR} \cdot k_{iRR}} \quad (25)$$

где  $k_{iRR}$  — константа равновесия процесса:



Таким образом, коэффициент потенциометрической селективности совпадает с константой обмена только в случае полной диссоциации ионообменника в мембране и при условии, что основной и посторонний ионы имеют одинаковую величину заряда (уравнение 15). Во всех

остальных случаях значения  $K_{ij}^{pot}$  описываются более сложными выражениями (уравнения 16, 17, 20, 24).

### Мембраны на основе нейтральных переносчиков

Под нейтральными переносчиками принято понимать незаряженные липофильные, чаще всего полиденатные лиганды, которые в результате избирательного взаимодействия с определяемым ионом повышают его степень связанности в мембране, что в соответствии с уравнением (12) ведет к улучшению селективности. Описано множество подобных ионофоров [2, 26—30], избирательность взаимодействия которых с целевыми ионами достигается за счет реализации различных принципов, в частности за счет комплексообразования, обратимого ковалентного связывания, образования водородных связей и др. (рассмотрение их выходит за рамки настоящей статьи).

Электроды на основе нейтральных переносчиков получили, пожалуй, наибольшее распространение и именно с ними связаны основные успехи ионометрии за последние 40 лет [2, 26]. Достоверно установлено, что необходимым условием нормального функционирования электродов такого типа является присутствие в мембране, наряду с нейтральным переносчиком, ионообменных центров с противоположным по отношению к определяемому иону знаком заряда [8]. Поэтому в состав таких мембран обычно дополнительно вводят ионообменник (иногда роль ионообменных центров играют примеси макрокомпонентов мембраны — частично окисленный поливинилхлорид или не полностью замещенные эфиры дикарбоновых кислот). В этой электрохимической системе имеет место своеобразное разграничение функций электроактивных компонентов мембраны: ионообменник обеспечивает выполнение функции Нернста, а нейтральный переносчик отвечает за селективность мембраны. Для этого он должен присутствовать в избытке по сравнению с ионообменником (учитываются стехиометрические коэффициенты соответствующих компонентов во внутримембранных равновесиях). В итоге в мембране такого типа присутствуют: комплексы нейтрального переносчика с определяемым ионом  $iS_p$ , противоположно заряженные ионы ионообменника  $R$  и свободный нейтральный переносчик  $S$  (рис. 3).

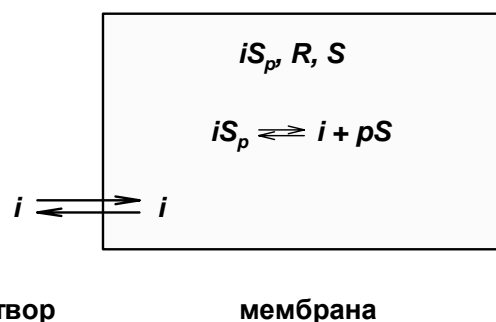


Рис. 3. Схематическое изображение мембраны на основе нейтрального переносчика, контактирующей с водным раствором иона  $i$

Обычно принято считать, что вследствие большого эффективного радиуса комплексного иона  $iS_p$  ионная ассоциация протекает в незначительной степени и не оказывает существенного влияния на электрохимические свойства таких мембран. Если предположить, что в мембране преобладают комплексы определенной стехиометрии, то предельная концентрация «свободных» ионов  $i$  в мембране будет связана с общей концентрацией комплексного иона соотношением:

$$\overline{c_{iS_p}} = c_i^* \beta_{iS_p} \overline{c_S}^p \quad (27)$$

где  $\beta_{iS_p}$  — суммарная константа устойчивости комплекса;  $p$  — координационное число;  $\overline{c_S}$  — концентрация свободного нейтрального переносчика.

Если доля комплексного иона  $iS_p$  высока (а именно такие мембраны представляют практический интерес), то условие электронейтральности принимает вид:

$$\overline{c_{iS_p}} \approx \frac{\overline{c_R}^{\text{общ}}}{z_i} \quad (28)$$

Комбинируя (27) и (28), получаем:

$$c_i^* = \frac{\overline{c_R}^{\text{общ}}}{z_i \beta_{iS_p} \overline{c_S}^p} \quad (29)$$

Аналогичным уравнением описывается предельная концентрация «свободных» ионов  $j$ :

$$c_j^* = \frac{\overline{c_R}^{\text{общ}}}{z_j \beta_{jS_q} \overline{c_S}^q} \quad (30)$$

где  $q$  — координационное число комплекса  $jS_q$ .

Подставляя (29) и (30) в (12), получаем следующее уравнение для коэффициента селективности:

$$K_{ij}^{\text{pot}} = \frac{(k_j)^{z_j/z_i}}{k_i} \cdot \frac{\overline{c_R}^{\text{общ}}}{z_i \beta_{iS_p} \overline{c_S}^p} \cdot \left( \frac{z_j \beta_{jS_q} \overline{c_S}^q}{\overline{c_R}^{\text{общ}}} \right)^{z_i/z_j} \quad (31)$$

Если  $z_i = z_j$  и  $p = q$ , то коэффициент селективности имеет выражение:

$$K_{ij}^{\text{pot}} = \frac{k_j}{k_i} \cdot \frac{\beta_{jS_q}}{\beta_{iS_p}} \quad (32)$$

т.е. коэффициент селективности определяется относительной липофильностью ионов  $i$  и  $j$  и соотношением констант устойчивости их комплексов с нейтральным переносчиком. При  $p \neq q$  величина  $K_{ij}^{\text{pot}}$  зависит также от концентрации свободного нейтрального переносчика в мембране. Поскольку в зависимости от того, заняты обменные центры в мембране ионами  $i$  или ионами  $j$ , концентрация свободного нейтрального переносчика в фазе мембраны определяется уравнениями:

$$\left(\overline{c_S}\right)_i = \overline{c_S}^{\text{общ}} - \frac{\overline{c_R}^{\text{общ}}}{z_i} p \quad (33)$$

$$\left(\overline{c_S}\right)_j = \overline{c_S}^{\text{общ}} - \frac{\overline{c_R}^{\text{общ}}}{z_j} q \quad (34)$$

где  $\overline{c_S}^{\text{общ}}$  — общая концентрация связанной и свободной форм нейтрального переносчика в мембране.

Отсюда следует, что при одной и той же исходной концентрации  $\overline{c_S}^{\text{общ}}$  равновесная концентрация свободного нейтрального переносчика в мембране  $\overline{c_S}$  может по-разному зависеть от концентрации ионообменника. Это позволяет оптимизировать составы мембран, исходя из значений  $z_i$ ,  $z_j$  и координационных чисел  $p$  и  $q$ . Оптимальные соотношения общих концентраций нейтрального переносчика и жидкого ионообменника  $\overline{c_S}^{\text{общ}} / \overline{c_R}^{\text{общ}}$  для ионов, различающихся величиной заряда и (или) координационным числом образующихся комплексов, были получены в [31].

### Мембраны на основе заряженных переносчиков

Заряженные переносчики фактически являются жидкими ионообменниками, проявляющими в силу определенных причин повышенную селективность к тому или иному иону. В качестве наиболее яркого примера заряженного переносчика можно привести гептакис(2-фенил)этиловый эфир аквацианокобириновой кислоты — гидрофобное производное витамина  $B_{12}$ , на основе которого был создан широко известный нитрит-селективный электрод [32].

Механизм функционирования ионоселективных электродов на основе заряженных переносчиков по существу не отличается от механизма функционирования электродов на основе жидких ионообменников в случае сильной ассоциации, а коэффициент селективности описывается теми же уравнениями. Вместе с тем в работе [16] показано, что селективность электродов такого типа резко улучшается в присутствии липофильной ионной добавки — соли данного заряженного переносчика с высоколипофильным, а потому не принимающим участия в ионообменных равновесиях ионом  $L$ , имеющим тот же знак заряда, что и определяемый ион  $i$ . При этом эффективность взаимодействия заряженного переносчика  $R$  с ионом  $L$  должна быть значительно ниже, чем с определяемым ионом  $i$  (в идеале соль  $RL$  полностью диссоциирована).

