

УДК 544.636 + 544.651.13 + 541.135.5 + 543.25

Электрохимические сенсоры на основе ионофоров: современное состояние, тенденции, перспективы

К. Н. Михельсон

КОНСТАНТИН НИКОЛАЕВИЧ МИХЕЛЬСОН — доктор химических наук, профессор Химического факультета, заведующий лабораторией ионометрии НИИ Химии Санкт-Петербургского государственного университета. Область научных интересов: химические сенсоры.

198504 С.-Петербург, Ст. Петергоф, Университетский просп. 26, НИИ Химии СПбГУ, тел. (812)428-41-03, E-mail konst@km3241.spb.edu

Введение

Нейтральные и заряженные ионофоры — липофильные молекулы или ионы, способные к селективному связыванию тех или иных аналитов, являются основой для нескольких классов химических сенсоров. Это электрохимические сенсоры, прежде всего потенциометрические (ионоселективные электроды, ионоселективные полевые транзисторы), селективные кондуктометрические и вольтамперометрические сенсоры, а также сенсоры с оптическим преобразованием сигнала (оптоды). Ионоселективные электроды, в частности на основе ионофоров, входят в число сенсоров, наиболее широко применяемых на практике. Интерес исследователей к таким аналитическим устройствам не ослабевает в течение нескольких десятилетий. Как и для многих других областей науки и практики, для ионометрии характерно развитие по двум направлениям: расширение круга ионов, доступных для селективного измерения с помощью ионоселективных электродов — экстенсивное развитие и резкое расширение аналитических возможностей электродов на основе уже известных ионофоров за счет реализации новых, революционных подходов к их использованию — интенсивное развитие.

На ранней стадии развития ионометрии нередко удавалось достичь успеха, применяя уже известные селективные экстрагенты, в том числе природные соединения, выполняющие функцию селективных переносчиков ионов. Позднее был разработан большой набор ионоселективных материалов: подандов, краун- и бискраун-эфиров, каликсаренов. Селективность ионофоров этих типов в значительной мере определяется их геометрией, в частности соответствием размеров иона и полости, формируемой полярными группами ионофора, или двух молекул ионофора в случае подандов, которые обычно образуют комплексы типа IL_2 (I — ион, L — ионофор). Селективность металлопорфиринов к тем или иным анионам в значительной мере обусловлена сродством аниона к атому металла в металлопорфирине. Таким образом, быстрому экстенсивному развитию ионометрии во многом способствовали достижения в других областях химии.

В настоящее время создание новых ионофоров требует все более глубоких и разносторонних исследований, сочетающих квантовохимические и молекулярно-статистические расчеты, органический синтез новых классов соединений, а также характеризацию новых ионофоров и мембран на их основе с позиций материаловедения.

С другой стороны, ионометрия, использующая электроды на основе уже известных ионофоров, находится на этапе быстрого интенсивного развития, прежде всего по двум направлениям. Во-первых, стали возможными ионометрические измерения в наномолярном и даже пикомолярном интервале концентраций ионов. Во-вторых, ионометрия постепенно выходит за рамки сугубо потенциометрического метода, открываются все новые возможности измерений с помощью ионоселективных электродов, поляризованных путем пропуска электрического тока.

Нам представляется, что характерной тенденцией последнего десятилетия было относительное сокращение вклада экстенсивного развития и возрастание роли интенсивного пути в общем прогрессе ионометрии.

Итоги развития теории и практики ионоселективных электродов и оптодов на основе ионофоров, полученные к концу 1990-х годов, подведены в обзорах [1, 2]. Не столь детальное, но с более общих позиций описание состояния ионометрии как одного из многих электрохимических методов можно найти в обзорах [3—6]. Важной и специфической составляющей в общем прогрессе ионометрии, да и вообще химической сенсорики, является разработка устройств типа электронный язык: массивов химических сенсоров в сочетании с адекватным математическим обеспечением. Работы, посвященные созданию электронного языка на основе массивов различных сенсоров, в том числе с ионофорами, проанализированы в [7].

В настоящем обзоре, не претендуя на исчерпывающую степень полноты и ограничившись только собственными ионоселективными электродами и только на основе ионофоров, мы постарались охарактеризовать достижения последних лет (за редким исключением, в статье цитируются только работы, опубликованные после 2000 года). Помимо краткого описания новых

электродов (экстенсивное развитие) обсуждаются новые подходы к применению уже известных электродных композиций, позволившие резко расширить области применения ионоселективных электродов (интенсивный путь). При этом мы не будем касаться конкретных аналитических задач, решаемых с помощью ионоселективных электродов.

Новые ионоселективные электроды и новые материалы в их составе

В числе первых ионов, поддающихся селективному ионометрическому определению, были катионы щелочных и щелочноземельных металлов. Тем не менее поиск новых ионофоров и работа по оптимизации состава мембран для электродов с селективностью к этим катионам продолжают. В частности, предложены электроды для определения ионов K^+ на основе дибензокраун-эфиров с гидроксильными и хлорметильными группами [8]. Каликс[4,8]арены с адамантильными заместителями в верхнем ободе и этоксикарбонилметоксильными группами в нижнем ободе макроциклов оказались полезными для создания новых Na^+ - и Cs^+ -селективных электродов [9]. Описан новый вариант NH_4^+ -селективного электрода с нейтральным ионофором, представляющим собой циклический депсипептид [10]. Широкие систематические исследования, проводившиеся с фосфорсодержащими ионофорами, позволили предложить новые варианты электродов для определения ионов Ca^{2+} и Ba^{2+} [11, 12]. Показана возможность регулировать селективность путем вариации содержания в мембране липофильной соли — тетра-*n*-хлорфенилбората (ТпХФБ⁻). Мембраны оказались селективны к ионам Ca^{2+} при содержании ТпХФБ⁻ от 50% (мол.) по отношению к нейтральному ионофору. При меньшем содержании липофильной соли мембраны проявляют селективность к ионам щелочных металлов [12]. Новый Ca^{2+} -селективный электрод предложен также на основе изомеров бис(1,2,3,6-тетрагидробензо)краун-эфиров [13].

