

# Senzory na bázi polarizovatelného rozhraní elektrolytů

*Vladimír Mareček*

*Ústav fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského AV ČR, v.v.i.*

## I. Rozhraní dvou nemísitelných roztoků elektrolytů

1. Typy systémů
2. Typy reakcí
3. Vlastnosti rozhraní a vývoj metodiky
4. Kinetika reakce přenosu iontů

## II. Analytické aplikace

1. Elektrolytová kapková elektroda
2. Detektor pro průtokový systém
3. Voltametrie usnadněného přenosu náboje
4. Stanovení monensinu a lasalocidu na agarové elektrodě

# Rozhraní dvou nemísitelných roztoků elektrolytů

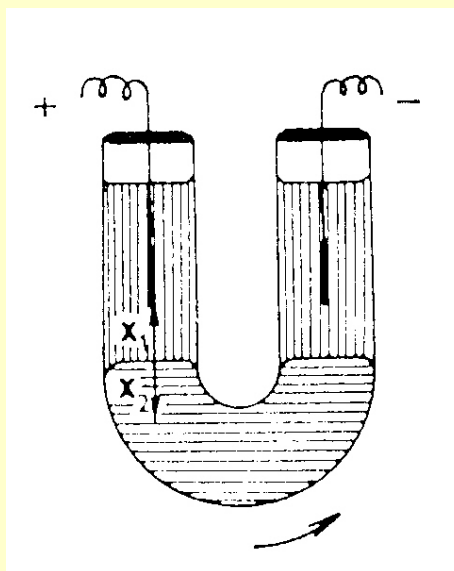
1902 – W. Nernst, E.H. Riesenfeld

R. Beutner

R.R. Dean

K.F. Bonhoeffer, M. Kahlweit

F.M. Karpfen, J. Randles



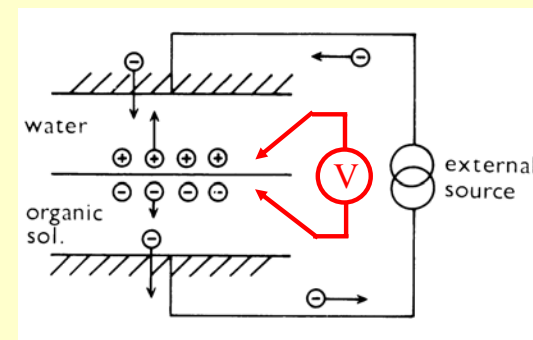
Vodná fáze | organická fáze

Změny koncentrace iontů  
při průchodu proudu

1939 – E.J.W. Verwey, K.F. Niessen: Struktura rozhraní

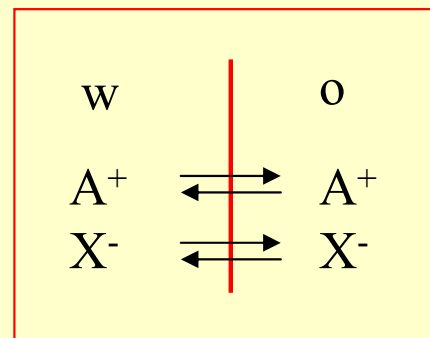
1956 – J. Guastalla, C. Gavach: Povrchové napětí, polarizace rozhraní

1977 – J. Koryta: Koncept ideálně polarizovaného rozhraní - ITIES



1979 – Z. Samec, J. Weber, V. Mareček: Reversibilní voltamogram přenosu  $\text{Cs}^+$

### 1. Binární elektrolyt AX



Distribuční potenciál:

$$\Delta^w_o \phi = \phi_w - \phi_o = (\Delta^w_o \phi^0_+ + \Delta^w_o \phi^0_-)/2 + (RT/2F) \ln(\gamma^w_+ \gamma^o_- / \gamma^o_+ \gamma^w_-)$$

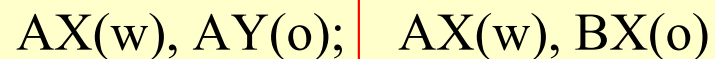
- nezávisí na koncentraci elektrolytu
- nezávisí na stupni disociace
- závisí na hodnotě standardní Gibbsovy energie přenosu  $\Delta G^{0,w \rightarrow o}_{tr,i}$

$$\Delta^w_o \phi^0_i = (\mu^{0,w}_i - \mu^{0,o}_i) / z_i F = \Delta G^{0,w \rightarrow o}_{tr,i} / z_i F$$

**Nepolarizovatelné rozhraní – nelze polarizovat z vnějšku**

Polarizaci rozhraní způsobenou distribucí elektrolytu lze využít jako hnací sílu pro řízený přenos nabitých částic

## 2. Elektrolyt se společným iontem



Předpoklad:

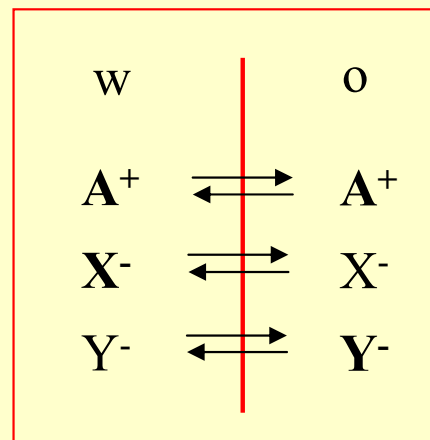
$$\Delta^w_o \phi_X^0 \ll \Delta^w_o \phi_A^0 \ll \Delta^w_o \phi_Y^0$$

=> rovnovážný potenciál je určen rovnováhou iontu  $A^+$

$$\Delta^w_o \phi = \Delta^w_o \phi_A^0 + (RT/z_A F) \ln (a_A^o/a_A^w)$$

**Potenciálový rozdíl závisí na poměru koncentrací iontu  $A^+$  ve fázích  $w$  a  $o$**

Iontově-selektivní elektroda reverzibilní ke kationu  $A^+$ , referentní elektroda



### 3. Jiný elektrolyt v každé z fází

Předpoklad:

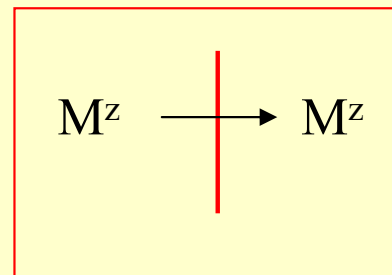
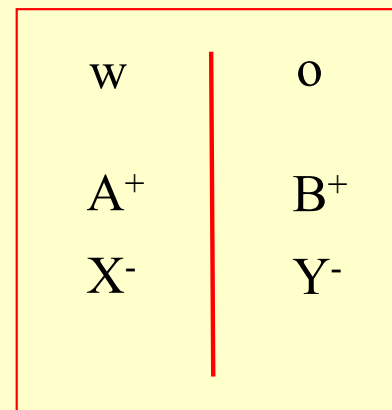
$$\Delta G^{0,w \rightarrow o}_{tr,A}, \Delta G^{0,w \rightarrow o}_{tr,X} \rightarrow \infty$$

$$\Delta G^{0,w \rightarrow o}_{tr,B}, \Delta G^{0,w \rightarrow o}_{tr,Y} \rightarrow -\infty$$

=> ideálně polarizované rozhraní

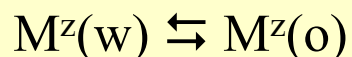
Lze sledovat přenos iontu M, jestliže platí:

$$\max(\Delta^w_o \phi^0_B, \Delta^w_o \phi^0_X) \ll \Delta^w_o \phi^0_M \ll \min(\Delta^w_o \phi^0_A, \Delta^w_o \phi^0_Y)$$

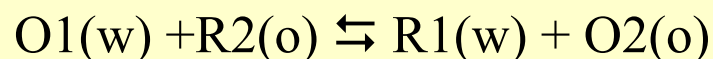


Využití elektrochemických metod ke sledování přenosu náboje přes rozhraní

1. Jednoduchý přenos iontu z fáze  $w$  do fáze  $o$

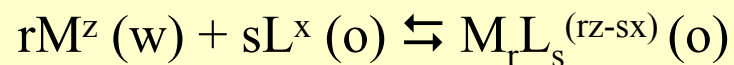


2. Přenos elektronu mezi redox páry ve fázi  $w$  a  $o$

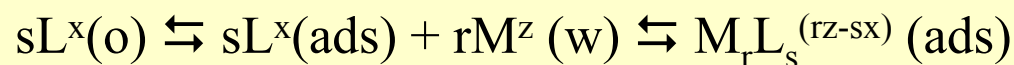


Kombinace s předřadnými či následnými chemickými reakcemi: CE, EC, ECE atd.