Таким образом, в мембране присутствуют соль определяемого иона с заряженным переносчиком  $iR_z$ , а также ионы  $R$  и  $L$ , образующиеся в результате диссоциации соли  $RL$  (рис. 4). В этом случае справедливо уравнение:

$$\overline{c_i}^{\text{общ}} = \frac{\overline{c_R}^{\text{общ}} - \overline{c_L}^{\text{общ}}}{z_i} \quad (35)$$

где  $\overline{c_i}^{\text{общ}}$  — общая концентрация «свободных» и связанных в комплекс с заряженным переносчиком ионов  $i$  в мембране.

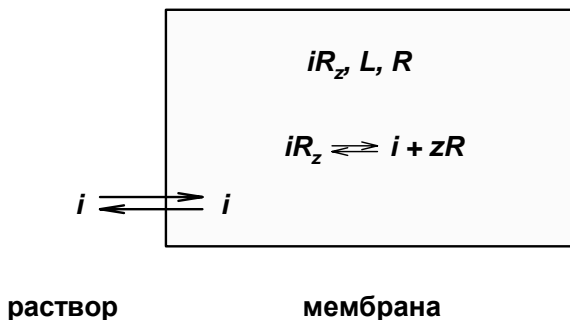


Рис. 4. Схематическое изображение мембраны на основе заряженного переносчика, содержащей липофильную ионную добавку и контактирующей с водным раствором иона  $i$

Если ионная добавка  $RL$  полностью диссоциирована, то  $\overline{c_R} \approx \overline{c_L^{общ}}$  и предельная концентрация «свободных» ионов  $i$  описывается уравнением:

$$c_i^{*-} = \frac{\overline{c_R^{общ}} - \overline{c_L^{общ}}}{z_i \left( \overline{c_L^{общ}} \right)^{z_i} K_{iR_{z_i}}} \quad (36)$$

где  $K_{iR_{z_i}}$  — суммарная константа устойчивости комплекса  $iR_{z_i}$  (или произведение ступенчатых констант ионной ассоциации).

Аналогично

$$c_j^{*-} = \frac{\overline{c_R^{общ}} - \overline{c_L^{общ}}}{z_j \left( \overline{c_L^{общ}} \right)^{z_j} K_{jR_{z_j}}} \quad (37)$$

Подставляя (36) и (37) в (12), получаем:

$$K_{ij}^{pot} = \frac{(k_j)^{z_i/z_j} \cdot \overline{c_R^{общ}} - \overline{c_L^{общ}}}{k_i \cdot z_i \left( \overline{c_L^{общ}} \right)^{z_i} K_{iR_{z_i}}} \cdot \left( \frac{z_j \left( \overline{c_L^{общ}} \right)^{z_j} K_{jR_{z_j}}}{\overline{c_R^{общ}} - \overline{c_L^{общ}}} \right)^{z_i/z_j} \quad (38)$$

Если  $z_i = z_j = 1$ , уравнение (38) принимает вид:

$$K_{ij}^{pot} = \frac{k_j}{k_i} \cdot \frac{k_{jR}}{k_{iR}} \quad (39)$$

Уравнение (39) полностью аналогично уравнению (32), описывающему коэффициент  $K_{ij}^{pot}$  для мембран на основе нейтральных переносчиков. Заметим также, что  $K_{ij}^{pot}$  в данном случае полностью соответствует константе ионообменного равновесия (ср. уравнения 39 и 21). Таким образом, в присутствии липофильной ионной добавки достигается полное преобразование избирательности взаимодействия ионообменника (или заряженного переносчика) в потенциометрическую селективность. В [33] показано, что если  $z_i \neq z_j$ , селективность соответствующих мембран может быть оптимизирована за счет выбора нужного соотношения концентраций ионообменника и липофильной ионной добавки.

Следует, однако, отметить, что электроды с мембранами на основе заряженных переносчиков уязвимы в том отношении, что даже незначительная примесь неселективного ионообменника в мембране может привести к сильному возрастанию концентрации «свободного» иона  $i$  и соответственно к резкому ухудшению селективности электродов.

#### Количественное описание отклика электродов в смешанных растворах

Приведенные выше уравнения, как уже отмечалось, описывают коэффициенты селективности для различных типов мембран, исходя из значений потенциала при граничных условиях, когда потенциал электрода определяется только ионом  $i$  или только ионом  $j$ . Между тем с практической точки зрения представляет интерес оценка коэффициентов селективности для описания отклика ионоселективных электродов в смешанных растворах, когда оба иона вносят существенный вклад в мембранный потенциал.

Следует иметь в виду, что уравнение Никольского является строго теоретически обоснованным только для случая, когда основной и посторонний ионы имеют одинаковую величину заряда и, кроме того, если концентрация «свободных» ионов определенного сорта в мембране пропорциональна их общей концентрации [34]. Последнее условие выполняется при полной диссоциации ионных компонентов в мембране либо если концентрация свободного иона ионообменника стабилизирована, например, путем введения липофильной ионной добавки [14]. Только тогда значения  $K_{ij}^{pot}$ , определенные при оговоренных выше граничных условиях, корректно описывают изменение потенциала жидкостного электрода во всем интервале составов смешанного раствора. Уравнение же Никольского—Эйзенмана для мембранного потенциала в случае ионов, различающихся величиной заряда, (которое принято называть полуэмпирическим уравнением) на самом деле не имеет никакого теоретического обоснования и применение его для описания отклика электродов в смешанных растворах, строго говоря, неправомерно. Сказанное иллюстрируется рис. 5, на котором приведены зависимости эдс электрохимической ячейки со смешанными растворами, содержащими одно- и двухзарядные ионы, рассчитанные при фиксированных значениях стандартных потенциалов  $E_i^0, E_j^0$  при условии, что  $z_i = 2, z_j = 1$  ( $i$  выступает в качестве основного иона,  $j$  — в качестве мешающего и наоборот). Для указанных случаев уравнение (1) принимает вид:

$$E = E_i^0 + \frac{\Theta}{2} \lg(a_i + K_{ij}^{pot} a_j^2) \quad (40)$$

$$E = E_j^0 + \Theta \lg(a_j + K_{ji}^{pot} a_i^{1/2}) \quad (41)$$

$K_{ji}^{pot}$  в уравнении (41) описывается уравнением:

$$\lg K_{ji}^{pot} = \frac{E_i^0 - E_j^0}{\Theta} \quad (42)$$

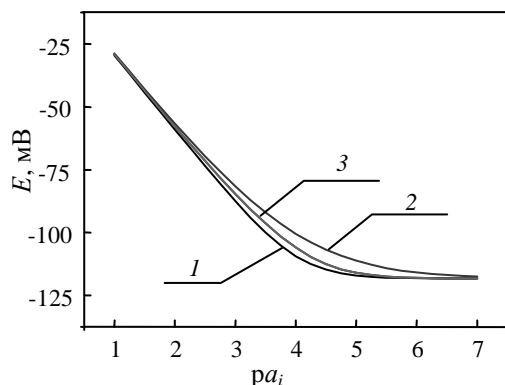


Рис. 5. Результаты численного моделирования значений эдс ячейки с полностью диссоциированной ионообменной мембраной в смешанных растворах ионов  $i$  и  $j$ .

Расчет выполнен при следующих фиксированных параметрах:  $z_i = 2, z_j = 1, E_i^0 = 0, k_i/k_j = 1, c_R^{общ} = 10^{-2}$  М,  $a_j = 10^{-2}$  М.

1 — расчет по уравнениям (40), (44); 2 — по уравнениям (41), (43); 3 — по уравнениям (47) и (48)

Из рис. 5 видно, что значения эдс, рассчитанные по уравнениям (40) и (41), не совпадают. Приведенный факт отмечался многими исследователями [3, 12, 14, 35]. Известные специалисты в области потенциометрии Бак и Кэтрал предложили другие варианты уравнений, описывающих поведение электродного потенциала в смешанных растворах при  $z_i = 2, z_j = 1$  [35, 36]:

$$E = E_i^0 + \Theta \lg(a_i^{1/2} + K_{ij}' a_j) \quad (43)$$

$$E = E_i^0 + \Theta \lg(a_i + K_{ij}'' a_j)^{1/2} \quad (44)$$

где  $K', K''$  — коэффициенты селективности по Баку [35] и Кэтралу [36]:

$$\lg K_{ij}' = \frac{E_j^0 - E_i^0}{\Theta} \quad (45)$$

$$\lg K_{ij}'' = \frac{2(E_j^0 - E_i^0)}{\Theta} + \lg a_j \quad (46)$$

Однако предложенные уравнения не дают по существу ничего нового — результаты расчетов, выполненных по уравнению (43), в точности совпадают с полученными по уравнению (41), а уравнение (44) приводит к тем же результатам, что и (40). При этом, если коэффициент  $K_{ij}'$ , определяемый по уравнению (45), имеет постоянное значение и  $K_{ij}'$  соответствует  $1/K_{ij}^{pot}$ , то значение  $K_{ij}''$ , определяемое из уравнения (46), заведомо зависит от условий определения.