Есть новые достижения и в отношении селективных электродов для определения катионов тяжелых металлов, в частности Zn^{2+} [14], Pb^{2+} [15], Hg^{2+} [16], Tl^{3+} [17], Sm^{3+} [18].

В некоторых случаях путем оптимизации количественного состава мембран удается на основе хорошо известных ионофоров получить селективные электроды с новыми интересными свойствами, пригодные, например, для измерений в водно-органических средах, или с достаточной селективностью к неорганическим ионам (Ca^{2+}) в присутствии липофильного иона тетрабутиламония [19].

Систематическое исследование новых электродов, обратимых по отношению к катионам органических аминов (от первичных до четвертичных), позволило найти инкременты метиленовых и ионных групп в коэффициентах селективности, на основании которых были разработаны сенсоры для определения четвертичных аминов при их совместном присутствии [20, 21].

Среди аналитически важных анионов особое место принадлежит хлорид-иону в силу его распространенности, контроль содержания Cl^- осуществляется и в практике клинико-биохимического анализа. Вместе с тем известные Cl^- -электроды часто оказываются недостаточно селективными для практического применения. Поэтому результаты, полученные в работах [22—26], представляют значительный интерес. Хлоридные электроды на основе комплексов ртути, кадмия и висмута [22, 23] перспективны прежде всего для решения задач экологического контроля. Электроды с высокой селективностью к хлориду, основанные на дикетонатных комплексах европия [22—26], могут найти применение также и в клиническом анализе.

Обеспечение селективности к гидрофильным анионам, таким как сульфат и фосфаты, — трудная и до сих пор нерешенная задача. И все же определенный прогресс в этом направлении достигнут в работах [27] для ионов SO_4^{2-} и в [28—30] для ионов $H_2PO_4^-$. Необходимо отметить, что правильная интерпретация результатов, полученных при измерениях в фосфатных, карбонатных и других электролитах, анионы которых способны присоединять или отдавать ионы водорода, требует особого тщательного выявления истинной природы потенциалопределяющего иона [31].

Разработаны ионоселективные электроды для определения I_3^- [32, 33] и этилендиаминтетраацетатвисмутата [34].

Как правило, в состав мембран анионоселективных электродов вводят четвертичные аммониевые основания, играющие роль анионообменников, в том числе в мембранах на основе нейтральных и заряженных металлопорфиринов [35]. В некоторых случаях, хотя и реже, применяют другие по химической природе анионообменники, в частности липофильные катионные красители [36].

Важной областью применения ионоселективных электродов является клиническая практика — анализ биологических жидкостей на фармацевтически значимые вещества. Электрод для определения сульфадимезина описан в [37]. Оптимизированы составы мембран электродов для определения димедрола, папаверина, новокаина и лидокаина [38]. Разработан и исследован ряд ионоселективных электродов для анализа на дротаверин (спазмолитик) [39]. Предложены электроды для определения антибиотиков β -лактамовой природы [40—42]. Разработаны два варианта электродов на витамин B_6 [43]. Реакция комплексообразования продуктов гидролиза фосфолипидов с ионами бария положена в основу метода ионометрического определения фосфолипидов [44]. Для определения тригалогенацетатов (CCl_3COO^- , CBr_3COO^- и CI_3COO^-) в диагностических наборах разработан электрод на базе нейтрального ионофора гексил-*n*-трифторацетилбензоата, обычно применяемого в карбонатных электродах [45]. Электрод для контроля содержания метиленовой сини в гематологических реагентах предложен в [46].

Значительный интерес представляют работы, посвященные электродам для определения анионных [47—

51], катионных [48, 51—53] и неионогенных ПАВ [48, 51, 54—56].

Продолжаются исследования, направленные на миниатюризацию ионоселективных электродов. Для этого, как и раньше, разрабатываются конструкции без внутреннего водного раствора — твердоконтактные электроды. Стабилизация электрического потенциала таких электродов достигается посредством промежуточного слоя со смешанной электронно-ионной проводимостью, размещаемого между токоотводом (электронным проводником) и ионоселективной мембраной (ионным проводником). Промежуточным слоем обычно является электропроводящий полимер (или он входит в состав слоя). Из электропроводящих полимеров чаще всего применяют поли-3,4-этилендиокситиофен, полианилин и полипиррол. В некоторых случаях эти полимеры могут служить также ионофорами. В частности, в работе [57] описан электрод для измерения pH с мембраной, состоящей из поливинилхлорида (изолятор) и полианилина (электропроводящий полимер, чувствительный к pH).

