

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**ΜΟΝΟΔΟΝΤΙΚΕΣ ΚΑΙ ΔΙΔΟΝΤΙΚΕΣ
ΟΡΓΑΝΟΚΑΣΣΙΤΕΡΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΩΣ
ΙΟΝΟΜΕΤΑΦΟΡΕΙΣ ΑΝΙΟΝΤΩΝ ΣΕ ΕΠΙΛΕΚΤΙΚΑ
ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑ ΙΟΝΤΩΝ (ΕΗΙ)**

ΠΕΡΔΙΚΑΚΗ ΑΙΚΑΤΕΡΙΝΗ

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2006

Στην οικογένειά μου

Περίληψη	4
Abstract	5
1. Πρόλογος	6
2. Εισαγωγή στα Επιλεκτικά Ηλεκτρόδια Ιόντων (ΕΗΙ)	7
2.1. Αρχές ποτενσιομετρίας και ΕΗΙ	7
2.2. Είδη ΕΗΙ	8
2.2.1. ΕΗΙ στερεής μεμβράνης	8
2.2.2. ΕΗΙ υγρής μεμβράνης.....	9
2.2.3. ΕΗΙ ειδικού τύπου	10
2.3. Εφαρμογές των ΕΗΙ	11
3. ΕΗΙ Υγρής Πολυμερικής Μembrάνης	13
3.1. Συστατικά της υγρής πολυμερικής μεμβράνης του ΕΗΙ	13
3.1.1. Το πολυμερές	14
3.1.2. Ο πλαστικοποιητής:	14
3.1.3. Τα λιπόφιλα φορτισμένα πρόσθετα	15
3.1.4. Ο ιονομεταφορέας	18
3.2. Αρχές λειτουργίας των ΕΗΙ υγρής πολυμερικής μεμβράνης	21
3.3. Αναλυτικά χαρακτηριστικά των ΕΗΙ	25
3.3.1. Καμπύλη βαθμονόμησης	25
3.3.2. Κλίση	26
3.3.3. Όριο ανίχνευσης	26
3.3.4. Εύρος απόκρισης	27
3.3.5. Επιλεκτικότητα	27
3.3.6. Χρόνος απόκρισης.....	28
3.3.7. Χρόνος ζωής του ΕΗΙ	29
4. Χημική αναγνώριση ιόντων και ΕΗΙ	30
4.1. Ιστορική αναδρομή	30
4.2. Χημική αναγνώριση ανιόντων και εφαρμογή στα ΕΗΙ	39
4.2.1. Χημική αναγνώριση και ανάπτυξη ΕΗΙ κατιόντων.....	39
4.2.2. Χημική αναγνώριση και ανάπτυξη ΕΗΙ ανιόντων	40

4.3.	Οργανομεταλλικές ενώσεις ως ιονομεταφορείς ανιόντων σε EHI	44
4.3.1.	Πορφυρίνες, παράγωγα της βιταμίνης B12	44
4.3.2.	Άλλες οργανομεταλλικές ενώσεις	45
5.	Οργανοκασσιτερικές ενώσεις ως ιονομεταφορείς ανιόντων σε EHI.....	48
6.	Στόχος της εργασίας	53
7	Τριοργανο-μονοκασσιτερικές ενώσεις ως ιονομεταφορείς σε EHI υγρής πολυμερικής μεμβράνης	54
7.1	Δομή των τριοργανο-μονοκασσιτερικών ενώσεων και αλληλεπίδραση με το χλωριούχο ανιόν.....	55
7.2	Η επίδραση του pH	60
7.3	Ποτενσιομετρικές μελέτες.....	62
7.3.1	Επιλεκτικότητα	69
7.4	Συμπεράσματα	69
8	EHI χλωριούχων με τριοργανο-μονοκασσιτερικές ενώσεις.....	71
8.1	Βελτιστοποίηση της μεμβράνης των EHI.....	76
8.1.1	Η επίδραση του πλαστικοποιητή	76
8.1.2	Η επίδραση των φορτισμένων πρόσθετων	78
8.2	Ποτενσιομετρικές μελέτες EHI στερεάς επαφής	81
8.2.1	Εφαρμογή του EHI στερεάς επαφής σε σύστημα συνεχούς ροής.....	87
8.3	Συμπεράσματα	87
9	Διοργανο-δικασσιτερικές ενώσεις ως ιονομεταφορείς σε EHI υγρής πολυμερικής μεμβράνης	90
9.1	Δομή των ιονομεταφορέων και αλληλεπίδραση με το φθοριούχο ανιόν.....	92
9.2	Ποτενσιομετρικές μελέτες-Η επίδραση του pH	95
9.3	Η επίδραση των ανόργανων υποκαταστατών	96
9.4	Επίδραση της απόστασης των κασσιτερικών ατόμων	99
9.4.1	Βελτιστοποίησης της μεμβράνης του EHI.....	101
9.4.2	Καμπύλες βαθμονόμησης	106
9.4.3	Μελέτες χρόνου ζωής	106
9.5	Η επίδραση των οργανικών υποκαταστατών	109