Следует отметить, что различия в значениях эдс, рассчитанных по уравнениям (40) и (41), не являются катастрофическими, и данные уравнения в принципе пригодны для качественной оценки возможности применения ионоселективных электродов в присутствии в анализируемом растворе постороннего иона. Однако количественный учет влияния посторонних ионов на эдс в случае смешанных растворов по данным уравнениям

невозможен. Поэтому были предприняты попытки установить строгие взаимосвязи между параметрами селективности электродов и значениями эдс в смешанных растворах, содержащих разнозарядные ионы [3, 14, 37].

Наиболее значимые результаты были получены Баккером [14], который теоретически показал, что при  $z_i \neq z_j$  потенциал электрода в смешанных растворах в принципе не может быть описан уравнением Никольского—Эйзенмана ни при каких постоянных значениях коэффициента потенциометрической селективности  $K_{ij}^{pot}$ . Другим словами, для строгого описания эдс в смешанных растворах коэффициент  $K_{ij}^{pot}$  в уравнении (1) должен быть функцией состава исследуемого раствора и параметров межфазовых и внутримембранных равновесий или же форма уравнения должна быть иной.

Вторая идея представляется более перспективной, поскольку численные значения отдельных параметров межфазовых и внутримембранных равновесий неизвестны, тогда как способы нахождения  $K_{ij}^{pot}$  при граничных условиях четко определены в рекомендациях ИЮПАК [2]. Формализм, позволяющий строго описать эдс в смешанных растворах разнозарядных ионов как функцию коэффициента селективности  $K_{ij}^{pot}$  и состава раствора, разработан в [14]. В частности, в случае полной диссоциации ионообменника в мембране для  $z_i = 2, z_j = 1$  справедливо уравнение:

$$E = E_i^0 + \Theta \lg \left( \sqrt{a_i + \frac{1}{4} K_{ij}^{pot} a_j^2} + \frac{1}{2} \sqrt{K_{ij}^{pot} a_j} \right) \quad (47)$$

где  $K_{ij}^{pot}$  определяется одним из методов ИЮПАК и имеет то же значение, что и в уравнении Никольского—Эйзенмана.

Эквивалентные уравнения были получены ранее Морфом [3] и Баком [37]. При  $z_i = 1, z_j = 2$  эдс описывается уравнением:

$$E = E_i^0 + \Theta \lg \left( \frac{a_i}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{a_i^2 + 4(K_{ij}^{pot})^2 a_j^2} \right) \quad (48)$$

Уравнения (47) и (48) могут быть получены также из рассмотрения соответствующих ионообменных равновесий на границе мембрана—раствор, если учесть в расчете изменение концентрации основного иона в мембране (по аналогии с выводом уравнения Никольского) [34]. Приведенные уравнения являются теоретически строгими и значения эдс, рассчитанные по этим уравнениям, не зависят от выбора основного и постороннего ионов (см. рис. 5) и имеют промежуточные значения между рассчитанными по противоположным вариантам уравнения Никольского—Эйзенмана.

Уравнения (47) и (48) также полностью справедливы по отношению к электродам на основе нейтральных переносчиков и на основе заряженных переносчиков в присутствии липофильной ионной добавки [14]. Получены также строгие уравнения, описывающие эдс гальванической ячейки в смешанных растворах при  $z_i = 3, z_j = 2; z_i = 3, z_j = 1$  и наоборот, при  $z_i = 2, z_j = 3; z_i = 1, z_j = 3$  [14].



В [3, 25] получены уравнения, характеризующие потенциал ионоселективных электродов в смешанных растворах в случае сильной ассоциации ионов в мембране как функцию состава раствора и параметров межфазовых и внутримембранных равновесий. С учетом, что для условия сильной ионной ассоциации величина  $K_{ij}^{pot}$  описывается уравнением (20) при  $z_i = z_j = 1$  и уравнением (24) при  $z_i = 2, z_j = 1$ , полученные в [25] уравнения сводятся к следующим сравнительно простым выражениям:

при  $z_i = z_j = 1$

$$E = E_i^0 + \frac{\Theta}{2} \lg \left( a_i + K_{ij}^{pot} \sqrt{\frac{k_{iR}}{k_{jR}}} a_j \right) + \frac{\Theta}{2} \lg \left( a_i + K_{ij}^{pot} \sqrt{\frac{k_{jR}}{k_{iR}}} a_j \right) \quad (49)$$

или при  $z_i = 2, z_j = 1$

$$E = E_i^0 + \frac{\Theta}{2} \lg \left\{ a_i + \left( \frac{1}{2} K_{ij}^{pot} + \frac{1}{2} \sqrt{\left( K_{ij}^{pot} \right)^2 + \frac{8 K_{ij}^{pot} \cdot a_i \cdot k_{iRR}}{a_j^2 \cdot k_{jR}}} \right) \cdot a_j^2 \right\} \quad (50)$$

где  $K_{ij}^{pot}$  имеет общепринятое значение, определяемое уравнением (11);  $k_{iR}, k_{jR}$  — константы ионной ассоциации однозарядных ионов  $i, j$  с ионообменником  $R$ ;  $k_{iRR}$  — вторая константа ионной ассоциации двухзарядного иона  $i$  с ионообменником  $R$  [см. уравнение (26)].

Из рис. 6а видно, что значения эдс электрохимической ячейки в смешанном растворе однозарядных ионов, рассчитанные по уравнениям (1) и (49) при одном и том же значении  $K_{ij}^{pot}$ , в общем случае не совпадают. При этом, если выполняется условие  $k_j/k_i \ll 1, k_{jR}/k_{iR} \gg 1$ , различия в значениях эдс, рассчитанных по указанным уравнениям, сравнительно невелики. Отметим, что именно такая ситуация часто реализуется на практике, например, в отношении анионоселективных электродов

на основе четвертичных аммониевых солей, когда более крупные липофильные анионы характеризуются меньшими значениями констант ионной ассоциации по сравнению с гидрофильными анионами небольшого размера вследствие увеличения межионного расстояния в ионных ассоциатах с четвертичными аммониевыми катионами [38]. Напротив, если низкое значение  $K_{ij}^{pot}$  достигается при условии  $k_{jR} \ll k_{iR}$ , значения эдс, рассчитанные по уравнениям (1) и (49), очень сильно различаются. При этом мешающее влияние постороннего иона сказывается гораздо сильнее, чем этого можно ожидать, исходя из значений  $K_{ij}^{pot}$ . Полученные результаты являются иллюстрацией известного положения о невозможности создания высокоселективных электродов, селективность которых основана только на избирательности взаимодействия ионообменника с определяемым ионом [3, 23].

В случае разнозарядных ионов ( $z_i = 2, z_j = 1$ ) значения эдс, рассчитанные по уравнениям (40) и (50), также в общем случае не совпадают (рис. 6б). При этом наблюдаемые расхождения становятся существенными при условии  $k_{iRR} \gg k_{jR}$ . Однако с учетом стерических препятствий сближению заряженной частицы  $iR$  со вторым ионом ионообменника такая ситуация представляется маловероятной, за исключением случаев, когда имеет место сильное координационное взаимодействие. Поэтому можно ожидать, что селективность таких мембран обычно должна удовлетворительно описываться уравнением Никольского—Эйзенмана.