Многими исследователями отмечается кратковременная стабильность (обычно порядка 1 сут) потенциалов твердоконтактных электродов, содержащих электрополимеры [58—61]. Примеров же долговременной стабильности (недели и месяцы), сопоставимой со стабильностью классических электродов с внутренним водным раствором, практически неизвестно. Документированные случаи долговременной стабильности относятся к системам, в которых электроды находятся в изолированных от атмосферы проточных ячейках, где обеспечено постоянство окислительного потенциала и pH [62]. Систематическое экспериментальное изучение вопроса стабильности твердоконтактных электродов показало в частности, что долговременной стабильности таких электродов способствует снижение содержания пластификатора в мембране по сравнению с классическими электродами [63]. Надо сказать, что исследование причин недостаточной долговременной стабильности потенциалов затрудняется из-за медленного трансмембранного переноса частиц, способных изменить окислительное или кислотное-основное состояние электрополимера. Однако получены свидетельства в пользу того, что введение в состав мембраны агентов, обеспечивающих ее буферность по окислительному потенциалу и pH, фактически важнее, чем удачный (в смысле параметров соответствующего редокс-процесса) выбор аниона допанта [64].

Разумеется, разработки твердоконтактных селективных электродов не ограничиваются применением только электрополимеров. Так, в работе [65] сообщается о хорошей долговременной стабильности потенциалов электродов, в которых внутренний раствор размещен в слое пористого трехмерно-упорядоченного графита. По утверждению авторов, большая поверхность контакта раствора и графита (благодаря наличию пор) обеспечивает стабильность электродного потенциала.

Продолжаются работы, направленные на замену поливинилхлорида в качестве материала мембраны

акриловыми полимерами [66, 67], а также создание мембранных композиций с повышенной устойчивостью к биологическим средам за счет ковалентного связывания ионофоров. В частности, перспективный аналог тетрафенилборатов — липофильный додекакарборан [68, 69] удалось ковалентно пришить к акриловой полимерной цепи и создать кальциевый электрод с полимерным обменником [70]. Есть также успехи в получении ковалентно сшитых с полимером нейтральных ионофоров, в частности для Ca^{2+} -электродов [71].

Руководствуясь принципом «иногда новое — это хорошо забытое, но существенно улучшенное старое», авторы работ [72, 73] использовали идею жидких мембран (без полимерной матрицы). Было показано [72], что стационарные профили частиц в жидкой композиции, введенной в пористый полипропилен (диаметр пор 25 мкм), устанавливаются в течение 1 мин. Это позволяет более четко задавать условия формирования стационарного электродного потенциала и соответственно его величину. В работе [73] мембранную композицию вводили в пористое стекло с размерами пор менее 500 нм. Впрочем, эта конструкция была использована не столько для аналитических целей, сколько для изучения потоков компонентов мембран внутри нанопор.

Новые перспективы в создании ионоселективных мембран, устойчивых к воздействию биологических сред, открывает использование аналогов органических соединений, в углеводородных цепях которых атомы водорода полностью замещены атомами фтора. Можно ожидать, что с внедрением таких фторуглеродных материалов, отличающихся несравненно меньшей полярностью, чем «обычные» углеводороды, наступит новая эра в развитии ряда областей науки и техники, в том числе в создании электродов с мембранами на основе ионофоров [74].

Преодоление устаревшей концепции в ионометрии и расширение аналитических возможностей ионоселективных электродов

Результаты исследований в области электродов с мембранами на основе ионофоров, проводившихся в течение последнего десятилетия, коренным образом меняют развитые прежде представления как о принципах действия ионоселективных электродов, так и о возможностях их применения. Концепцию ионоселективных электродов на основе ионофоров, сложившуюся к концу 1990-х годов, кратко можно изложить в виде следующих тезисов.

1. Перенос ионов сквозь мембрану, который из сообщений общности рассматривается в квазитермодинамических выводах мембранного потенциала, в реальных условиях существенно не влияет на функционирование электрода.

2. Единственная компонента мембранного потенциала, которая имеет значение как аналитически полезный сигнал, — это межфазная разность потенциалов на границе мембраны с анализируемым раствором. Внутримембранный диффузионный потенциал не вносит существенного вклада в электродный потенциал, а потенциал

на границе мембраны с внутренним раствором, как и состав этого раствора, влияет только на величину стандартного потенциала.

3. Селективность электродов определяется в первую очередь соотношением констант устойчивости комплексов конкурирующих ионов с ионофором, а предел их функционирования в области разбавленных растворов обусловлен растворимостью компонентов мембраны в воде. Таким образом, селективность и предел функционирования электродов, хотя и имеет место взаимное влияние этих величин на результаты их экспериментального определения, в принципе обусловлены совершенно различными факторами.

4. При всем разнообразии составов ионоселективных мембран нижний предел их функционирования лежит в интервале концентраций анализируемых ионов 10^{-5} — 10^{-6} М, что резко ограничивает практическое применение ионоселективных электродов.

5. По природе функционирования ионоселективные электроды — чисто потенциометрические устройства. Поляризация электродов может быть полезной при изучении механизма их действия, но должна быть исключена при практических измерениях.

В течение последних десяти лет все эти тезисы подверглись теоретическому и экспериментальному пересмотру. Выяснилось, что трансмембранный перенос ионов при нулевом токе — главная причина потери чувствительности ионоселективных электродов в растворах с концентрацией ионов ниже 10^{-5} — 10^{-6} М. Растворение большинства из известных компонентов мембран имело бы значение при намного меньших концентрациях аналитов. Более того, при анализе образцов с концентрацией определяемых ионов ниже 10^{-5} — 10^{-6} М вклад в электродный потенциал вносят все компоненты мембранного потенциала, в том числе и межфазный потенциал на внутренней границе мембраны. Селективность электродов и их нижний предел обнаружения связаны самым тесным образом, и в случаях, когда трансмембранные потоки ионов скомпенсированы, нижний предел обнаружения обусловлен именно селективностью электрода. Гальваностатическая поляризация ионоселективных электродов в свою очередь открыла новые возможности ионометрических измерений.