3. Usnadněný přenos iontu  $M^z$  tvorbou asociátu nebo komplexu na rozhraní



4. Adsorpce produktu reakce na rozhraní

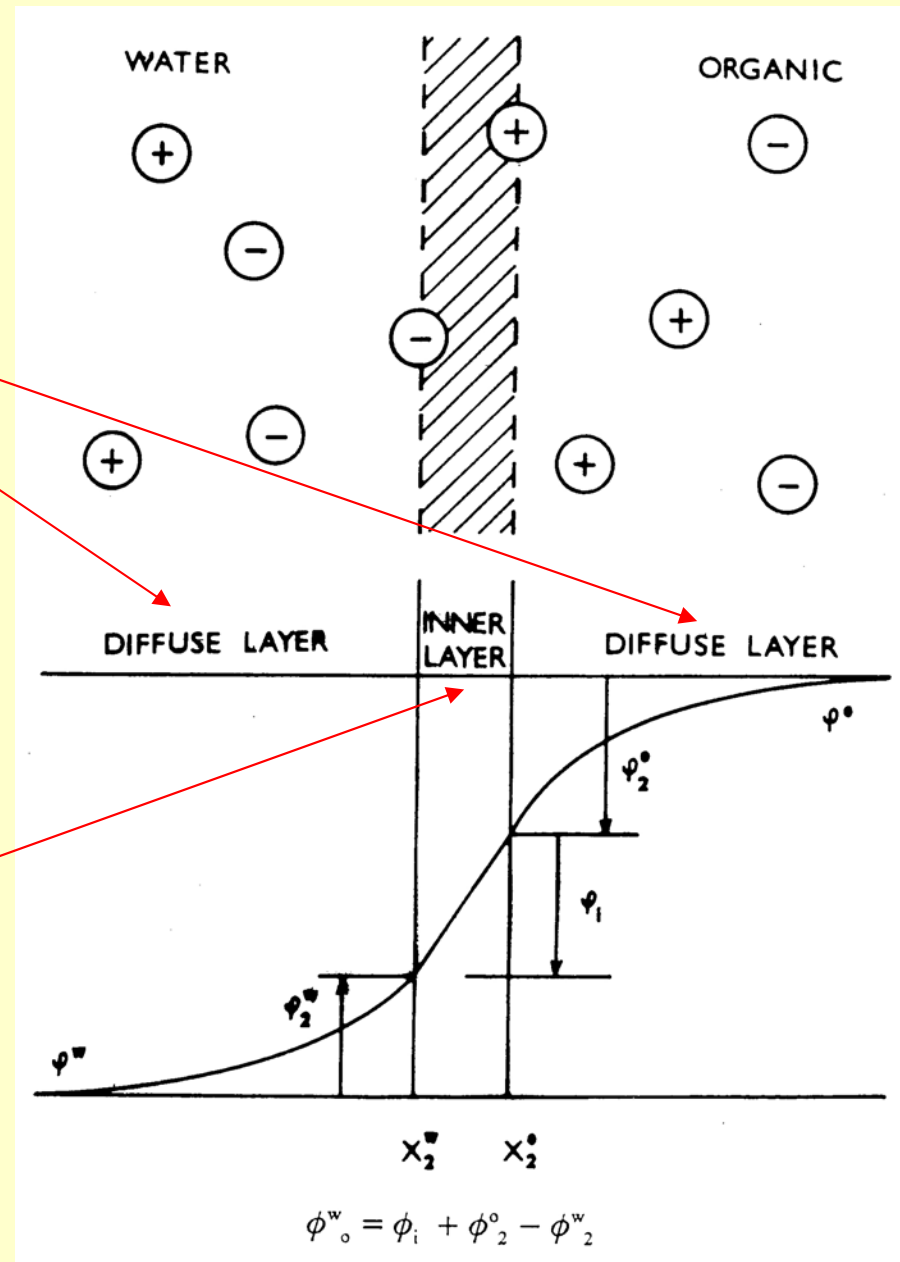


# Vlastnosti rozhraní

## Struktura rozhraní

1939 – E.J.W. Verwey, K.F. Niessen:

Struktura rozhraní

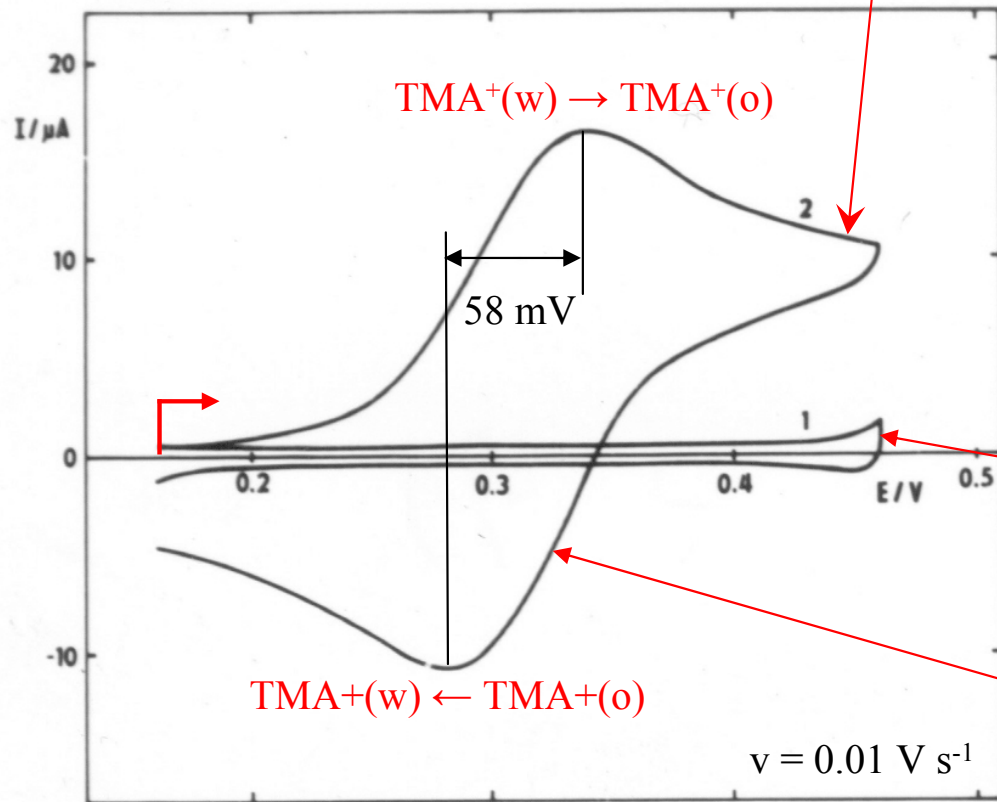
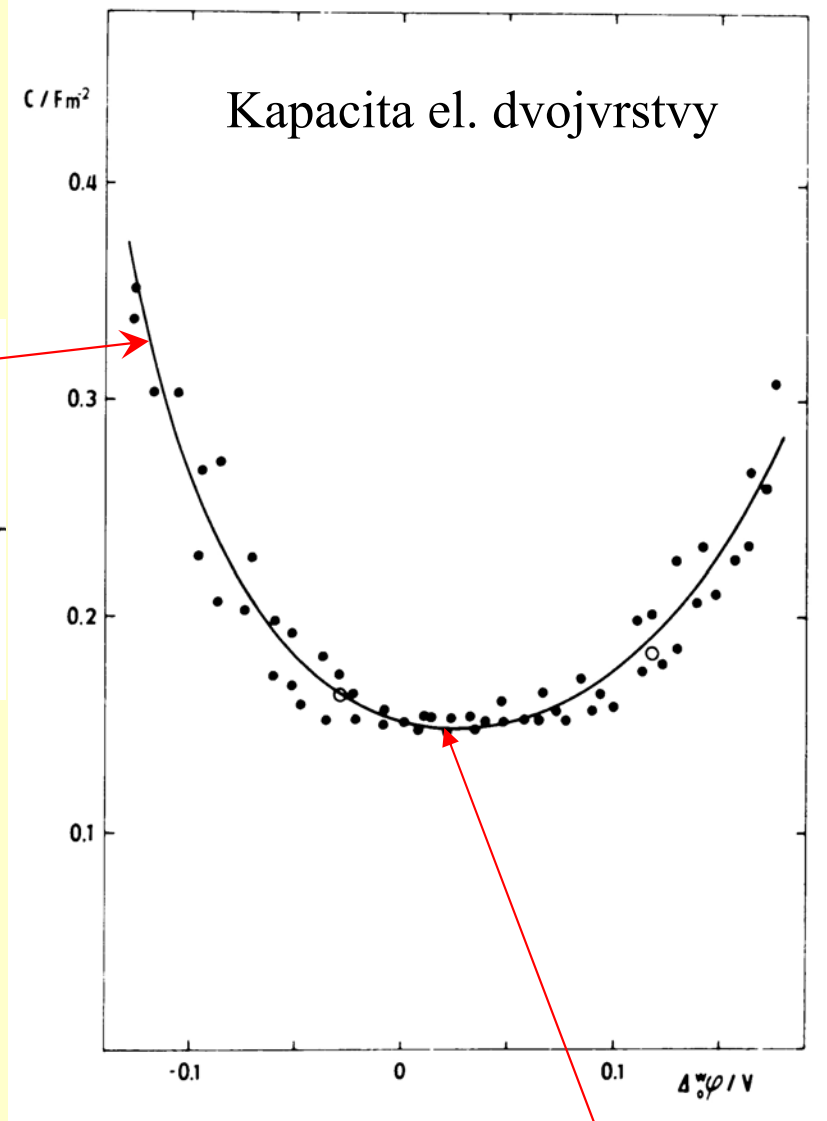
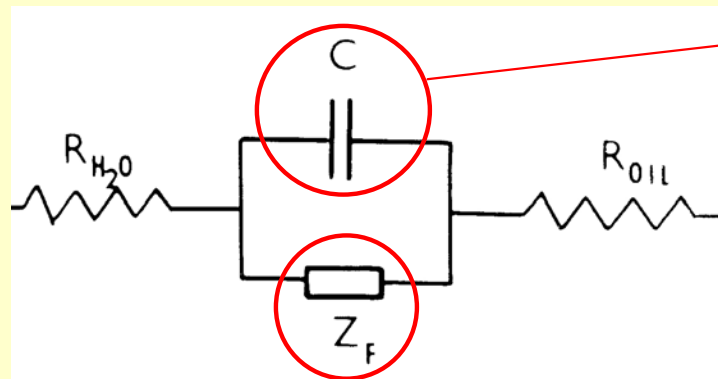


1956 – J. Guastalla, C. Gavach:

Povrchové napětí, polarizace rozhraní

# Vlastnosti rozhraní

Přenos náboje

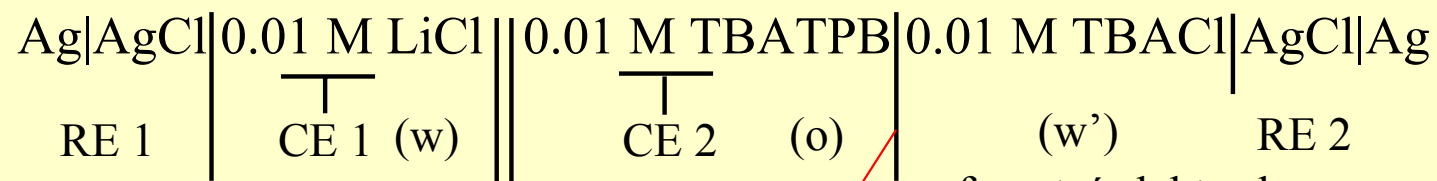


Základní elektrolyty: 0.05 M a 0.01 M NaBr(w), TBATPB(o)