#### Зависимость экспериментально определяемой селективности жидкостных электродов от условий измерения

Согласно уравнению (11), коэффициент потенциометрической селективности  $K_{ij}^{pot}$ , определяемый в соот-

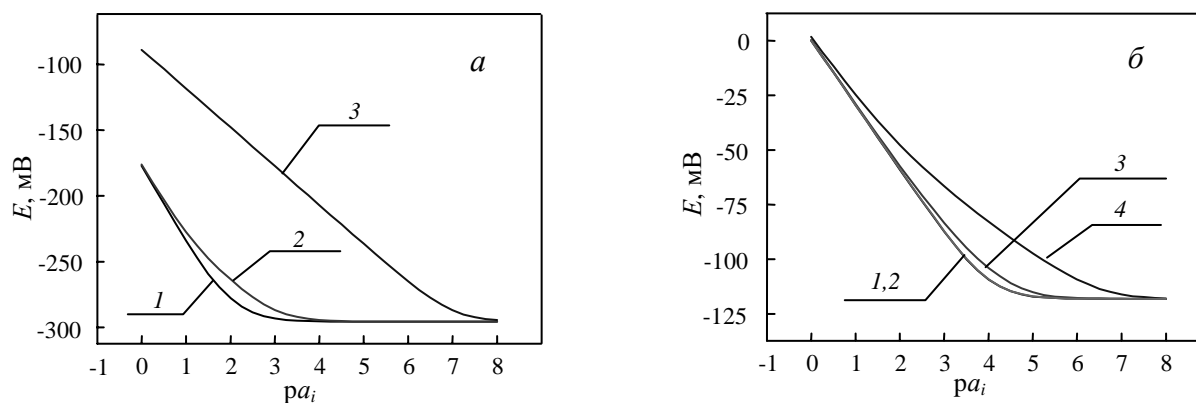


Рис. 6. Результаты численного моделирования значений эдс ячейки с сильно ассоциированной ионообменной мембраной в смешанных растворах однозарядных ионов  $i$  и  $j$  (а), разнозарядных ионов  $i$  и  $j$  (б).

а — расчет выполнен при следующих фиксированных параметрах:  $z_i = z_j = 1, E_i^0 = 0, K_{ij}^{pot} = 10^{-3}, a_i = 10^{-5}$  М. 1 — расчет по уравнению Никольского; 2 — по уравнению (49) при  $k_j/k_i = 10^{-4}, k_{jR}/k_{iR} = 100$ ; 3 — по уравнению (49) при  $k_j/k_i = 100, k_{jR}/k_{iR} = 10^{-10}$

б — расчет выполнен при следующих фиксированных параметрах:  $z_i = 2, z_j = 1, E_i^0 = 0, K_{ij}^{pot} = 1, a_i = 0,1$  М,  $c_R^{общ} = 10^{-2}$  М. 1 — расчет по уравнению (40); 2, 3, 4 — по уравнению (50) при соотношениях  $k_{iRR}/k_{jR}$  0,01, 1 и 100, соответственно

ветствии с рекомендациями ИЮПАК, должен быть постоянной величиной. Между тем зависимость значений коэффициента  $K_{ij}^{pot}$  от конкретных условий выполнения эксперимента, отмеченная многими исследователями, является общепризнанным фактом.

Обзор совокупности имеющихся литературных экспериментальных данных о селективности жидкостных электродов приводит к следующим обобщениям. При уменьшении концентрации постороннего иона в исследуемом растворе экспериментально определяемые коэффициенты селективности увеличиваются, если  $K_{ij}^{pot} < 1$ , и снижаются, если  $K_{ij}^{pot} > 1$  [42—49], т.е. происходит нивелирование коэффициентов селективности. Уменьшение концентрации определяемого иона в растворе тоже ведет к нивелированию коэффициентов селективности [43, 47, 50, 51], которые в пределе приближаются к единице [47, 51]. Существенное нивелирование коэффициентов селективности наблюдается в случае увеличения концентрации ионообменника в мембране [43, 48, 52, 53]. Характерно, что последний эффект проявляется в растворах однозарядных ионов, когда коэффициент  $K_{ij}^{pot}$  теоретически не должен зависеть от концентрации ионообменника.

Приемлемая интерпретация выявленных эффектов была впервые дана Хуланицким с соавт. [47], который объяснил наблюдаемые явления изменением состава приэлектродного слоя раствора в результате ионообменного процесса на границе мембрана—раствор. В частности, он отмечает, что в сильно разбавленных растворах посторонние ионы в приэлектродном слое практически полностью заменены основными ионами, вытесненными из мембраны, чем и объясняется наблюдаемое нивелирование коэффициентов селективности. Предложенная Хуланицким концепция оказалась весьма плодотворной и получила развитие в работах ряда исследователей [3, 20, 32]. Наиболее строгое теоретическое описание указанных эффектов дано Морфом [3].

В результате ионообменного процесса на границе мембрана—раствор устанавливается квазиравновесное стационарное состояние, и активности основного и постороннего ионов в приэлектродном слое ( $a'_i, a'_j$ ), ответственные за значения межфазного потенциала на границе мембрана—раствор, отличаются от активности этих ионов в объеме раствора (рис. 7). При этом активность основного иона в приэлектродном слое возрастает на величину  $\Delta a_i$  в результате его вытеснения из мембраны, а активность постороннего иона уменьшается на ту же величину:

$$a'_i = a_i + \Delta a_i \quad (51)$$

$$a'_j = a_j - \Delta a_i \quad (52)$$

Если  $z_i = z_j = 1$ , эдс описывается уравнением:

$$E = E_i^0 + \Theta \lg(a'_i + K_{ij}^{pot} a'_j) \quad (53)$$

где  $K_{ij}^{pot}$  — предельное (истинное) значение коэффициента селективности, соответствующее уравнению (11).

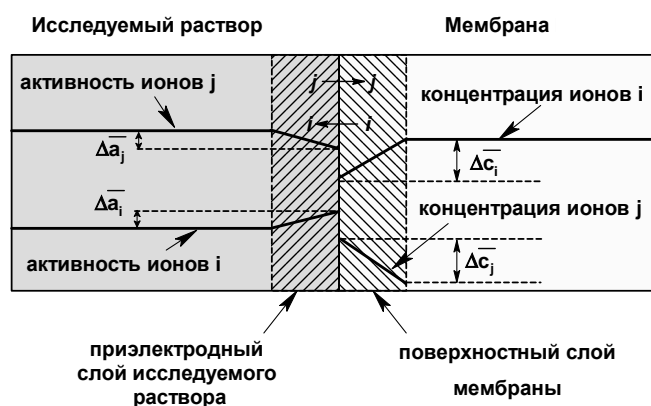


Рис. 7. Схематическое изображение ионообменной мембраны, контактирующей с водным раствором, содержащим ионы  $i$  и  $j$

В то же время использование активностей ионов  $a_i$  и  $a_j$  в объеме раствора для расчета коэффициентов селективности приводит к условным значениям  $K_{ij}^{pot}$ :

$$E = E_i^0 + \Theta \lg(a_i + (K_{ij}^{pot})_{усп} a_j) \quad (54)$$

Комбинируя (51)—(54), получаем:

$$(K_{ij}^{pot})_{усп} = K_{ij}^{pot} + \frac{\Delta a_i}{a_j} (1 - K_{ij}^{pot}) \quad (55)$$

Из уравнения (55) следует, что экспериментально определяемые коэффициенты селективности  $(K_{ij}^{pot})_{усп}$  оказываются завышенными, если  $K_{ij}^{pot} < 1$ , и заниженными, если  $K_{ij}^{pot} > 1$ .

Квазиравновесное состояние на границе мембрана—раствор описывается константой равновесия ионного обмена:

$$K_i^j = \frac{(a_i + \Delta a_i) \cdot \bar{c}'_j}{(a_j - \Delta a_i)(\bar{c} - \bar{c}'_j)} \quad (56)$$

где  $\bar{c}$  — общая концентрация ионообменника в мембране;  $\bar{c}'_j$  — концентрация иона  $j$  в поверхностном слое мембраны.

Рассматривая противоположно направленные потоки ионов  $i$  и  $j$ , легко показать, что величины  $\bar{c}'_j$  и  $\Delta a_i$  связаны соотношением [3]:

$$\bar{c}'_j = \Delta a_i \frac{D \cdot \bar{\delta}}{D \cdot \delta} \quad (57)$$

где  $D, \bar{D}$  — коэффициент диффузии ионов в фазах раствора и мембраны, соответственно;  $\delta, \bar{\delta}$  — толщина соответствующих диффузных слоев.