Что касается практического применения ионоселективных электродов, то пересмотр прежней концепции привел к выработке нескольких подходов, позволяющих проводить ионометрические измерения в наномолярном и даже пикомолярном интервале концентраций

Первый и решающий шаг в направлении резкого улучшения нижнего предела функционирования электродов сделан в работе [75]. Было показано, что нижний предел определения ионов может быть сдвинут от интервала 10^{-5} — 10^{-6} М в область до 10^{-10} М и даже ниже. Такое огромное расширение рабочего диапазона электродов было достигнуто за счет элиминирования потока определяемых ионов из внутреннего раствора электрода во внешний (в градуировочный раствор или в раствор анализируемого образца).

Для того чтобы исключить этот ионный поток, который неизбежно приводит к обогащению примембранного слоя раствора ионами из мембраны, был применен следующий прием [75]. Электрод заполняется раствором, буферным по отношению к определяемому иону, причем с очень низкой активностью этого иона в буферном растворе. Кроме того, во внутренний раствор вводят подходящий мешающий ион в высокой концентрации. Таким образом, обеспечивается избыток мешающего иона во внутреннем растворе, достаточный для замещения основных ионов в приграничном слое мембраны (с внутренней стороны) мешающими ионами. В результате такого ионообменного замещения вдоль толщины мембраны возникает градиент концентрации основного иона, под действием которого поток этих ионов направляется не во внешний раствор, а во внутренний. Авторы работы [75] заявили о нижнем пределе функционирования разработанных ими свинцовых и кальциевых электродов порядка 10^{-10} М с мембранами известных составов, которые ранее позволяли добиться нижнего предела порядка 10^{-6} М. В тех же экспериментах была зарегистрирована селективность на несколько порядков более высокая, чем известная ранее для использованных мембран. Этот результат дает основание полагать, что более ранние сведения о селективности сенсорных электродов сильно искажены влиянием основных ионов, выходящих из мембраны в раствор, что согласуется также с идеей измерения так называемых несмещенных коэффициентов селективности [76, 77].

В течение некоторого времени представления о существенных трансмембранных потоках ионов оставались гипотезой, призванной объяснить закономерности, выявленные в [75]. Позднее методом сканирующей электронной микроскопии удалось прямо зарегистрировать поток ионов сквозь мембрану [78].

Поддержание низкой концентрации (порядка 10^{-10} М) основных ионов во внутреннем растворе, постоянной во времени и воспроизводимой от электрода к электроду, требует применения соответствующего буферного раствора. Поэтому первоначально успех в расширении диапазона функционирования относился к электродам, селективным к тем ионам, по отношению к которым можно создать буферные растворы. В частности, это ионы свинца, кальция, серебра, активность которых можно фиксировать в широком интервале, применяя ЭДТА, ЭГТА или иные подобные агенты в сочетании с буферными растворами рН [75, 79—82].

В случае электродов, обратимых к ионам, активность которых нельзя задать буферными растворами (ионы калия, натрия, различных анионов) для расширения возможностей функционирования было предложено вносить в состав внутреннего заполнения электродов ионообменные смолы [83, 84]. Необходимый состав внутреннего раствора поддерживается за счет ионного обмена со смолой, обменная емкость которой занята соответствующими ионами в нужной пропорции.

Итак, расширение диапазона функционирования ионоселективных электродов в сторону сильно разбавленных растворов требует исключения трансмембран-

ного потока ионов из внутреннего раствора во внешний. Адекватная компенсация трансмембранного переноса ионов из внутреннего раствора во внешний возможна, строго говоря, только при каком-то одном составе внешнего раствора. При дальнейшем разбавлении чрезмерный поток ионов сквозь мембрану во внутренний раствор электрода приводит к обеднению примембранного слоя внешнего раствора по измеряемым ионам, что вызывает супернернстовский отклик электрода. Поэтому на самом деле вместо идеальной нернстовской функции в широком интервале концентраций ионов получается кривая с двумя линейными участками, соединенными областью супернернстовской функции. Задача, таким образом, состоит в том, чтобы минимизировать эту нелинейную область [81] либо, наоборот, воспользоваться возможностями, которые предоставляет область супернернстовской функции. Фактически область супернернстовской функции отвечает условиям, при которых электрод «титрует» раствор: определяемые ионы практически полностью поглощаются мембраной и в конечном счете — внутренним раствором. Это позволяет проводить измерения не только ионизированной фракции (что характерно для ионоселективных электродов), но также полного брутто-содержания соответствующего компонента [85]. С другой стороны, наличие резкого скачка потенциала в узком интервале концентрации позволяет создавать сенсоры, сигнализирующие о преодолении некоего порогового значения, например предельно допустимой концентрации ионов, что очень важно для экологического мониторинга, а также для аналитического контроля в производственных помещениях [86].

Новые представления о природе нижнего предела функционирования ионоселективных электродов, казалось бы, не соответствуют известным данным о работе твердоконтактных электродов. Действительно, если нет внутреннего раствора, то нет и резервуара ионов, поток которых сквозь мембрану изменяет концентрацию в примембранном слое внешнего раствора. Вместе с тем нижний предел определения для твердоконтактных электродов, как правило, всего на 0,3—0,5 логарифмических единиц лучше, чем для аналогичных электродов с внутренним раствором. Дело, однако, в том, что в твердоконтактных электродах с гидрофильным токоотводом (где мембрана сформирована на металлическом токоотводе) между мембраной и токоотводом на самом деле существует тонкий слой раствора. Этот слой формируется в ходе кондиционирования электрода в растворе перед измерением [87]. В случае же электродов с переходным слоем на основе электропроводящего полимера существует поток ионов допанта из электрополимера сквозь мембрану в раствор [88, 89].