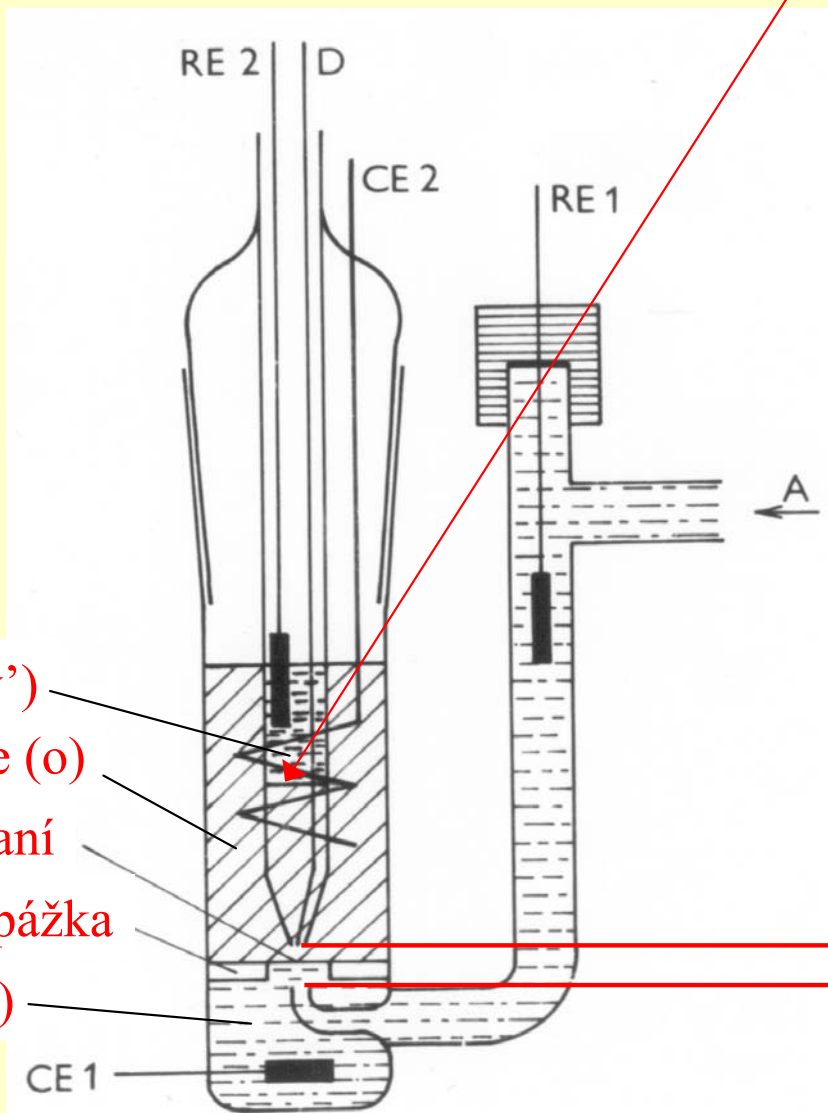
přídavek 0.8 mM TMA TPB(w)



# Čtyřelektrodová elektrolytická nádoba se stacionárním rozhraním



referentní elektroda pro organickou fázi



vodná fáze (w')

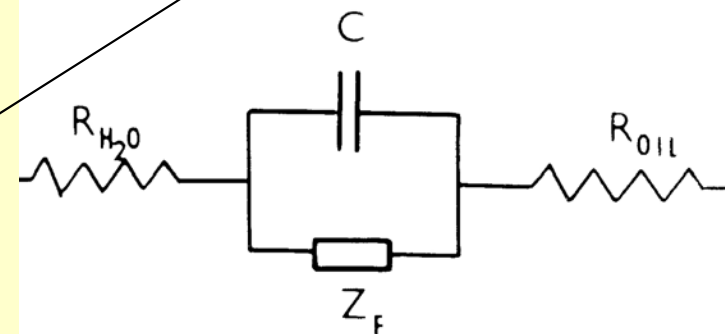
organická fáze (o)

kapalné rozhraní

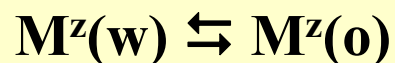
skleněná přepážka

vodná fáze (w)

měřené napětí



# Kinetika reakce přenosu iontů



$$I/zFA = k^{w \rightarrow o} c_M(w) - k^{o \rightarrow w} c_M(o)$$

$$k^{w \rightarrow o} = k^{o \rightarrow w} \exp[zF(E-E^0)/RT]$$

$$k_{app}^0 = k^{w \rightarrow o}(E=E^0) = k^{o \rightarrow w}(E=E^0)$$

Hodnota rychlostní konstanty přenosu tetraethylamonného iontu /cm s<sup>-1</sup>

1975

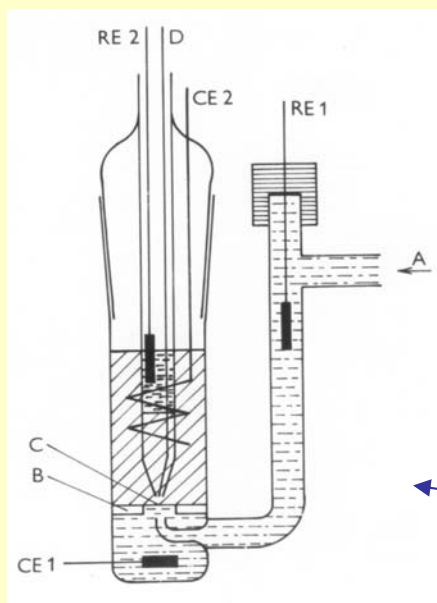
$$k = 2.3 \times 10^{-3}$$

1986

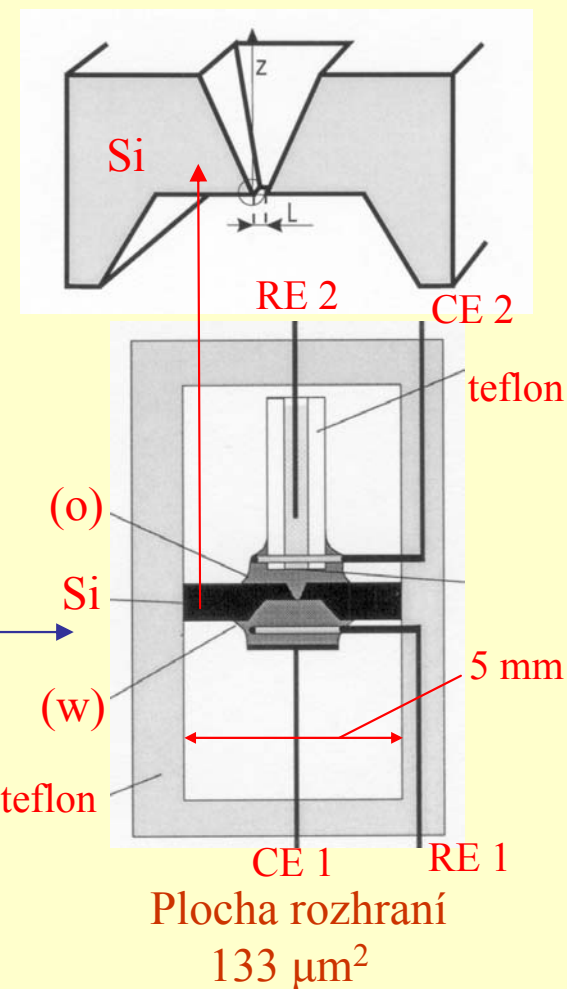
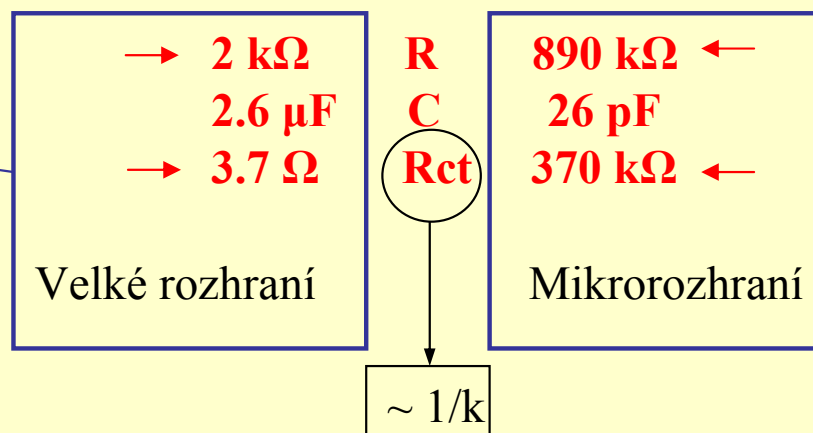
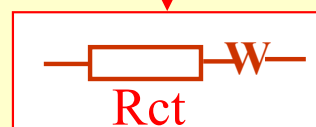
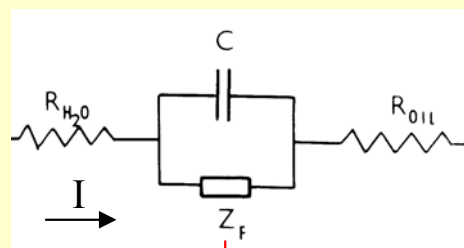
$$k = 3.7 \times 10^{-2}$$