Подставляя (57) в (56), можно в явном виде получить решение уравнения (56) относительно  $\Delta a_i$ , подстановка которого в (51), (52) и далее в (53) приводит к следую-

щему конечному уравнению для расчета эдс ячейки в смешанном растворе, исходя из активностей ионов  $i$  и  $j$  в объеме раствора:

$$E = E_i^0 + \Theta \lg \left[ \frac{1}{2} (a_i + K_{ij}^{pot} a_j - K_{ij}^{pot} Q) + \frac{1}{2} \sqrt{(a_i + K_{ij}^{pot} a_j - K_{ij}^{pot} Q)^2 + 4K_{ij}^{pot} Q a_j} \right] \quad (58)$$

где  $K_{ij}^{pot}$  — предельное значение коэффициента селективности, определяемое уравнением (11) и соответствующее константе равновесия ионного обмена  $K_{ij}^j$ ; параметр  $Q$  определяется уравнением:

$$Q = c \cdot \frac{\bar{D} \cdot \delta}{D \cdot \delta} \quad (59)$$

Если  $a_i = 0$ , уравнение (58) принимает вид:

$$E = E_i^0 + \Theta \lg \left[ \frac{1}{2} (K_{ij}^{pot} a_j - K_{ij}^{pot} Q) + \frac{1}{2} \sqrt{(K_{ij}^{pot} a_j - K_{ij}^{pot} Q)^2 + 4K_{ij}^{pot} Q a_j} \right] \quad (60)$$

Из анализа уравнения (60) следует, что оно приводится к обычному уравнению Никольского только в том случае, если активность посторонних ионов в растворе и значение  $K_{ij}^{pot}$  достаточно высокие, так что выполняются условия:

$$\begin{cases} a_j \gg Q \\ K_{ij}^{pot} a_j \gg Q \end{cases} \quad (61)$$

В этом случае отклик электрода в растворах постороннего иона соответствует нернстовской концентрационной зависимости потенциала, а определяемые значения коэффициентов селективности близки к истинным.

Если же концентрация посторонних ионов в растворе высокая, а  $K_{ij}^{pot}$  имеет низкое значение, так что выполняются условия

$$\begin{cases} a_j \gg Q \\ K_{ij}^{pot} a_j \ll Q \end{cases} \quad (62)$$

уравнение (60) сводится к виду

$$E = E_i^0 + \frac{\Theta}{2} \lg(K_{ij}^{pot} Q a_j) \quad (63)$$

т.е. графически представленная электродная функция для растворов посторонних ионов должна иметь угловой коэффициент, близкий к половине нернстовской зависимости. Такая ситуация может иметь место и в области низких концентраций постороннего иона, если значения коэффициента  $K_{ij}^{pot}$  очень низкие, так что выполняется условие

$$\begin{cases} a_j \ll Q \\ a_j \gg Q K_{ij}^{pot} \end{cases} \quad (64)$$

Умножив и разделив уравнение (60) на

$$\left[ \frac{1}{2} (K_{ij}^{pot} Q - K_{ij}^{pot} a_j) + \frac{1}{2} \sqrt{(K_{ij}^{pot} Q - K_{ij}^{pot} a_j)^2 + 4K_{ij}^{pot} Q a_j} \right],$$

можно получить удобную для анализа форму, позволяющую рассмотреть другие предельные случаи:

$$E = E_i^0 + \Theta \lg(2K_{ij}^{pot} Q a_j) - \Theta \lg \left[ (K_{ij}^{pot} Q - K_{ij}^{pot} a_j) + \sqrt{(K_{ij}^{pot} Q - K_{ij}^{pot} a_j)^2 + 4K_{ij}^{pot} Q a_j} \right] \quad (65)$$

Если концентрация посторонних ионов в растворе сравнительно низкая, а значение  $K_{ij}^{pot}$  достаточно высокое, так что выполняются условия

$$\begin{cases} a_j \ll Q \\ a_j \ll Q K_{ij}^{pot} \end{cases} \quad (66)$$

уравнение (65) принимает вид:

$$E = E_i^0 + \Theta \lg a_j \quad (67)$$

т.е. экспериментально определяемые значения коэффициентов селективности  $(K_{ij}^{pot})_{\text{усл}}$  должны стремиться к единице. Такая ситуация может реализоваться в достаточно широком интервале концентраций постороннего иона, удовлетворяющем условию  $a_j < Q$ , если  $K_{ij}^{pot} \gg 1$ , или в случае сильно разбавленных растворов, удовлетворяющих условию (66), если  $K_{ij}^{pot} \ll 1$ .

Наконец, поскольку при высоких значениях  $K_{ij}^{pot}$  уравнение (60) сводится к уравнению Никольского, если  $a_j > Q$ , а эквивалентное ему уравнение (65) при  $a_j < Q$  сводится к уравнению (67), это означает, что в области  $a_j = Q$  должен наблюдаться наклон зависимости  $E - \lg a_j$  выше нернстовского.

Сделанные заключения иллюстрируются рис. 8, на котором приведены результаты численного моделиро-

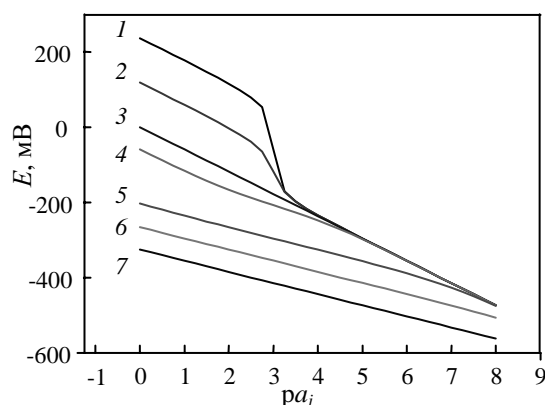


Рис. 8. Результаты численного моделирования значений эдс ячейки с ионообменной мембраной, контактирующей с водными растворами постороннего иона  $j$ .

Расчет выполнен по уравнению (60) при фиксированных параметрах:  $z_i = z_j = 1$ ,  $E_i^0 = 0$ ,  $a_i = 0$ ,  $Q = 10^{-3}$ . Кривые 1—7 соответствуют значениям  $K_{ij}^{pot}$   $10^4$ ,  $10^2$ ,  $1$ ,  $10^{-1}$ ,  $10^{-4}$ ,  $10^{-6}$  и  $10^{-8}$

вания значений эдс для растворов постороннего иона при различных значениях  $K_{ij}^{pot}$ . Полученный вид зависимостей  $E - \lg a_j$  качественно хорошо согласуется с известными экспериментальными данными [3, 20].

Комбинирование уравнений (54) и (60) позволяет оценить значения экспериментально определяемых коэффициентов селективности  $(K_{ij}^{pot})_{усл}$ :

$$(K_{ij}^{pot})_{усл} = \frac{K_{ij}^{pot} (a_j - Q) + \sqrt{(K_{ij}^{pot} (a_j - Q))^2 + 4K_{ij}^{pot} Q a_j}}{2a_j} \quad (68)$$

Результаты расчетов приведены на рис. 9. Видно, что значения  $(K_{ij}^{pot})_{усл}$  приближаются к предельным значениям только в тех случаях, когда концентрация посторонних ионов  $j$  в растворе достаточно высокая, а значения  $K_{ij}^{pot}$  не слишком низкие. При низких значениях  $K_{ij}^{pot}$  величины  $(K_{ij}^{pot})_{усл}$  оказываются существенно завышен-

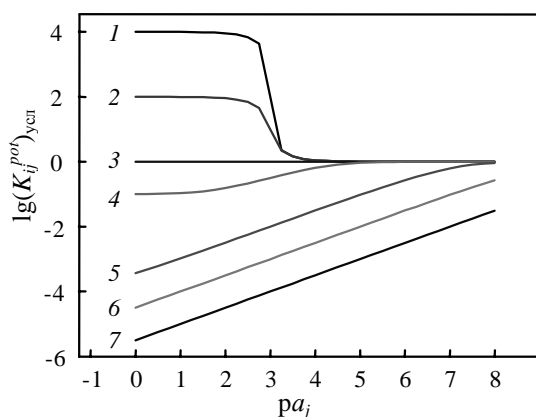
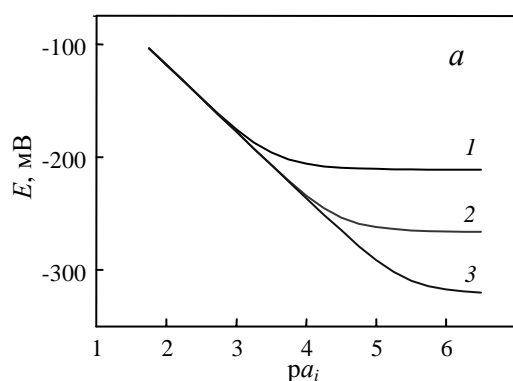


Рис. 9. Результаты численного моделирования значений  $(K_{ij}^{pot})_{усл}$  для ионообменной мембраны в растворах постороннего иона  $j$ .