Поскольку нижний предел обнаружения порядка 10^{-5} — 10^{-6} М, характерный для традиционных методик применения ионоселективных электродов, обусловлен трансмембранной диффузией электролита, достаточно общим способом оптимизации измерений может быть потенциометрия с вращающимся дисковым электродом

[90]. Однако этот способ сравнительно сложен в аппаратном оформлении.

Более непосредственный способ воздействия на трансмембранные потоки (соответственно для улучшения нижнего предела функционирования ионоселективных электродов) состоит в пропускании через мембрану небольшого электрического тока. В результате поток ионов, обусловленный градиентом приложенного напряжения, компенсирует поток, который был бы в отсутствие тока. Пионерские исследования в этом направлении проведены в работе [91], дальнейший прогресс достигнут в работах [88, 89, 92—94].

К настоящему времени достаточно хорошо отработаны как процедуры изготовления ионоселективных электродов с низким пределом обнаружения, в том числе твердоконтактных [95], так и способы быстрой оценки максимально возможного диапазона функционирования и селективности электродов с мембраной заданного состава [96].

Новые концепции, относящиеся к электродам на основе ионофоров, в том числе принципы резкого улучшения нижнего предела функционирования ионоселективных электродов, особенности создания электродов для определения полиионов, например гепарина, рассмотрены в работе [97]. Новым подходом к обеспечению работоспособности электродов на основе ионофоров является гальваностатическая поляризация. Это не просто прием, который используется для формирования конфигурации трансмембранных потоков ионов [88, 89, 91—94]. Показано, что градуировка ионоселективных электродов и измерения в режиме последовательных гальваностатических импульсов, т.е. по сути дела в хронопотенциометрическом режиме, открывают новые возможности как в анализе полиионов [98—100], так в определении «обычных» ионов, таких как Na^+ [101] и Ca^{2+} [102]. В отличие от измерений в режиме нулевого тока (потенциометрия), хронопотенциометрия позволяет заметно улучшить воспроизводимость результатов измерений в разбавленных растворах, а также увеличить чувствительность сенсора к концентрации ионов — сверх соотношения, заданного уравнением Нернста.

Заключение

Заметные успехи в развитии аналитических возможностей электродов на основе ионофоров связаны, с одной стороны, с выраженной тенденцией к пересмотру устаревших представлений о принципах их действия и формировании электродного потенциала, а с другой — с развитием фундаментальных исследований в области ионометрии. В частности, детально проанализированы условия, при которых возникает не-нернстовский отклик электродов при нулевом токе [103, 104]. С помощью вольтамперометрических [105, 106] и импедансных методов [107—109] получены новые данные о переносе ионов через границу раздела мембрана/раствор, свидетельствующие о быстром установлении электрохимического равновесия (диффузионный контроль). Определены составы и константы устойчивости соеди-

нений ионов и ионофоров (нейтральных и заряженных) в реальных мембранах [104, 107, 110—113].

Обобщенное теоретическое описание электрического потенциала ионоселективных мембран на основе ионофоров в стационарном состоянии дано в работе [114]. Дальнейшее развитие теории ионоселективных электродов требует моделирования их поведения в реальных пространстве и времени, т.е. без ограничений в отношении равновесия или даже стационарного состояния. Эта сложная задача, решение которой дает теоретическую базу для выхода ионометрии в частности за пределы чисто потенциометрического метода. Значительные успехи в этом направлении достигнуты путем моделирования с применением уравнений Нернста—Планка и Пуассона с учетом нарушения электронейтральности в двойных электрических слоях в области границы мембрана/раствор [115—118]. Дана и упрощенная теоретическая трактовка установления мембранного потенциала без учета нескомпенсированного заряда в двойном электрическом слое [119].

Можно ожидать, что развитие ионометрии, использующей электроды на основе ионофоров, будет продолжаться как по экстенсивному, так и по интенсивному пути. Вероятно, в ближайшем будущем смогут быть решены задачи создания достаточно селективных электродов для прямого определения сульфата и фосфатов, будут разработаны твердоконтактные ионоселективные электроды с хорошей долговременной стабильностью. Прорывных результатов можно ожидать от применения электродов в условиях гальваностатической поляризации. Создание миниатюрных ионоселективных электродов, совместимых с современными технологиями, а также соответствующих электродов сравнения, откроет путь для развития интегрированных твердофазных сенсорных систем для химического анализа.