1996

$$k = 2.75 \times 10^{-1}$$

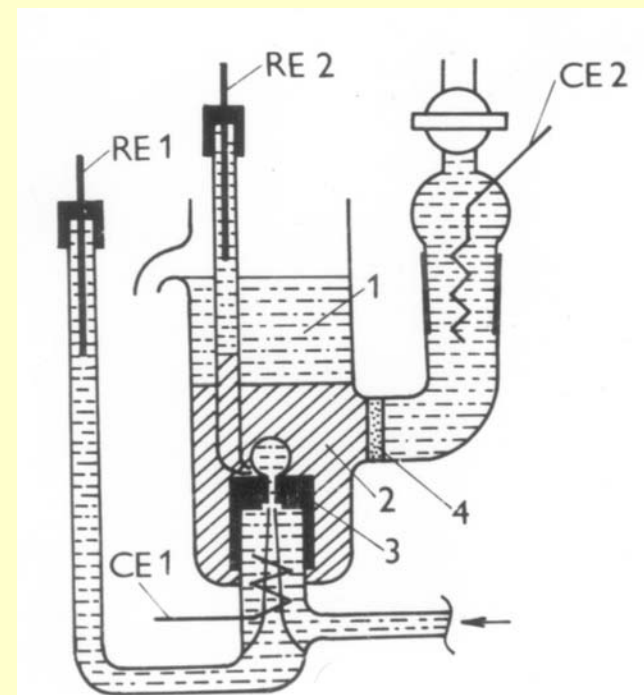
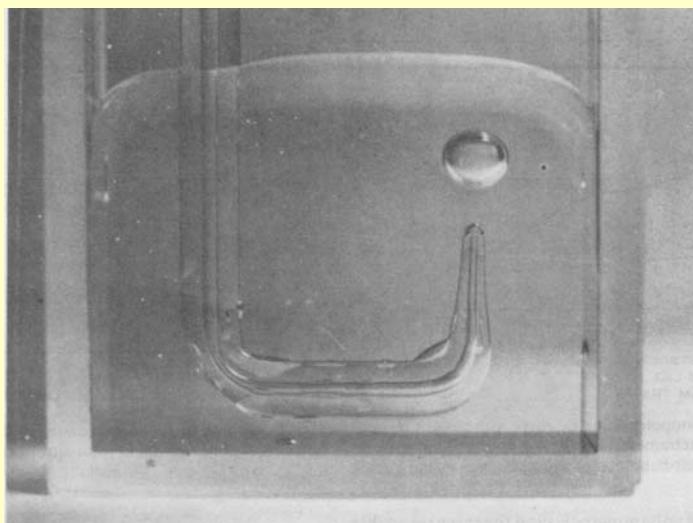


Plocha rozhraní  
13 mm<sup>2</sup>

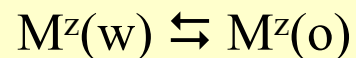


Plocha rozhraní  
133 μm<sup>2</sup>

## Polarografie s elektrolytovou kapkovou elektrodou

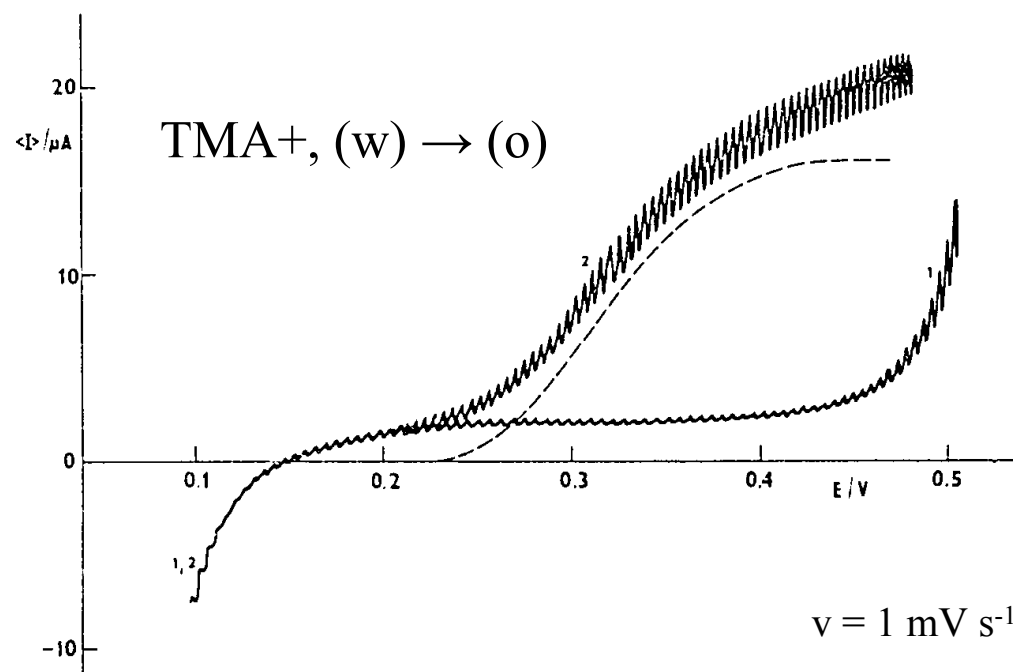


Jednoduchý přenos iontu




Organická fáze: 0.05 M TBATPB (nb)

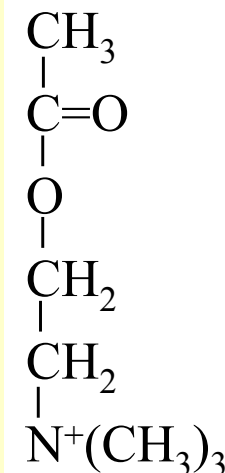
Vodná fáze: 0.05 M LiCl, 1 M  $Mg(SO_4)_2$   
0.5 mM TMACl



## Detektor pro průtokový systém

Mechanická stabilizace kapalných fází pomocí gelotvorné látky

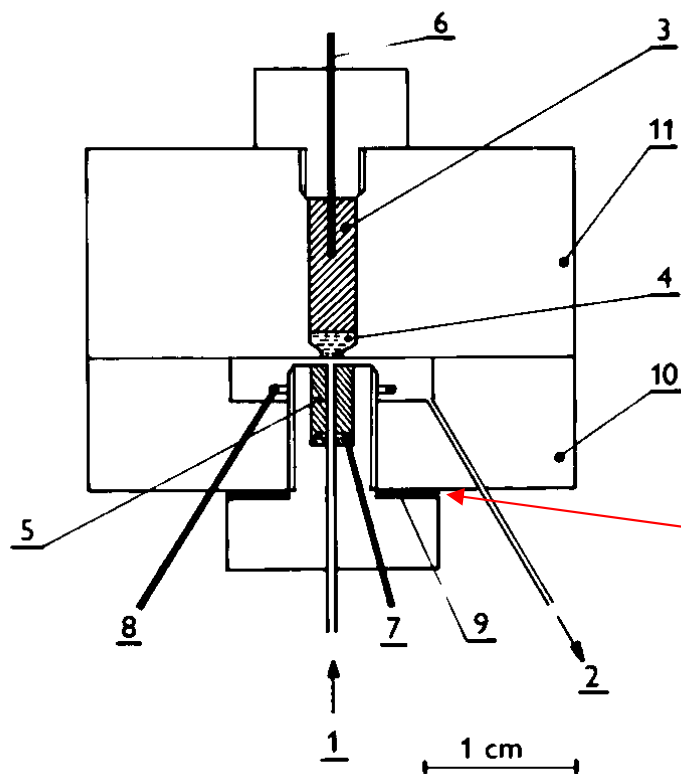
Ag   AgCl	0.01 M LiCl 3% Agar(w)	mobilní fáze 	0.05 M TBATPB 20% PVC(nb)	0.05 M TBACl 3% Agar(w')	AgCl   Ag
7	5	1 8 2	4	3	6
		CE			



### Stanovení acetylcholinu

DP polarografie v průtokovém systému

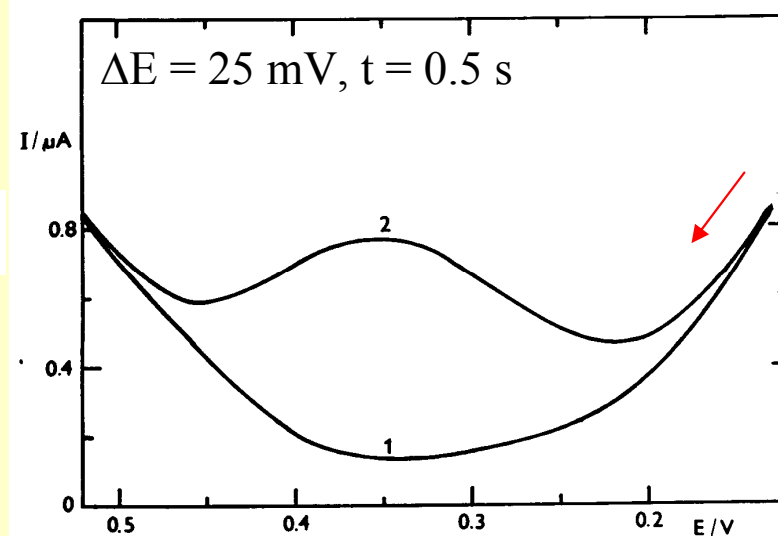
mobilní fáze: 0.01 M LiCl  
 $5 \times 10^{-5}$  M ACH<sup>+</sup>  
 průtok  $0.3 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ,  $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$