Расчет выполнен по уравнению (68) при фиксированных параметрах:  $z_i = z_j = 1$ ,  $E_i^0 = 0$ ,  $a_i = 0$ ,  $Q = 10^{-3}$ . Кр. вые 1–7 соответствуют значениям  $K_{ij}^{pot}$   $10^4$ ,  $10^2$ ,  $10^1$ ,  $10^{-1}$ ,  $10^{-4}$ ,  $10^{-6}$ ,  $10^{-8}$



ными. Разбавление раствора ведет к нивелированию определяемых коэффициентов селективности, а именно, коэффициенты селективности меньшие единицы возрастают, а большие единицы — снижаются.

Зависимости  $E - pa_i$ , представленные на рис. 10, демонстрируют влияние параметра  $Q$ , определяемого уравнением (59), на значения эдс в смешанном растворе с постоянной активностью иона  $j$  и переменной активностью иона  $i$ . Видно, что с увеличением параметра  $Q$  влияние гидрофильных посторонних ионов на потенциал возрастает, а гидрофобных — снижается, что качественно согласуется с известными данными о зависимости экспериментально определяемых коэффициентов селективности от концентрации ионообменника в мембране [20, 43, 48, 52, 53].

Из данных, приведенных на рис. 10, следует, что имеются определенные возможности управления реальной селективностью ионоселективных электродов за счет изменения величины  $Q$ , включающей по меньшей мере три контролируемых параметра: коэффициент диффузии в фазе мембраны  $\bar{D}$ , зависящий от содержания пластификатора и полимера в мембране, толщину диффузного слоя водного раствора  $\delta$ , которая зависит от формы электрода и скорости перемешивания раствора, а также концентрацию ионообменника в мембране.

Из всего изложенного выше можно заключить, что обычно используемая процедура экспериментального определения селективности не позволяет верно оценить значения коэффициентов  $K_{ij}^{pot}$  высокоселективных электродов. Например, полагая, что параметр  $Q \approx 1 \cdot 10^{-3}$  М,  $a_i = 0$ ,  $a_j = 1$ ,  $K_i^j = K_{ij}^{pot} = 10^{-3}$ , нетрудно показать, что активность иона  $i$  в приэлектродном слое, определяемая

уравнением  $a_i' = \sqrt{K_{ij}^{pot} Q a_j}$ , составит  $1 \cdot 10^{-3}$ . Это означает, что вклад основного иона в потенциал ионоселективного электрода (см. уравнение 53) будет равен вкладу постороннего иона, что приведет к двукратному завышению экспериментально определяемых значений  $(K_{ij}^{pot})_{усл}$ . Естественно, что чем ниже значения  $K_{ij}^{pot}$  и  $a_j$ ,

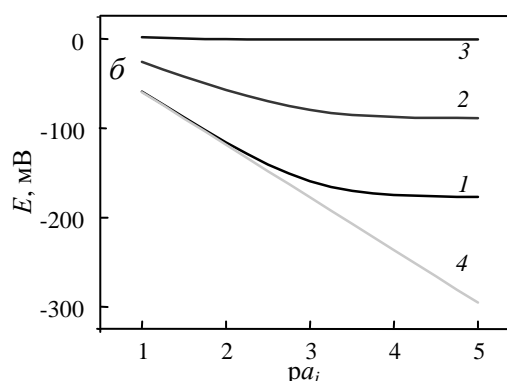


Рис. 10. Результаты численного моделирования значений эдс ячейки с ионообменной мембраной в смешанных растворах ионов  $i$  и  $j$ .

Расчет выполнен при фиксированных параметрах:  $z_i = z_j = 1$ ,  $E_i^0 = 0$ ,  $a_j = 10^{-3}$  М,  $K_{ij}^{pot} = 10^{-3}$  (рис. 10а) и  $10^3$  (рис. 10б). Кривые 1–3 соответствуют значениям  $Q$   $10^{-1}$ ,  $10^{-3}$  и  $10^{-5}$ , прямая 4 (рис. 10б) характеризует нернстовскую зависимость в отсутствие постороннего иона

тем выше вклад слагаемого  $\sqrt{K_{ij}^{pot} Q a_j}$  в значение электродного потенциала и тем в большей степени экспериментальные значения  $(K_{ij}^{pot})_{усл}$  будут отличаться от значений  $K_{ij}^{pot}$ , рассчитываемых по уравнению (11). Так, если  $K_{ij}^{pot} = 10^{-9}$ , то значение  $(K_{ij}^{pot})_{усл}$ , определенное при описываемых выше условиях, составит  $10^{-6}$ .

Вытеснение определяемого иона из мембраны в водный раствор по ионообменному механизму не единственная, а в ряде случаев не основная причина искажения коэффициентов селективности. Показано [54, 55], что весьма существенным фактором является также трансмембранный перенос основного иона из внутреннего раствора сравнения в исследуемый раствор. Поскольку концентрация определяемых ионов во внутреннем растворе сравнения обычно довольно высокая (что необходимо для обеспечения стабильности потенциала на межфазовой границе), то нельзя исключить процесс извлечения ионов  $i$  в мембрану совместно с присутствующими в растворе коионами  $x$  по механизму экстракции (рис. 11). Экстрагированные ионы диффундируют к противоположной стороне мембраны и рекстрагируются в исследуемый раствор, повышая активность иона  $i$  в приэлектродном слое. Данный эффект имеет существенное значение в случае высоколипофильных, прежде всего, органических ионов и особенно сильно проявляется в случае ионоселективных электродов на основе высокоселективных нейтральных переносчиков, стимулирующих извлечение ионов  $i$  в мембрану по указанному механизму.

В результате действия механизма экстракции-реэкстракции значения коэффициентов селективности высокоселективных электродов, определяемые с помощью обычной процедуры, оказываются завышенными и сильно нивелированными [40]. Это не позволяет во многих случаях объективно сравнивать истинную селективность мембран на основе различных ионофоров, что

снижает возможность выработки стратегии дизайна высокоселективных ионофоров и поиска путей оптимизации состава мембран.

### Определение неискаженных значений коэффициентов селективности

По-видимому, впервые необходимость изменения традиционной процедуры определения коэффициента потенциометрической селективности для высокоселективных электродов была отмечена Б.С.Смоляковым с соавт. [56], который предложил измерять потенциал исследуемого электрода в серии растворов, содержащих различные ионы в строгой последовательности, начиная с наиболее гидрофильных. Однако широкое практическое применение такая процедура нашла только в последнее время благодаря работам Претча и Баккера, детально обосновавших преимущества этого метода и продемонстрировавших его эффективность рядом ярких примеров [39—41].

Основная идея нового метода заключается в том, что для получения потенциалов ионоселективного электрода в растворах постороннего иона  $j$ , соответствующих уравнению Нернста, необходимо исключить переход из мембраны в раствор ионов, обладающих более высоким сродством к фазе мембраны. Значит, такие ионы в фазе мембраны должны отсутствовать. Поскольку наибольшим сродством к фазе мембраны обычно обладает определяемый ион  $i$ , то основной принцип предлагаемого метода можно сформулировать так: «никакого контакта мембраны с определяемым ионом», т.е. ионообменник, используемый для приготовления мембраны, должен изначально находиться в форме постороннего иона, обладающего наименьшим сродством к фазе мембраны. Этот же ион должен присутствовать и во внутреннем растворе сравнения. В этом случае часто удается получить нернстовскую электродную функцию, даже если растворы содержат наиболее гидрофильные ионы [57].