ЛИТЕРАТУРА

- Bakker E., Bühlmann P., Pretsch E. Chem. Rev., 1997, v. 97, № 8, p. 3083—3132.
- Bühlmann P., Pretsch E., Bakker E. Ibid., 1998, v. 98, № 4, p. 1593—1687.
- Bakker E., Telting-Diaz M. Anal. Chem., 2002, v. 72, № 12, p. 2781—2800.
- Bakker E. Ibid., 2004, v. 74, № 12, p. 3285—3298.
- Bakker E., Qin Yu. Ibid., 2006, v. 78, № 12, p. 3965—3983.
- Будников Г.К., Широкова В.И. Ж. аналит. химии, 2006, т. 61, № 10, с. 1055—1066.
- Власов Ю.Г., Легин А.В., Рудницкая А.М. Успехи химии, 2006, т. 75, № 2, с. 141—150.
- Хандар А., Шабанов А.Л., Меджиди Р., Асадов Г.М., Мамедов Ч.И. Ж. аналит. химии, 2003, т. 58, № 2, с. 207—210.
- Немилова М.Ю., Шведене Н.В., Ковалев В.В., Шокова Э.А. Там же, 2003, т. 58, № 4, с. 425—429.
- Benko J.S., Nienaber H.A., McGimpsey W.G. Anal. Chem., 2003, v. 75, № 1, p. 152—156.
- Petrukhin O.M., Frakiisky Ye.V., Kharitonov A.B., Urusov Yu.I., Vaulin V.Ye. Anal. chim. acta, 1999, v. 385, p. 125—130.
- Петрухин О.М., Кураченкова С.Н., Сонина Е.А., Шутуло Е.В., Баулин В.Е. Ж. аналит. химии, 2002, т. 57, № 3, с. 288.
- Шабанов А.Л., Хандар А., Гасанова М.М., Гасанова У.А., Асадов Г.М. Там же, 2005, т. 60, № 4, с. 417—419.
- Рахманько Е.М., Егоров В.В., Таразевич М.Я., Рубинова А.Д. Там же, 2003, т. 58, № 7, с. 773—779.
- Кулапина Е.Г., Королева С.А., Апухтина Л.В. Там же, 2000, т. 55, № 2, с. 185—188.
- Шабанов А.Л., Хандар А., Мамедов Ч.И., Бабазаде А.М., Султанзаде С.С. Там же, 2000, т. 55, № 5, с. 518—520.
- Харитонов С.В., Зарембо В.И. Там же, 2005, т. 60, № 11, с. 1187.
- Shamsipur M., Hosseini M., Alizadeh K., Talebpour Z. e.a. Anal. Chem., 2003, v. 75, № 21, p. 5680—5686.
- Grekovich A.L., Alexeeva M.V., Shultze K.-D., Mikhelson K.N. Electroanalysis, 2006, v. 18, № 16, p. 1552—1557.
- Егоров В.В., Болотин А.А. Ж. аналит. химии, 2006, т. 61, № 3, с. 299—304.
- Егоров В.В., Болотин А.А., Корневич О.С. Там же, 2006, т. 61, № 11, с. 1218—1224.
- Рахманько Е.М., Ломако С.В., Ломако В.Л. Там же, 2000, т. 55, № 4, с. 406—410.
- Рахманько Е.М., Ломако С.В., Ломако В.Л. Там же, 2001, т. 56, № 10, с. 1091—1096.
- Mahajan R.K., Kaur I., Kaur R., Uchida S., Onimaru A., Shinoda S., Tsukube H. Chem. Comm., 2003, p. 2238—2239.
- Mahajan R.K., Kaur I., Kaur R., Uchida S., Onimaru A. e.a. Anal. Chem., 2004, v. 76, № 24, p. 7354.
- Джабаров В.И., Князев А.А., Галяметдинов Ю.Г. Ж. прикл. хим., 2006, т. 79, № 11, с. 1836—1839.
- Егоров В.В., Назаров В.А., Окаев Е.В., Павлова Т.Е. Ж. аналит. химии, 2006, т. 61, № 4, с. 416—422.
- Алексеев В.Г., Горелов И.П., Корнилов М.В. Там же, 2000, т. 55, № 11, с. 1176—1178.
- Wojciechowski K., Dybko A., Brzozka Z., Egberink R.J.M. e.a. Anal. chim. acta, 2001, v. 432, p. 79—88.
- Wojciechowski K., Wroblewski W., Brzozka Z. Anal. Chem., 2003, v. 75, № 13, p. 3270—3273.
- Grekovich A.L., Mikhelson K.N. Electroanalysis, 2002, v. 14, № 19-20, p. 1391—1396.
- Садехи С., Гафарзаде А., Наеми Х. Ж. аналит. химии, 2006, т. 61, № 7, с. 733—738.
- Ганьяли М.Р., Норузи Р., Ширвани-Арани С., Каканезхадифард А. Там же, 2007, т. 62, № 3, с. 312—317.
- Харитонов С.В., Миневич Н.В., Горелов И.П. Там же, 2002, т. 57, № 7, с. 753—759.
- Егоров В.В., Рахманько Е.М., Ратько А.А. Там же, 2002, т. 57, № 1, с. 55—62.
- Базель Я.Р. Там же, 2002, т. 57, № 12, с. 1252—1256.
- Харитонов С.В. Там же, 2001, т. 56, № 7, с. 754—758.
- Кулапина Е.Г., Баринова О.В. Там же, 2001, т. 56, № 5, с. 518.
- Харитонов С.В. Там же, 2006, т. 61, № 9, с. 975—984.
- Шведене Н.В., Боровская С.В. Там же, 2003, т. 58, № 11, с. 1208—1213.
- Кулапина Е.Г., Барагузина В.В., Кулапина О.И. Там же, 2004, т. 59, № 9, с. 971—975.
- Кулапина Е.Г., Барагузина В.В., Кулапина О.И., Чернов Д.В. Электрохимия, 2005, т. 41, № 8, с. 981—986.
- Мостафа Г.А.Е. Ж. аналит. химии, 2003, т. 58, № 11, с. 1196.
- Головей Е.П., Ткач В.И. Там же, 2005, т. 60, № 1, с. 60—63.
- Гулевич А.Л., Рахманько Е.М., Куйко Т.Н. Там же, 2001, т. 56, № 5, с. 523—526.
- Нижникова Е.В., Подтероб А.П. Там же, 2005, т. 60, № 1, с. 69.
- Кулапина Е.Г., Овчинский В.А. Там же, 2000, т. 55, № 2, с. 189.
- Кулапин А.И., Арипушкина Т.В. Там же, 2000, т. 55, № 11, с. 1218.
- Kovacs B., Csoka B., Nagy G., Ivaska A. Anal. chim. acta, 2001, v. 437, p. 67—76.