plocha =  $3.14 \text{ mm}^2$

podložka 0.07 mm

objem <  $0.3 \mu\text{l}$

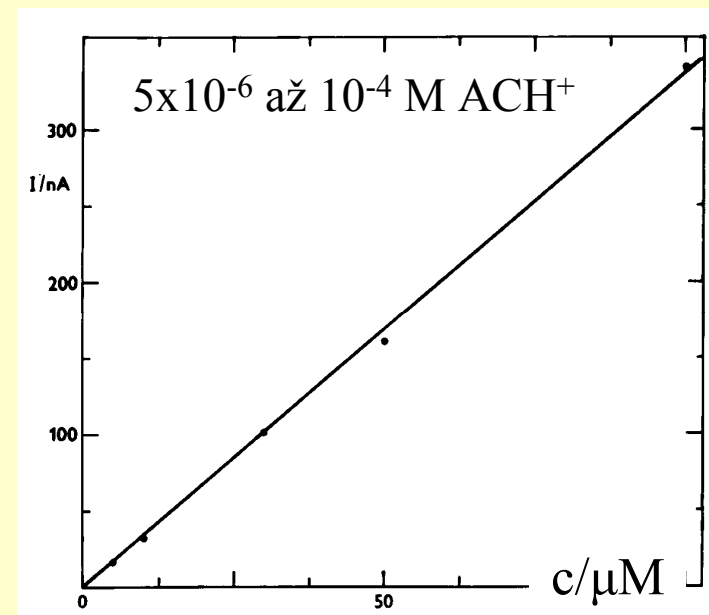
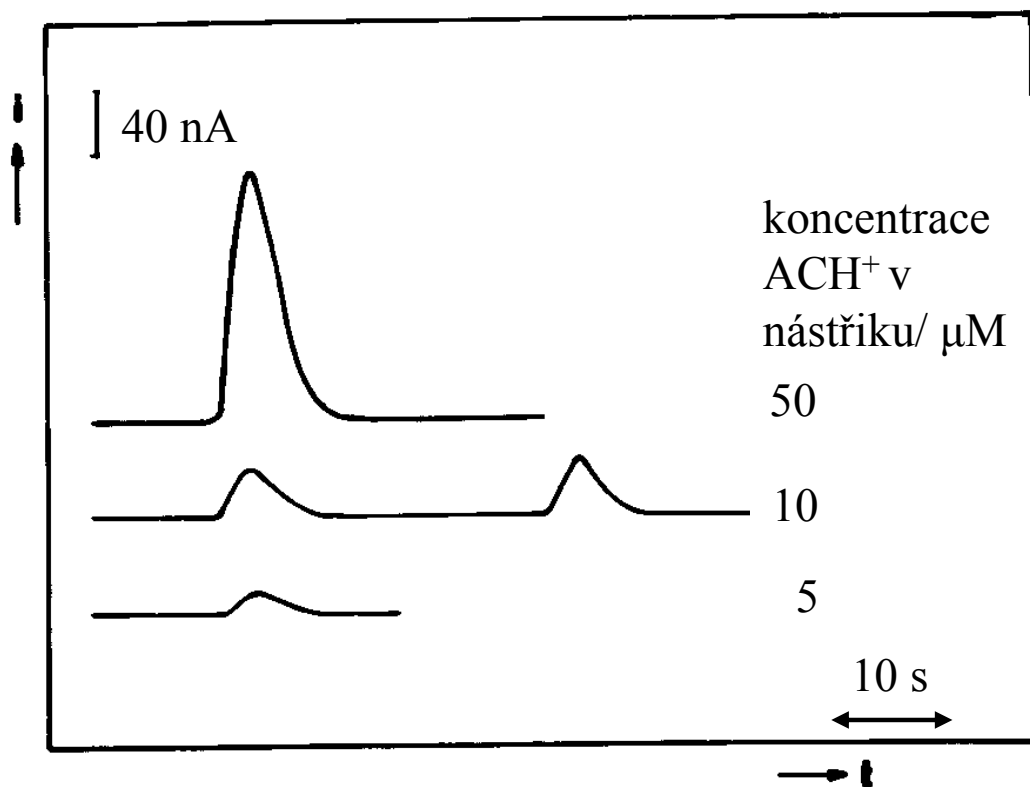


## Detektor pro průtokový systém

### Stanovení acetylcholinu v průtokovém systému

DPP pulzy  $\Delta E = 25$  mV,  $t = 0.5$  s při konstantním potenciálu  $E = 0.36$  V (potenciál píku)

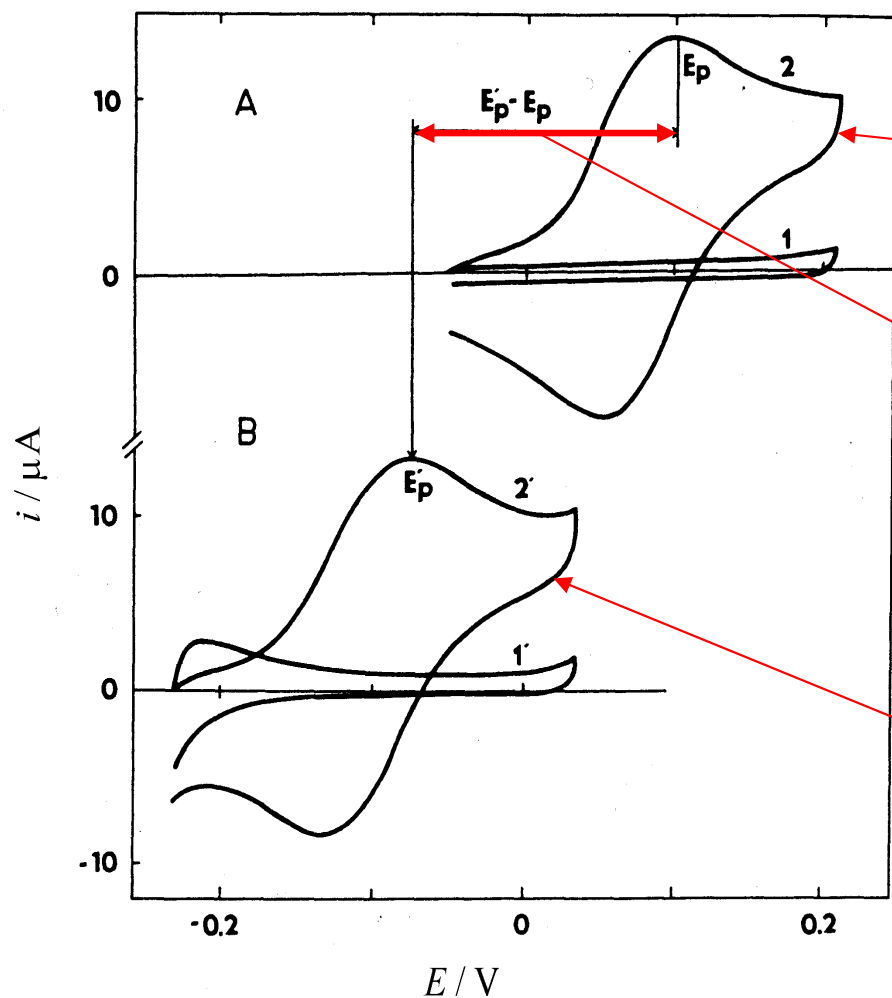
Vnitřní průměr kapiláry 0.5 mm, délka vzorkovací smyčky 50 cm  
k dosažení 90 % proudového signálu bylo zapotřebí 35  $\mu$ l, t.j odezva systému méně než 1.5 s  
průtok 1.6 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>, nástřik vzorku 100  $\mu$ l



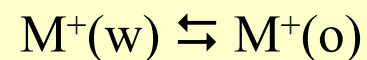
## Usnadněný přenos náboje

Posun potenciálu v důsledku předřazené chemické reakce – tvorba komplexu

- Limitní případy: 1. koncentrace iontu větší než koncentrace ligandu,  $c_M \gg c_L$   
 2. koncentrace ligandu větší než koncentrace iontu,  $c_L \gg c_M$