Следующим этапом является установление ряда селективности, для чего проводят измерения эдс ячейки с растворами интересующих ионов. И наконец, используя электрод с вновь приготовленной мембраной, содержащей наиболее гидрофильный из исследованных ионов, измеряют эдс ячейки с растворами интересующих ионов, начиная с самого гидрофильного и кончая наиболее гидрофобным.

При условии достаточно высокой концентрации в растворах исследуемых ионов такая процедура позволяет добиться полного замещения в поверхностном слое мембраны предыдущего иона последующим, что обеспечивает нернстовский наклон концентрационной зависимости электродного потенциала по всем исследуемым ионам. Если концентрация ионов в исследуемом раство-

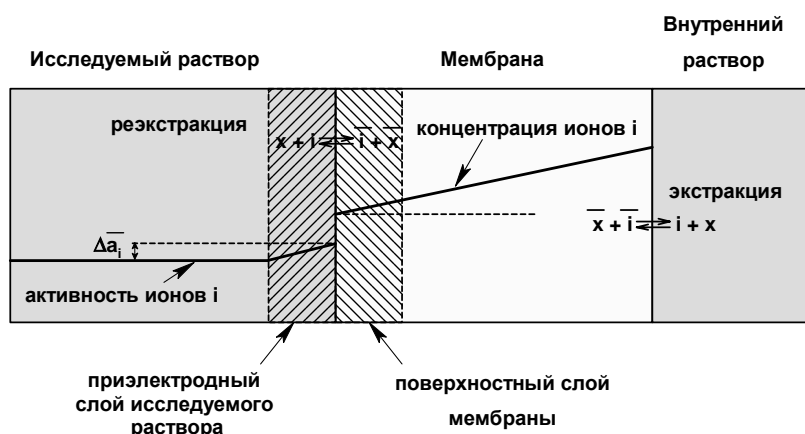


Рис. 11. Схематическое изображение трансмембранного переноса определяемых ионов из внутреннего раствора сравнения в исследуемый раствор по механизму экстракции

ре недостаточна для выполнения указанного условия (это проявляется в сверхнернстовском наклоне — «эффект Хуланицкого»), то концентрация соответствующего иона в растворе должна быть увеличена.

Вся процедура измерений должна выполняться достаточно быстро, чтобы исследуемые ионы из внешнего раствора не успели продиффундировать к внутренней поверхности мембраны и изменить потенциал на границе мембрана—внутренний раствор сравнения. Практика показывает, что для мембран обычного состава (содержащих около 30% поливинилхлорида) это время составляет от 30 мин до нескольких часов в зависимости от толщины мембраны [58, 59]. Пожалуй, наиболее существенным недостатком предложенного метода является то, что описанная процедура может быть выполнена только один раз, за исключением тех случаев, когда имеется возможность рекондиционирования поверхности мембраны, например, путем вымачивания в растворе подходящего гидрофильного лиганда [57]. Вероятно, по этой причине данный метод не включен в рекомендации ИЮПАК. Однако он представляет исключительный интерес для исследователей, занимающихся разработкой ионоселективных электродов, поскольку позволяет определить истинные значения коэффициентов селективности. В [39] было убедительно показано, что корректно определенные («unbiased») значения коэффициентов селективности часто разительно отличаются от определенных обычным методом, причем различия могут достигать 10 и более порядков. Безусловно, весьма важным условием является высокая чистота применяемых реактивов, поскольку присутствие даже небольших примесей гидрофобных ионов может кардинально исказить результаты эксперимента.

#### Электроды с высокой селективностью и низким пределом обнаружения

Определение истинных значений коэффициентов селективности представляет не только научный, но и практический интерес в плане разработки стратегии выбора новых ионофоров и оптимизации состава мембран, и кроме того, стимулирует выяснение причин искажения коэффициентов селективности в условиях реальных измерений и поиск путей их устранения.

К настоящему времени предложен ряд эффективных приемов, позволяющих частично или полностью исключить переход основного иона из мембраны в раствор в условиях реальных измерений, и описаны десятки электродов, характеризующихся коэффициентами селективности  $10^{-8}$ — $10^{-12}$  [39–41, 54, 55, 60–73]. Исключение перехода определяемого иона из мембраны в раствор также автоматически ведет к резкому снижению предела обнаружения различных катионов и анионов. Поэтому такие ионоселективные электроды способны давать обратимый отклик в области нано- и пикомолярных концентраций.

Основным приемом, позволяющим снизить загрязнение исследуемого раствора определяемым ионом из мембраны, является снижение активности основного

иона во внутреннем растворе, которое может быть достигнуто либо путем простого разбавления раствора до минимального возможного предела [55], либо, что эффективнее, введением во внутренний раствор гидрофильного лиганда, например, этилендиаминтетрауксусной кислоты, или ионообменной смолы в смешанной солевой форме для поддержания низкой, но стабильной активности определяемого иона во внутреннем растворе [41, 54, 66]. Данный прием позволяет в значительной мере исключить трансмембранный перенос определяемого иона из внутреннего раствора. Весьма перспективным в этом плане представляется использование твердоконтактных ионоселективных электродов без внутреннего раствора сравнения [72, 73]. Однако нерешенные до сих пор проблемы долговременной стабильности потенциала таких электродов препятствуют их широкому применению.

В ряде работ показано, что «загрязнение» исследуемого раствора определяемым ионом, обусловленное протеканием ионообменного процесса на границе мембрана—раствор, также можно существенно уменьшить или устранить полностью путем введения во внутренний раствор посторонних ионов. Это приводит к направленному потоку основного иона из внешнего раствора во внутренний, позволяя таким образом снизить предел обнаружения [66, 70].

Весьма существенным фактором является также достаточная липофильность компонентов мембраны [68]. Например, использование метилтриоктадециламмония вместо метилтриоктиламмония позволяет снизить предел обнаружения для перхлорат-селективного электрода с  $10^{-6}$  до  $10^{-8}$  М. Следует отметить, что если концентрация определяемого иона в исследуемом растворе очень мала, то направленный поток определяемого иона  $i$  из исследуемого раствора во внутренний может привести к существенному обеднению приэлектродного слоя определяемым ионом и снижению электродного потенциала по сравнению с предсказываемым согласно уравнению Нернста значением. Поэтому состав внутреннего раствора подбирается эмпирически так, чтобы поток иона  $i$  через мембрану был минимальным [57, 66, 70].

Обеспечение надежной работы таких электродов требует проведения специальных исследований. Тем не менее примеры успешного использования ионоселективных электродов для определения следовых количеств ряда ионов в реальных объектах и интенсивные исследования, ведущиеся в данном направлении, позволяют отметить существенное расширение возможностей и сфер приложения ионометрии, которая в ряде случаев становится конкурентоспособной наиболее селективным и чувствительным дорогостоящим методам анализа.