50. Кулапина Е.Г., Михалева Н.М., Шмаков С.Л. Ж. аналит. химии, 2004, т. 59, № 5, с. 547—550.
51. Кулапин А.И., Чернова Р.К., Кулапина Е.Г. Там же, 2005, т. 60, № 3, с. 316—322.
52. Чмиленко Ф.А., Коробова И.В., Даниленко Л.Н. Там же, 2000, т. 55, № 11, с. 1179—1183.
53. Кулапин А.И., Чернова Р.К., Никольская Е.Б., Кулапина Е.Г. Там же, 2003, т. 58, № 3, с. 318—322.
54. Кулапина Е.Г., Чернова Р.К., Апухтина Л.В., Митрохина С.А., Матерова Е.А. Там же, 2000, т. 55, № 11, с. 1154.
55. Лизунова Г.М., Орлова А.О., Зорин А.Д. Там же, 2004, т. 59, № 8, с. 866—870.
56. Михалева Н.М., Кулапина Е.Г. Там же, 2005, т. 60, № 6, с. 646.
57. Lindfors T., Ervela S., Ivaska A. J. Electroanal. Chem., 2003, v. 560, p. 69—78.
58. Маркузина Н.Н., Михельсон К.Н., Молодкина Е.В., Левенстам А. Ж. прикл. химии, 2001, т. 74, № 3, с. 409—412.
59. Grekovich A.L., Markuzina N.N., Mikhelson K.N., Bochenska M., Lewenstam A. Electroanalysis, 2002, v. 14, № 7-8, p. 551.
60. Горелов И.П., Рясенский С.С., Картамышев С.В., Федорова М.В. Ж. аналит. химии, 2005, т. 60, № 1, с. 74—78.
61. Bobacka J., Ivaska A., Lewenstam A. Electroanalysis, 2003, v. 15, № 5—6, p. 366—374.
62. Gyurcsanyi R.E., Rangisetty N., Clifton S., Pendley B.D., Lindner E. Talanta, 2004, v. 63, № 1, p. 89—99.
63. Lindfors T., Ivaska A. Anal. Chem., 2004, v. 76, № 15, p. 4387.
64. Khripoun G.A., Volkova E.A., Liseenkov A.V., Mikhelson K.N. Electroanalysis, 2006, v. 18, № 13—14, p. 1322—1328.
65. Lai C.-Z., Fierke M.A., Stein A., Buhlmann P. Anal. Chem., 2007, v. 79, № 12, p. 4621—4626.
66. Heng L.Y., Hall E.A.H. Anal. chim. acta, 2000, v. 403, p. 77—89.
67. Heng L.Y., Hall E.A.H. Ibid., 2001, v. 443, p. 25—40.
68. Peper S., Qin Y., Almond P., McKee M., Telting-Diaz M. e.a. Anal. Chem., 2003, v. 75, № 9, p. 2131.
69. Mousavi Z., Bobacka J., Lewenstam A., Ivaska A. J. Electroanal. Chem., 2006, v. 593, p. 219—226.
70. Qin Y., Bakker E. Anal. Chem., 2003, v. 75, № 21, p. 6002—6010.
71. Qin Y., Peper S., Radu A., Ceresa A., Bakker E. Ibid., 2003, v. 75, № 13, p. 3038—3045.
72. Tompa K., Birbaum K., Malon A., Vigassy T., Bakker E., Pretsch E. Ibid., 2005, v. 77, № 23, p. 7801—7809.
73. Shim J.H., Kim J., Cha G.S., Nam H., White R.J., White H.S., Brown R.B. Ibid., 2007, v. 79, № 10, p. 3568—3574.
74. Boswell P.G., Buhlmann P. J. Am. Chem. Soc., 2005, v. 127, p. 8958—8959.
75. Sokalski T., Ceresa A., Zwickl T., Pretsch E. Ibid., 1997, v. 119, p. 11347—11348.
76. Bakker E. J. Electrochem. Soc., 1996, v. 143, № 4, p. L83—L85.
77. Bakker E. Anal. Chem., 1997, v. 69, № 6, p. 1061—1069.
78. Gyurcsanyi R.E., Pergel E., Nagy R., Kapui I., Lan B.T.T., Toth K., Bitter I., Lindner E. Ibid., 2001, v. 73, № 9, p. 2104—2111.
79. Ceresa A., Bakker E., Hattendorf B., Gunther D., Pretsch E. Ibid., 2001, v. № 2, p. 343—351.
80. Ion A., Bakker E., Pretsch E. Anal. chim. acta, 2001, v. 440, p. 71—79.
81. Ceresa A., Radu A., Peper S., Bakker E., Pretsch E. Anal. Chem., 2002, v. 74, p. 4027—4036.
82. Michalska A., Konopka A., Maj-Zurawska M. Ibid., 2003, v. 75, № 1, p. 141—144.
83. Qin W., Zwickl T., Pretsch E. Ibid., 2000, v. 72, № 14, p. 3236.
84. Malon A., Radu A., Qin W., Qin Y., Ceresa A., Maj-Zurawska M., Bakker E., Pretsch E. Ibid., 2003, v. 75, № 16, p. 3865—3871.
85. Ceresa A., Pretsch E., Bakker E. Ibid., 2000, v. 72, № 9, p. 2050.