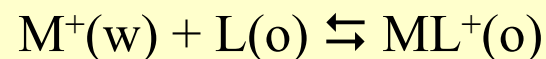


Reversibilní voltamogramy, jednomocný kation



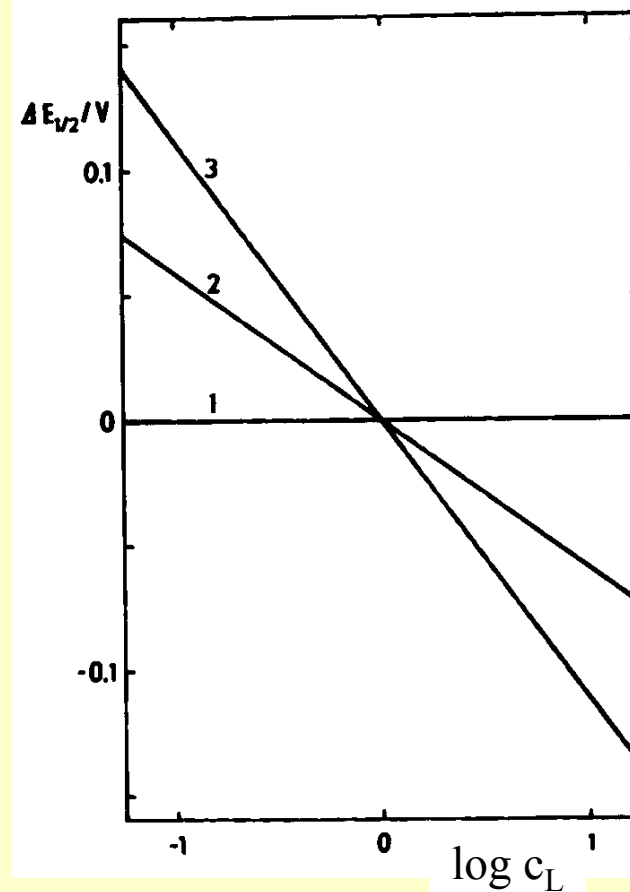
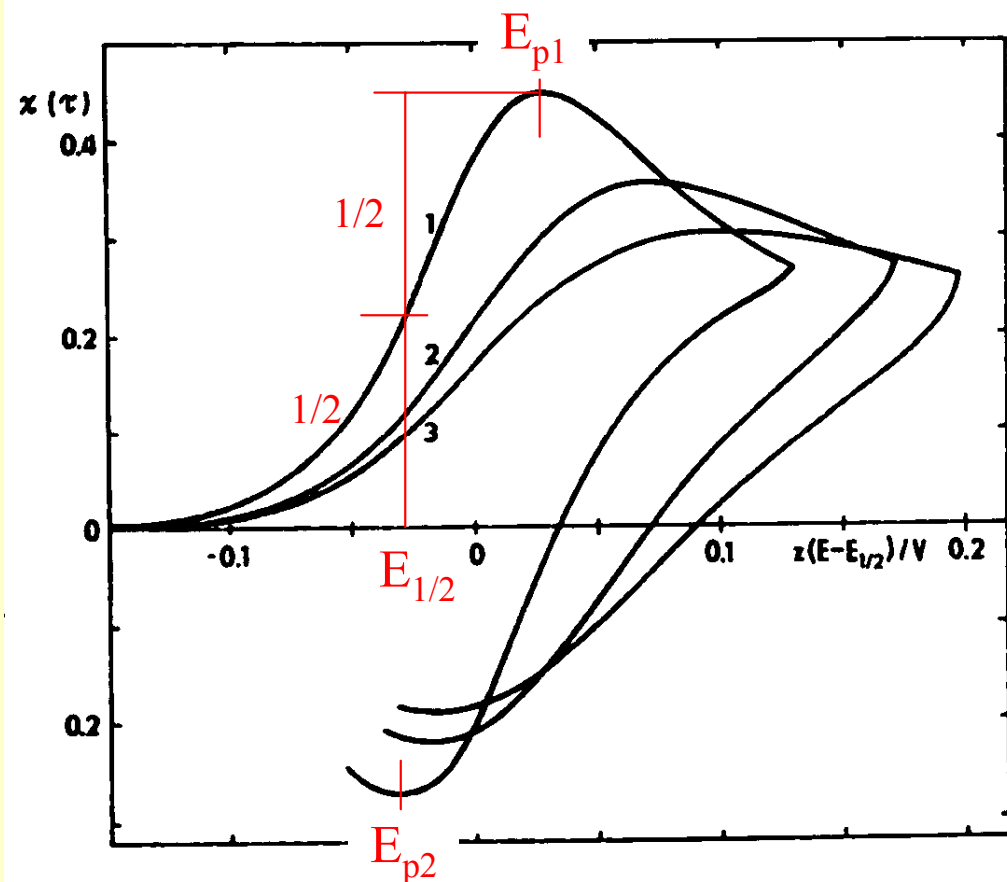
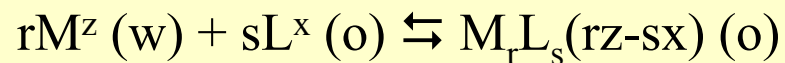
Úměrné konstantě stability komplexu  $K_{ML}$  a koncentraci složky v přebytku  $c_{M(L)}$

$$K_{ML} = \frac{[ML^+(o)]}{[M^+(o)][L(o)]}$$



# Usnadněný přenos náboje

Koncentrace iontu větší než koncentrace ligandu,  $c_M \gg c_L$



Stechiometrie komplexu kation:ligand 1:1 (1)

1:2 (2)

1:3 (3)

$E_{p1}-E_{1/2}$

$\Delta E_p$

$\chi_{p1}$

0.028

0.059

0.4463

0.071

0.087

0.3533

0.098

0.112

0.3033

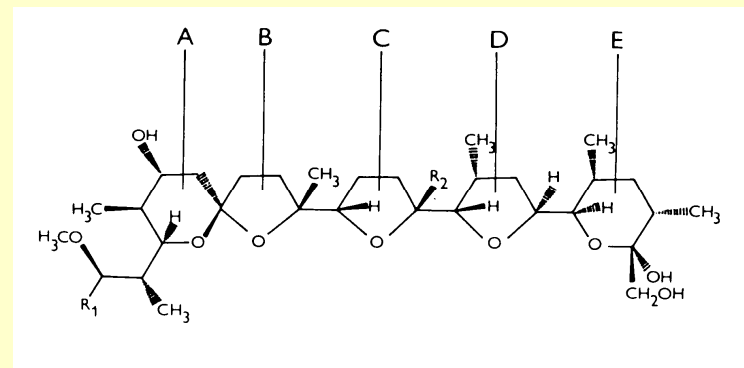
## Stanovení kokcidiostatika monensinu ve fermentačním procesu

Výroba: *Streptomyces cinnamonensis*

Ionofóry - tvoří komplexy s ionty, usnadňují jejich přenos přes membrány

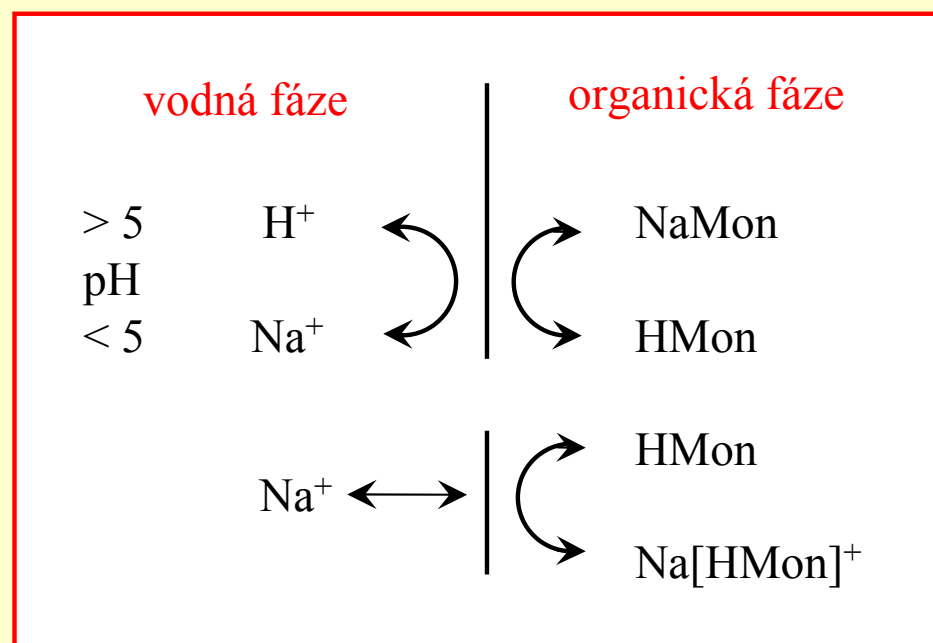
- jsou iontově selektivní
- vykazují antibiotické vlastnosti

=> iontově-selektivní elektrody (valinomycin)



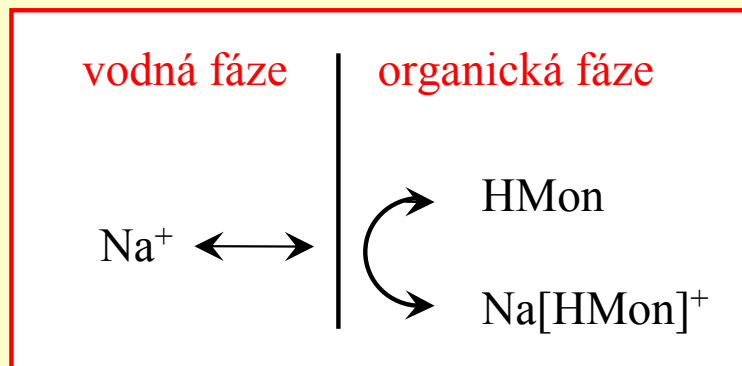
Struktura monensinu A:  $R_1 = \text{CH}_2(\text{Me})\text{CO}_2\text{H}$ ,  $R_2 = \text{Et}$ ; B:  $R_1 = \text{CH}_2(\text{Me})\text{CO}_2\text{H}$ ,  $R_2 = \text{Me}$ ; C:  $R_1 = (\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{H}$ ,  $R_2 = \text{Me}$

Monensin je přítomen ve fermentační půdě ve formě sodné sole NaMon,  
=> snadná extrakce do nitrobenzenu





# Stanovení kokcidiostatika monensinu ve fermentačním procesu



Půlvlnový potenciál reakce:

$$E_{1/2} = \Delta^w_o \phi^0_{\text{Na}} - (RT/F) \ln K_{\text{Mon}} c^w_{\text{Na}} = \Delta^w_o \phi^0$$

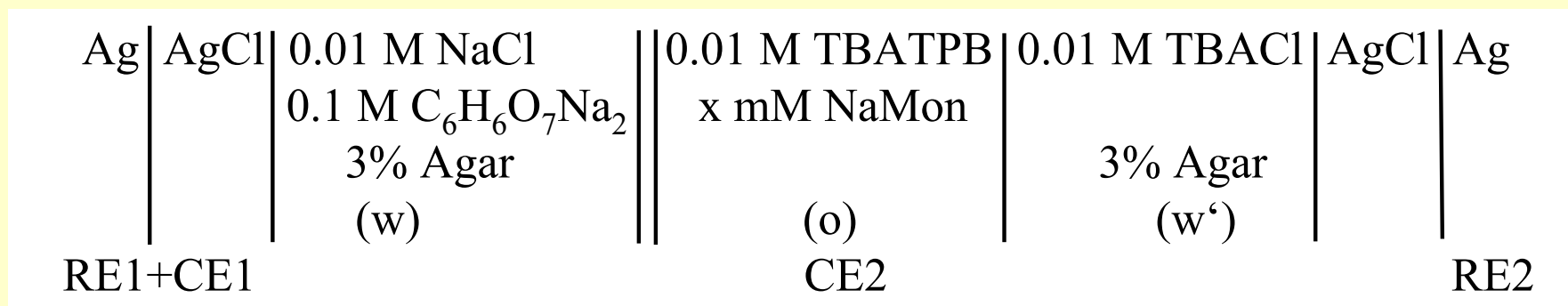
$$E_{1/2} = 0.45 \text{ V}$$

$$\Delta^w_o \phi^0_{\text{Na}} = 0.354 \text{ V}$$

$$\log K_{\text{Mon}} = 5.9 \quad (\text{monensin A})$$

$$\log K_{\text{Mon}} = 6.05 \quad (\text{monensin B})$$

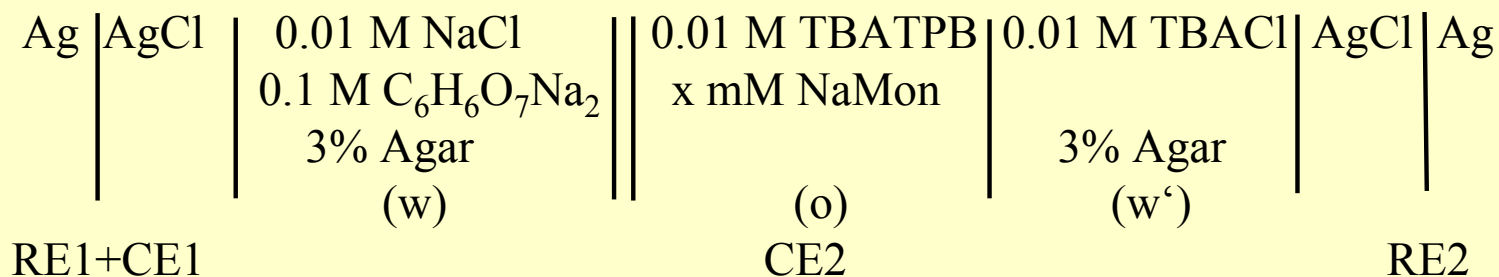
Elektrochemický systém:



Referentní rozhraní s TBA<sup>+</sup>:  $\Delta^w_o \phi^0_{\text{TBA}} = -0.275 \text{ V}$

$$\Rightarrow \mathbf{E = \Delta^w_o \phi_0 - \Delta^w_o \phi^0_{\text{TBA}} = 0.45 + 0.275 = 0.320 \text{ V}}$$

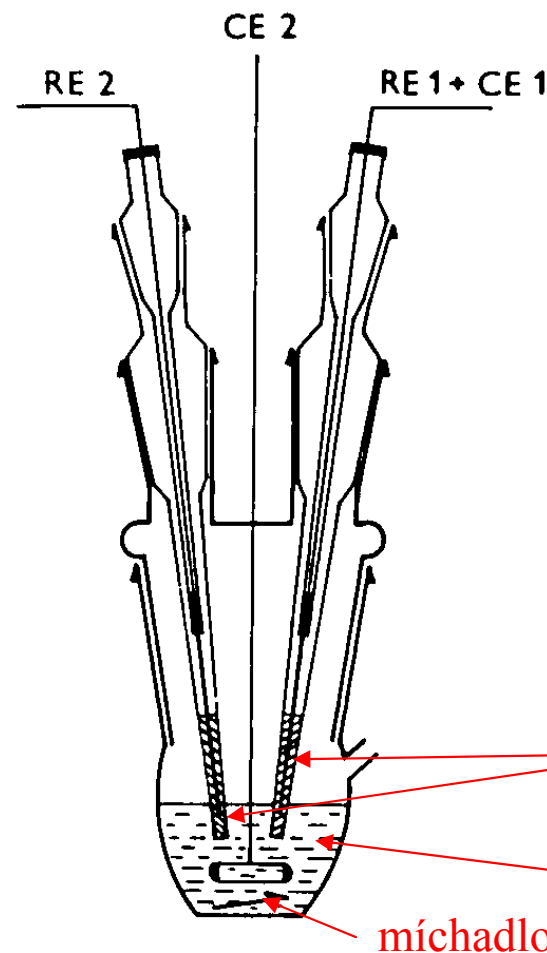
## Stanovení kokcidiostatika monensinu ve fermentačním procesu



### Elektrochemická nádobka

Příprava agarové elektrody:

1. 0.03 g agaru na 1 ml roztoku
2. zahřátí na vodní lázni
3. nalití horkého roztoku do skleněné elektrody postavené na skle
4. zasunutí Ag/AgCl elektrody
5. po vychladnutí (ztuhnutí gelu) je elektroda připravena



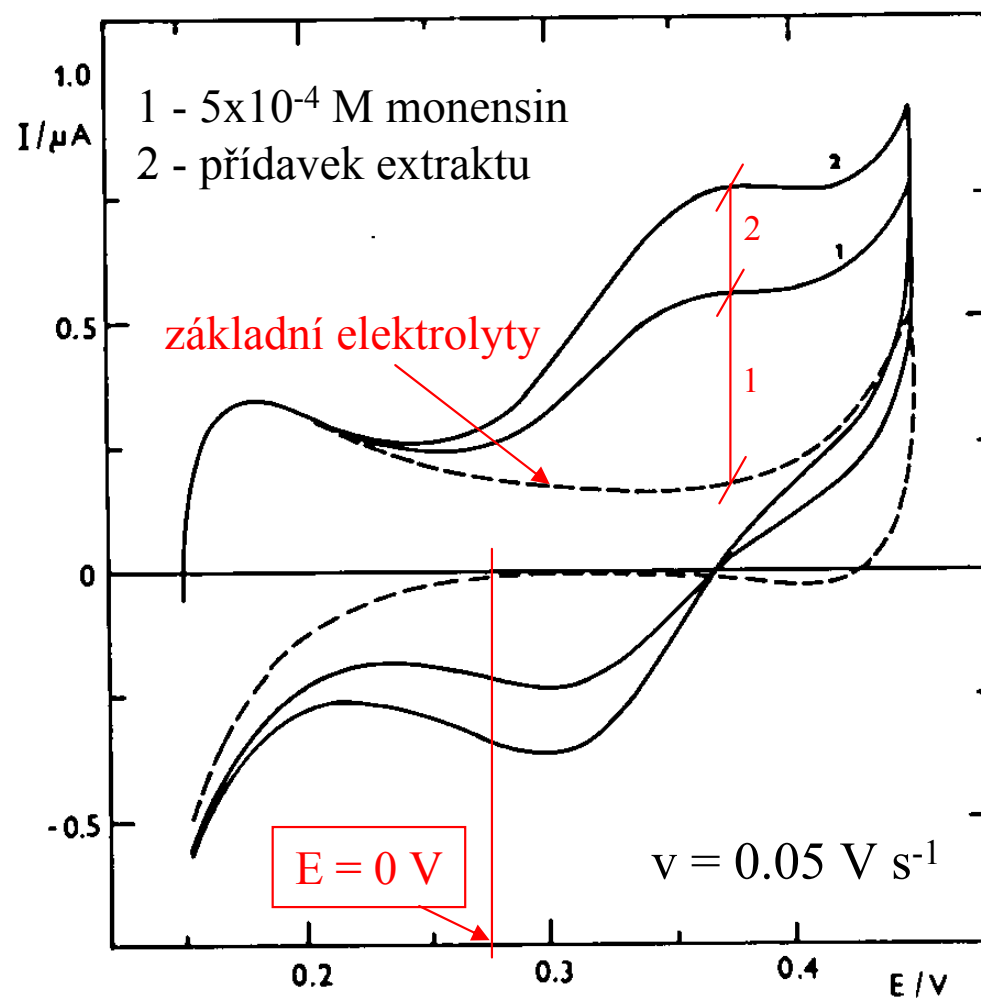
agarové elektrody  
(průměr ústí ~ 1 mm)

organická fáze

míchadlo

## Stanovení kokcidiostatika monensinu ve fermentačním procesu

$$E = \Delta^w_o\phi^0 - \Delta^w_o\phi^0_{\text{TBA}} = 0.45 + 0.275 = 0.320 \text{ V}$$



## Stanovení kokcidiostatika monensinu ve fermentačním procesu

Proud voltametrického píku při polarizační rychlosti  $50 \text{ mV s}^{-1}$

$$c_{\text{Mon}} = 1,38 I_p [\text{mM dm}^{-3}, \mu\text{A}]$$

r.s.d. = 2.27 %, korelační koeficient  $r = 0.9982$

Porovnání s mikrobiologickým stanovením 11 suchých vzorků

Comparison of microbiological (MB) and electroanalytical (EL) determination of monensin

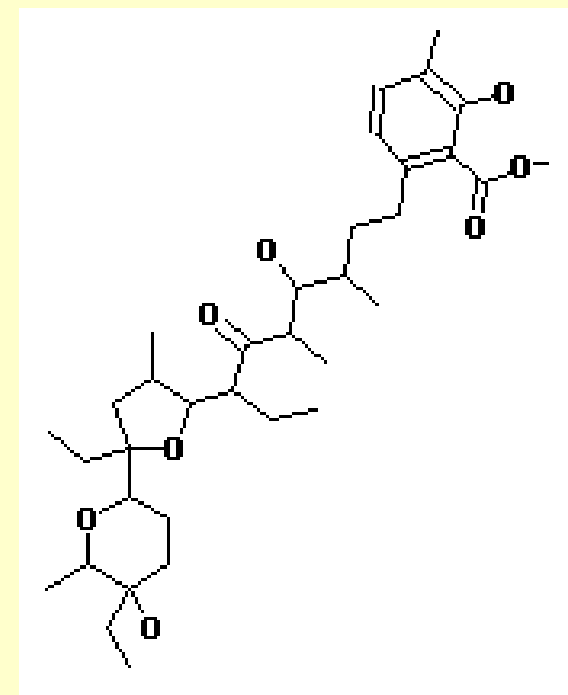
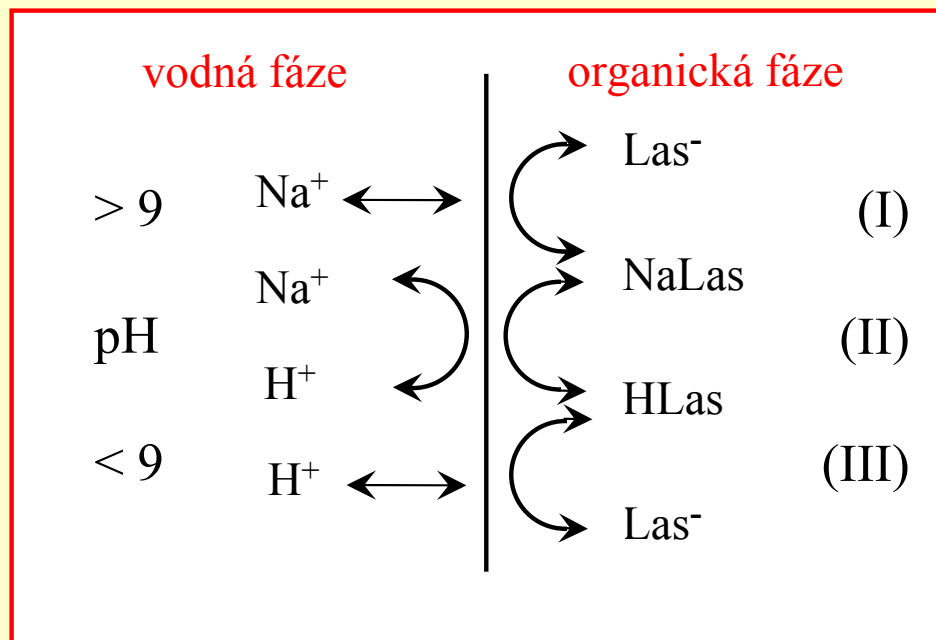
Sample No.	Concentration (g/kg)		Difference (%)
	MB	EL	
1	129.5	132.3	+ 2.16
2	89.6	91.0	+ 1.56
3	76.6	73.6	– 3.9
4	52.2	58.2	+ 11.4
5	110.8	104.2	– 5.9
6	50.4	49.9	– 1.2
7	72.4	82.1	+ 13.3
8	141.4	154.1	+ 8.9
9	75.0	73.4	– 2.13
10	34.1	38.1	+ 11.7
11	60.3	60.1	+ 0.33

