

# **Elektrody jonoselektywne**

**Elektrody krystaliczne  
homogeniczne**

- W przeciwieństwie do elektrody szklanej membrana szklana jest zastąpiona membraną krystaliczną, która może być monokryształem, układem polikrystalicznym lub mieszaniną kryształów trudno rozpuszczalnych związków. Gdy membrana krystaliczna wykazuje odpowiednie przewodnictwo jonowe i ma odpowiednie właściwości mechaniczne i chemiczne staje się wrażliwa na jony składowe trudno rozpuszczalnego związku tworzącego membranę.

- Jedną z pierwszych elektrod krystalicznych była elektroda fluorkowa. Membranę stanowi monokryształ fluorku lantanu lub fluorków innych pierwiastków ziem rzadkich. Fluorki te wykazują elektryczne przewodnictwo wynikające z ruchliwości jonu fluorku w sieci krystalicznej. Fluorek lantanu jest stałym elektrolitem, w którym nośnikiem ładunku są jony fluorkowe. Mechanizm przenoszenia ładunku można zapisać schematycznie:



- Krystaliczna membrana jest „przepuszczalna” tylko dla jonów fluoru, jest specyficzna i jedynie jony  $\text{OH}^-$  zakłócają pracę elektrody, ponieważ reagują z lantanem (III). Elektroda pracuje bez zakłóceń w warunkach, w których fluorki ziem rzadkich są trwałe i w których można pominąć rozpuszczalność kryształu.

- Przykładem elektrody o membranie polikrystalicznej jest membrana sporządzona z  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Polikryształem nazywa się kryształ składający się z licznych, drobnych, mikroskopowej lub submikroskopowej wielkości, kryształów. Duże przewodnictwo  $\text{Ag}_2\text{S}$  zapewnia dobrą pracę elektrody. Dlatego membrany innych elektrod są przygotowywane przez zmieszanie  $\text{Ag}_2\text{S}$  z innymi odpowiednimi halogenkami srebra lub siarczkami, co zapewnia lepszą pracę elektrody.

- Bardzo mała jego rozpuszczalność sprawia, że elektroda srebrna jest jedna z najlepszych elektrod wskaźnikowych.
- Iloczyn rozpuszczalności  $K_{Ag_2S} = 1,5 \cdot 10^{-51}$
- Membrany elektrod selektywnych względem jonów jodu, bromu i chloru zawierają odpowiednio AgI, AgBr, AgCl. Potencjały takich membran zależą od aktywności jonu srebra przy powierzchni membrany, a ta z kolei zależy od aktywności halogenków w roztworze.

- Elektrody krystaliczne są stosunkowo bardzo selektywne, ponieważ reagują z nimi tylko te jony znajdujące się w roztworze, które tworzą trudniej rozpuszczalne związki od związku występującego w membranie i mają ładunek oraz promień jonowy odpowiadający jonom sieci krystalicznej membrany.
- Zakłócenia pracy elektrody wynikają więc z reakcji chemicznej między składnikami membrany i składnikami roztworu. Wadą elektrod krystalicznych jest trudność ich przygotowania.

# Elektrody krystaliczne heterogeniczne

- Trudności w otrzymaniu homogenicznych membran krystalicznych przyczyniły się do opracowania membran heterogenicznych.
- Membrany heterogeniczne składają się z substancji aktywnej zdyspergowanej w obojętnym nośniku, którego zadaniem jest polepszenie właściwości mechanicznych membrany.
- Jako substancje aktywne stosuje się trudno rozpuszczalne sole lub wymiennicze jonowe, natomiast jako substancje wiążące (nośniki) stosuje się parafinę, polistyren, polietylen, polichlorek winylu, kolloodium lub gumę silikonową.



- Nośnik powinien być substancją hydrofobową inaczej membrana pęcznieje w roztworach wodnych i traci swoje właściwości, dlatego te elektrody ustępują jakością elektrodom krystalicznym. Membrany heterogeniczne powinny zawierać duży udział (do 50%) związku czynnego np. jako związki czynne stosowane są w elektrodach wapniowych – szczawian i stearynian wapnia, we fluorkowych - -fluorek wapnia.

-

# Elektrody jonoselektywne z ciekłymi membranami

- Mała ruchliwość dwuwartościowych kationów w stałych membranach zainspirowała opracowanie membran ciekłych. Membranę stanowi porowaty krążek z hydrofobowego materiału (np. octan celulozy lub płytka ze spiekanego szkła), nasycony roztworem wymiennicza organicznego, znajdującego się w osobnym zbiorniczku. Elektroda przestaje poprawnie funkcjonować po upływie ok.1-2 miesięcy na skutek nieodwracalnych procesów w warstwie membranowej.

# Elektrody zawierające kationity -

- – substancjami elektrodowoczynnymi mającymi ładunek ujemny są ciekłe wymiennicze jonowe- kationit, najczęściej są to sole diestrów kwasu fosforowego lub sole kwasów karboksylowych zawierające grupę tioeterową.

# Elektrody zawierające anionity -

- – jako anionity najczęściej stosowane są sole amoniowe lub sole kompleksowe.
-

# Elektrody zawierające obojętne związki makrocycliczne -

- – zawierają zamiast wymienniczą jonowego cząsteczki obojętne, które mogą koordynować wewnątrz swojej struktury - jony o określonych wymiarach nośnika ładunku. Należą do nich roztwory makrocyclicznych antybiotyków, jak walinomycyna, nonaktyna. Wykazują one dużą selektywność względem potasu, rubidu, amonu.

# Elektrody jonoselektywne uczulane

- Elektrody jonoselektywne uczulane mogą być enzymatyczne lub gazowe.
- **Elektrody gazowe** powinny być nazywane selektywnymi elektrodami gazowymi.
- Elektroda gazowa to w istocie elektroda redoks zanurzona w nasyconym odpowiednim gazem roztworze, zawierającym jony lub cząsteczki powstałe w wyniku redukcji lub utlenienia tego gazu. Przykładem jest elektroda wodorowa. Skonstruowano też elektrody gazowe np. do oznaczania  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ . Elektrody gazowe są stosowane przede wszystkim w ochronie środowiska.

# Elektrody enzymatyczne

- **Elektrody enzymatyczne** są najnowszą grupą elektrod membranowych. Ich działanie polega na oznaczaniu jonu, który powstaje jako produkt reakcji enzymatycznej specyficznej dla danego związku organicznego. Przykładem jest elektroda czuła na mocznik.
- Elektrody enzymatyczne umożliwiają oznaczanie substratów lub enzymów i ich rola w analizie biologicznej i organicznej szybko wzrasta.

- Membranę elektrody można pokryć również warstwą żywych komórek bakteryjnych wytwarzających odpowiedni enzym – są to **elektrody bakteryjne**.
- Elektrody enzymatyczne i bakteryjne mają duże perspektywy rozwojowe w związku z coraz większym znaczeniem analityki klinicznej i biotechnologii.