86. Vigassy T., Morf W.E., Badertscher M., Ceresa A., de Rooij N.F., Pretsch E. Sensors and Actuators B, 2001, v. 76, № 4, p. 477—482.
87. Fibbioli M., Morf W.E., Badertscher M., de Rooij N.F., Pretsch E. Electroanalysis, 2002, v. 12, № 1, p. 1286.
88. Michalska A., Dumanska J., Maksymiuk K. Anal. Chem., 2003, v. 75, № 19, p. 4964—4974.
89. Michalska A. Electroanalysis, 2005, v. 17, № 5—6, p. 400—407.
90. Radu A., Telting-Diaz M., Bakker E. Anal. Chem., 2003, v. 75, № 24, p. 6922—6931.
91. Lindner E., Gyurcsanyi R.E., Buck R.P. Electroanalysis, 1999, v. 11, № 10—11, p. 695—702.
92. Pergel E., Gyurcsanyi R.E., Toth K., Lindner E. Anal. Chem., 2001, v. 73, № 17, p. 4249—4253.
93. Bedlechowicz I., Sokalski T., Lewenstam A., Maj-Zurawska M. Sensors and Actuators B, 2005, v. 108, № 6, p. 836—839.
94. Bedlechowicz-Sliwakowska I., Lingenfelter P., Sokalski T., Lewenstam A., Maj-Zurawska M. J. Anal. Bioanal. Chem., 2006, v. 385, p. 1477—1482.
95. Chumbimuni-Torres K.Y., Rubinova N., Radu A., Kubota L., Bakker E. Anal. Chem., 2006, v. 78, p. 1318—1322.
96. Berezcki R., Taka B., Langmaier J., Neely M., Gyurcsanyi R., Toth K., Nagy G., Lindner E. Ibid., 2006, v. 78, № 3, p. 942—950.
97. Bakker E., Meyerhoff M.E. Anal. chim. acta, 2000, v. 416, p. 121.
98. Shvarev A., Bakker E. J. Amer. Chem. Soc., 2003, v. 125, p. 11192.
99. Langmaier J., Samcova E., Samec Z. Anal. Chem., 2007, v. 79, № 7, p. 2892—2900.
100. Perea H., Fordyce K., Shvarev A. Ibid., 2007, v. 79, № 12, p. 4564.
101. Shvarev A., Bakker E. Ibid., 2003, v. 75, № 17, p. 4541.
102. Makarychev-Mikhailov S., Shvarev A., Bakker E. Ibid., 2006, v. 78, № 8, p. 2744—2751.
103. Steinle E.D., Amemiya S., Buhlmann P., Meyerhoff M.E. Ibid., 2000, v. 72, № 23, p. 5766—5773.
104. Amemiya S., Buhlmann P., Odashima K. Ibid., 2003, v. 75, № 14, p. 3329—3339.
105. Петрухин О.М., Дунаева А.А., Вильке С., Мюллер Х., Колычева Н.В., Штупуло Е.В., Генкина Г.К., Мاستрюкова Т.А. Ж. аналит. химии, 2002, т. 57, № 3, с. 288—295.
106. Хартонов С.В. Там же, 2003, т. 58, № 2, с. 199—206.
107. Mikhelson K.N., Bobacka J., Lewenstam A., Ivaska A. Electroanalysis, 2001, v. 13, № 10, p. 876—881.
108. Mikhelson K.N., Bobacka J., Ivaska A., Lewenstam A., Bochenska M. Anal. Chem., 2002, v. 74, № 3, p. 518—527.
109. Михельсон К.Н., Бубакка Й., Левенстам А., Иваска А. Электрохимия, 2003, т. 39, № 7, с. 857—862.
110. Mi Y., Bakker E. Anal. Chem., 1999, v. 71, № 23, p. 5279—5287.
111. Qin Y., Mi Y., Bakker E. Anal. chim. acta, 2000, v. 421, p. 207.
112. Shultz M.M., Stefanova O.K., Mokrov S.B., Mikhelson K.N. Anal. Chem., 2002, v. 74, № 3, p. 510—517.
113. Mikhelson K.N. Electroanalysis, 2003, v. 15, № 15—16, p. 1236.
114. Mikhelson K.N. In: Encyclopedia of Sensors, American Scientific Publishers. Eds. C.A. Grimes, E.C. Dickey, M.V. Pishko, 2006, v. 6, p. 335—348.
115. Sokalski T., Lewenstam A. Electrochem. Commun., 2001, v. 3, p. 107—112.
116. Sokalski T., Lingenfelter P., Lewenstam A. J. Phys. Chem., 2003, v. 107, p. 2443—2452.
117. Kucza W., Danielewski M., Lewenstam A. Electrochem. Commun., 2006, v. 8, № 3, p. 416—420.
118. Lingenfelter P., Bedlechowicz-Sliwakowska I., Sokalski T., Maj-Zurawska M., Lewenstam A. Anal. Chem., 2006, v. 78, № 19, p. 6783—6791.
119. Morf W.E., Pretsch E., de Rooij N.F. J. Electroanal. Chem., 2007, v. 602, p. 43—54.