stochastický charakter odchylek

t test:  $t_c = 0.15$ ,  $t_T = 0.88$   
(pro  $\alpha = 0.05$ )

## Stanovení antibiotika lasalocidu ve fermentační půdě

Ionofór, acyklická karboxylová kyselina



Tvoří komplex se sodnými ionty při  $\text{pH} > 9$  (I), při nižších hodnotách pH usnadňuje přenos protonu (III).

Lasalocid je přítomen ve fermentační půdě ve formě sodné sole NaLas  
 $\Rightarrow$  pro stanovení je možné využít reakci (I),  $c_{\text{Las}}(\text{o}) \ll c_{\text{Na}}(\text{w})$

## Stanovení antibiotika lasalocidu ve fermentační půdě

Konstanta stability komplexu NaLas:  $\log K_{\text{NaLas}} = 9.25$

$$E_{1/2} = \Delta^w_o \phi^0_{\text{Na}} - (RT/F) \ln K_{\text{Mon}} c^w_{\text{Na}} = \Delta^w_o \phi^0$$

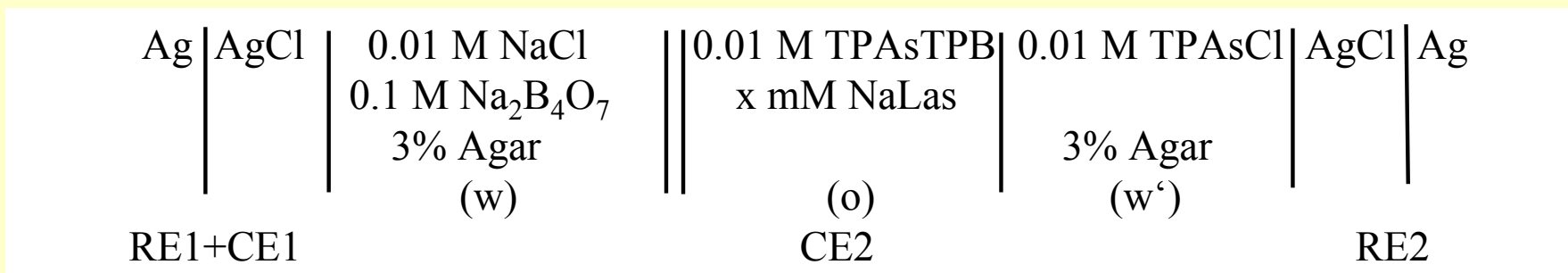
$$\Delta^w_o \phi^0_{\text{Na}} = 0.354 \text{ V}, \quad \mathbf{E_{1/2} = -0.153 \text{ V}}, \quad \text{pro } c_{\text{Na}} = 0.21 \text{ mol dm}^{-3}$$

=> místo  $\text{TBA}^+$  jiný kation s menší Gibbsovou energií přenosu, př.  $\text{TPAs}^+$

$$\Delta^w_o \phi^0_{\text{TPAs}} = -0.372 \text{ V}$$

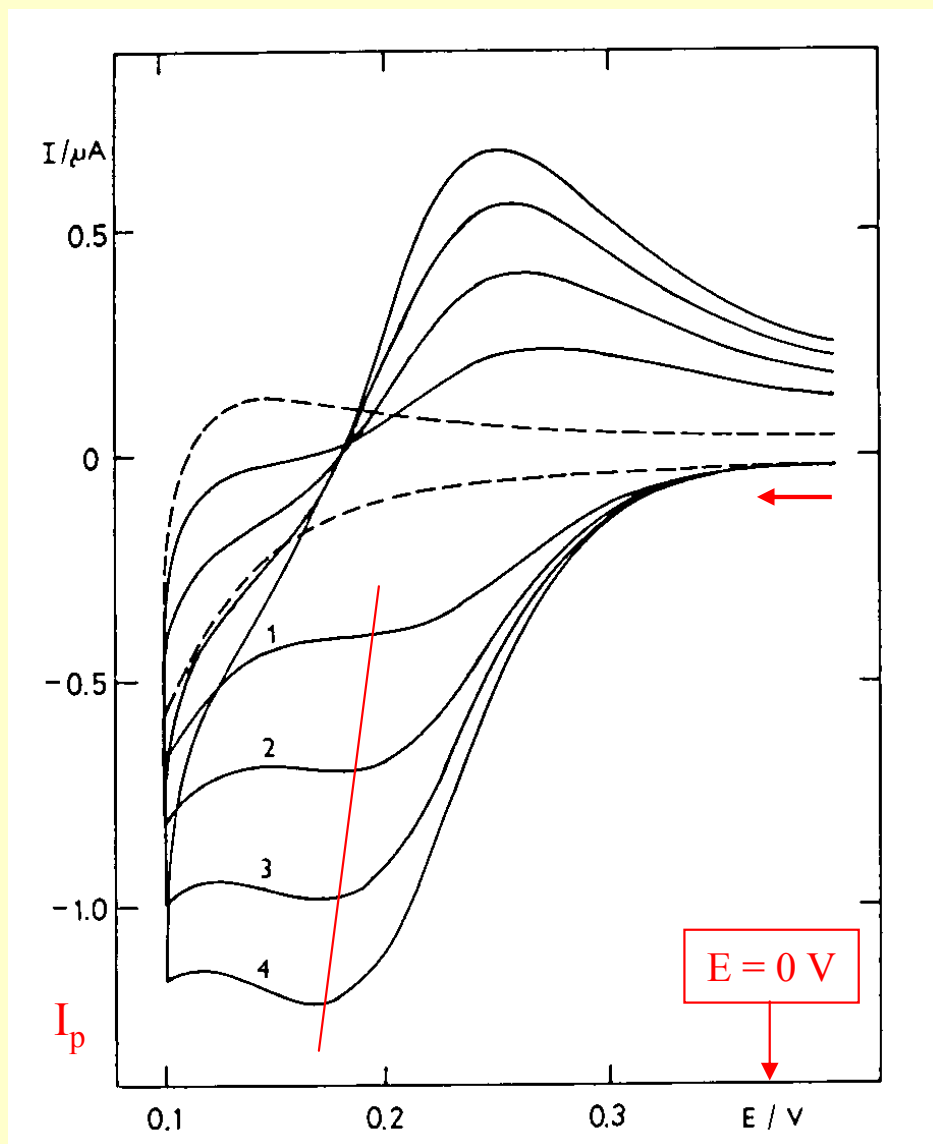
$$\mathbf{E = \Delta^w_o \phi^0 - \Delta^w_o \phi^0_{\text{TPAs}} = -0.153 + 0.372 = 0.219 \text{ V}}$$

Elektrochemický systém:



## Stanovení antibiotika lasalocidu ve fermentační půdě

Přenos  $\text{Na}^+$  z organické do vodné fáze



$$I_p = 787.96 c_{\text{NaLas}} - 0.0131 \quad [\mu\text{A}, \text{mol dm}^{-3}]$$

pro  $c_{\text{NaLas}}$  od  $2 \times 10^{-4}$  do  $1.4 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$

r.s.d. 1.45%,  
korelační koeficient  $r = 0,9994$

Základní literatura je uvedena v textu

A.G. Volkov (Ed.), Liquid Interfaces in Chemical, Biological, and Pharmaceutical Applications, Marcel Dekker, New York, 2001.

J. Koryta a K. Štulík, Ion-selective Electrodes, Cambridge University Press, Cambridge 1983.

V. Mareček, Z. Samec a J. Koryta, Adv. Coll. Interface Sci., 29 (1988) 1.

J. Koryta, P. Vanýsek a M. Březina, J. Electroanal. Chem., 67 (1976) 263.

V. Mareček a Z. Samec, J. Electroanal. Chem., 185 (1985) 263.

V. Mareček, H. Jänchenová, M.P. Colombini a P. Papoff, J. Electroanal. Chem., 217 (1987) 213.

D. Homolka, K. Holub a V. Mareček, J. Electroanal. Chem., 138 (1982) 29.

V. Mareček, H. Jänchenová, M. Březina, M. Betti, Anal. Chim. Acta, 244 (1991) 15.

J. Koryta, Guo Du, W. Ruth a P. Vanýsek, Faraday Discuss. Chem. Soc., 77 (1984) 209.