\*\*\*

Автор выражает признательность кандидату химических наук В.А. Назарову за неоценимую помощь в выполнении расчетов и в оформлении настоящей статьи.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Buck R., Lindner E.* Pure Appl. Chem., 1994, v. 66, p. 2527.
2. *Umezawa Y., Bühlmann P., Umezawa K., Tohda K., Amemiya S.* Ibid., 2000, v. 72, p. 1851.
3. *Морф В.* Принципы работы ионоселективных электродов и мембранный транспорт. М.: Мир, 1985.
4. *Brumleve T.R., Buck R.P.* J. Electroanal. Chem., 1978, v. 90, p. 1.
5. *Sandifer J.R., Iglehart M.L., Buck R.P.* Anal. Chem., 1989, v. 61, p. 1624.
6. *Sokalski T., Lewenstam A.* Electrochem. Commun., 2001, v. 3, p. 107.
7. *Bakker E., Bühlmann P., Pretsch E.* Talanta, 2004, v. 63, p. 3.
8. *Bakker E., Bühlmann P., Pretsch E.* Chem. Rev., 1997, v. 97, p. 3083.
9. *Bakker E., Nägele M., Schaller U., Pretsch E.* Electroanalysis, 1995, v. 7, p. 817.
10. *Rakhman'ko E.M., Egorov V.V., Gulevich A.L., Lushchik Ya.F.* Sel. Electrode Rev., 1991, v. 13, p. 5.
11. *Егоров В.В., Луцик Я.Ф., Старобинец Г.Л.* Электрохимия, 1987, № 23, с. 780.
12. *Mikhelson K.N., Lewenstam A., Didina S.E.* Electroanalysis, 1999, v. 11, p. 793.
13. *Bakker E., Xu A., Pretsch E.* Anal. chim. acta, 1994, v. 295, p. 253.
14. *Bakker E., Meruva R.K., Pretsch E., Meyerhoff M.E.* Anal. Chem., 1994, v. 66, p. 3021.
15. *Nägele M., Bakker E., Pretsch E.* Ibid., 1999, v. 71, p. 1041.
16. *Schaller U., Bakker E., Spichiger U.E., Pretsch E.* Ibid., 1994, v. 66, p. 391.
17. *Egorov V.V., Lushchik Ya.F.* Talanta, 1990, v. 37, p. 461.
18. *Егоров В.В., Луцик Я.Ф., Синькевич Ю.В.* Электрохимия, 1998, № 34, с. 1476.
19. *Egorov V.V., Sin'kevich Ya.F.* Talanta, 1999, v. 48, p. 23.
20. *Рахманько Е.М., Старобинец Г.Л., Гулевиц А.Л.* Вест. АН БССР, № 1985, № 3, с. 6.
21. *Sandblom J., Eisenmann G., Walker J.L.* J. Phys. Chem., 1967, v. 71, p. 3862.
22. *Armstrong R.D.* Electrochimica Acta, 1990, v. 35, p. 1.
23. *Смирнова Е.В., Петрухин О.М., Рогатинская С.Л.* Ж. аналит. химии, 1982, т. 37, с. 2137.
24. *Егоров В.В., Репин В.А., Овсянникова Т.А.* Там же, 1992, т. 47, с. 1685.
25. *Egorov V.V., Borisenko N.D., Rakhman'ko E.M., Lushchik Ya.F., Kacharsky S.S.* Talanta, 1997, v. 44, p. 1735.
26. *Bühlmann P., Pretsch E., Bakker E.* Chem. Rev., 1998, v. 98, p. 1593.
27. *Antonisse M.M.G., Reinhoudt D.N.* Electroanalysis, 1999, v. 11, p. 1035.
28. *Gale P.A.* Coord. Chem. Rev., 2000, v. 199, p. 181.
29. *Gale P.A.* Ibid., 2001, v. 213, p. 79.
30. *Gale P.A.* Ibid., 2003, v. 240, p. 191.
31. *Euguster R., Gehrig P.M., Morf W.E., Spichiger U.E., Simon W.* Anal. Chem., 1991, v. 63, p. 2285.
32. *Stepanek R., Krätzel B., Schulthess P., Lindemann B., Ammann D., Simon W.* Anal. chim. acta, 1986, v. 182, p. 83.
33. *Amemiya S., Bühlmann P., Pretsch E., Rusterholz B., Umezawa Y.* Anal. Chem., 2000, v. 72, p. 1618.
34. *Никольский Б.П.* Ж. физ. химии, 1937, № 10, с. 495.
35. *Buck P.R., Stover F.S.* Anal. chim. acta, 1978, v. 101, p. 231.
36. *Catral R.W., Drew D.M.* Ibid., 1975, v. 77, p. 9.
37. *Buck P.R., Sandifer J.R.* J. Phys. Chem., 1973, v. 77, p. 2122.
38. *Egorov V., Rakhman'ko E., Okaev E., Nazarov V., Pomelyenok E.* Talanta, 2004, v. 63, p. 119.
39. *Bakker E.* Anal. Chem., 1997, v. 69, p. 1061.
40. *Bakker E., Pretsch E., Bühlmann P.* Ibid., 2000, v. 72, p. 1127.
41. *Qin W., Zwicky T., Pretsch E.* Ibid., 2000, v. 72, p. 3236.
42. *James H.J., Carmack G.P., Freiser H.* Ibid., 1972, v. 44, p. 853.
43. *Yoshida N., Ishibashi N.* Bull. Chem. Soc. Jap., 1977, v. 50, p. 3089.
44. *Смоляков Б.С., Коковкин В.В.* Изв. Сиб. отд. АН РФ. Сер. хим. наук, 1997, № 2, с. 8.
45. *Srinivasan K., Rechnitz G.A.* Anal. Chem., 1969, v. 41, p. 1203.
46. *Yoshida N., Ishibashi N.* Chem. Lett., 1974, v. 135, p. 493.
47. *Hulanicki A., Lewandowski R.* Chem. Anal. (RRL), 1974, v. 19, p. 53.
48. *Kakiuchi T., Obi I., Senda M.* Bull. Chem. Soc. Jap., 1985, v. 58, p. 1636.
49. *Moody G.J., Thomas J.D.R.* Talanta, 1972, v. 19, p. 623.
50. *Back S.* Anal. Chem., 1972, v. 44, p. 1636.
51. *Maj-Zurawska M., Sokalski T., Hulanicki A.* Talanta, 1988, v. 35, p. 281.
52. *Yao A., Torikai M., Ishibashi N.* Bull. Chem. Soc. Jap., 1974, v. 47, p. 2862.
53. *Danesi P.R., Scibona G., Scuppa B.* Anal. Chem., 1971, v. 43, p. 1982.
54. *Sokalski T., Ceresa A., Zwicky T., Pretsch E.* J. Am. Chem. Soc., 1997, v. 119, p. 11347.
55. *Mi Y., Mathison S., Goines R., Logue A., Bakker E.* Anal. chim. acta, 1999, v. 397, p. 103.
56. *Смоляков Б.С., Коковкин В.В.* Изв. Сиб. отд. АН СССР. Сер. хим. наук, 1983, № 2, с. 16.
57. *Bakker E., Bühlmann P., Pretsch E.* Electroanalysis, 1999, v. 11, p. 915.
58. *Mi Y., Bakker E.* Anal. Chem., 1999, v. 71, p. 5279.
59. *Егоров В.В., Назаров В.А., Свирицевский С.Ф.* Вест. БГУ. Сер. 2, 2007, с. 13–22.
60. *Bakker E., Pretsch E., Lindner E.* Magyar Kemiai Folyoirat, 2001, v. 107, p. 277.
61. *Bakker E., Pretsch E.* Trac-Trends in Anal. Chem., 2001, v. 20, p. 11.
62. *Ceresa A., Bakker E., Hattendorf B., Gunter D., Pretsch E.* Anal. Chem., 2001, v. 73, p. 343.
63. *Ion A.C., Bakker E., Pretsch E.* Anal. chim. acta., 2001, v. 440, p. 71.
64. *Telting-Diaz M., Bakker E.* Anal. Chem., 2001, v. 73, p. 5582.
65. *Bakker E., Pretsch E.* Ibid., 2002, v. 74, p. 420a.
66. *Ceresa A., Radu A., Peper S., Bakker E., Pretsch E.* Ibid., 2002, v. 74, p. 4027.
67. *Ion A.C., Bakker E., Pretsch E.* Anal. chim. acta., 2002, v. 452, p. 329.
68. *Malon A., Radu A., Qin W., Qin Y., Ceresa A., Maj-Zurawska M., Bakker E., Pretsch E.* Anal. Chem., 2003, v. 75, p. 3865.
69. *Szigeti Z., Malon A., Vigassy T., Csokai V., Grun A., Wygladacz K., Ye N., Xu C., Chebny V., Bitter I., Rathore R., Bakker E., Pretsch E.* Anal. chim. acta., 2006, v. 572, p. 1.
70. *Szigeti Z., Vigassy T., Bakker E., Pretsch E.* Electroanalysis, 2006, v. 18, p. 1254.
71. *Malon A., Vigassy T., Bakker E., Pretsch E.* J. Am. Chem. Soc., 2006, v. 128, p. 8154.
72. *Chumbimuni-Torres K.Y., Rubinova N., Radu A., Kubota L.T., Bakker E.* Anal. Chem., 2006, v. 78, p. 1318.
73. *Sutter J., Radu A., Peper S., Bakker E., Pretsch E.* Anal. chim. acta, 2004, v. 523, p. 53.