9.5.1	Ποτενσιομετρικές μελέτες -Επιλεκτικότητα.....	110
9.5.2	Καμπύλες βαθμονόμησης	113
9.5.3	Μελέτες χρόνου ζωής	116
9.6	Συμπεράσματα	118
10	Επίλογος.....	118
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....		121
	Αντιδραστήρια	121
	Οργανολογία	121
	Κατασκευή συμβατικών ΕΗΙ:	122
	Ποτενσιομετρικές μετρήσεις.....	122
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ		123
ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ.....		136

Περίληψη

Σε αυτή την εργασία μελετήθηκαν μία σειρά από τριοργανο-μονοκασσιτερικές και διοργανο-δικασσιτερικές ενώσεις ως προς την ικανότητά τους να δεσμεύουν επιλεκτικά και αντιστρεπτά μια σειρά από ανόργανα ιόντα και ως προς την καταλληλότητά τους να δράσουν ως ιονομεταφορείς σε επιλεκτικά ηλεκτρόδια ανιόντων υγρής πολυμερικής μεμβράνης.

Στο πρώτο μέρος παρουσιάζονται οι τριοργανο-μονοκασσιτερικές ενώσεις, τα δομικά χαρακτηριστικά των οποίων μελετώνται και συσχετίζονται με την ποτενσιομετρική τους απόκριση στα χλωριούχα ιόντα, όταν αυτές εισαχθούν σε υγρές πολυμερικές μεμβράνες. Έμφαση δίνεται στην αύξηση του χρόνου ζωής των ενώσεων αυτών στην οργανική φάση της μεμβράνης με στόχο την καλύτερη επαναληψιμότητα και αξιοπιστία των ποτενσιομετρικών μετρήσεων του χλωριούχου ανιόντος, στο οποίο οι ενώσεις αυτές αποκρίνονται επιλεκτικά και το οποίο χρησιμοποιείται ως μοντέλο ανιόν.

Στο δεύτερο μέρος της εργασίας παρουσιάζονται μία σειρά από διοργανο-δικασσιτερικές ενώσεις οι οποίες δεσμεύουν επιλεκτικά και αντιστρεπτά το φθοριούχο ανιόν. Οι ανόργανοι υποκαταστάτες, η απόσταση των κασσίτερων και η αύξηση της λιποφιλίας των ενώσεων αυτών παίζουν καθοριστικό ρόλο στην χημική αναγνώριση του φθοριούχου ανιόντος και στην βελτιστοποίηση της ένωσης ως ιονομεταφορέα σε επιλεκτικά ηλεκτρόδια ιόντων υγρής πολυμερικής μεμβράνης.

Abstract

In this work a series of organotin compounds are studied both as to their ability to bind selectively and reversibly inorganic anions and as to their suitability to act as ionophores in liquid membrane ion selective electrodes.

In the first part of this work we will present a series of tri-organotin compounds. We will present their structural features and relate them with their potentiometric response to chloride when these are inserted into liquid polymeric membranes. We will also focus on the increase of the lifetime of these compounds in the organic phase of the membranes, in order to increase the precision and reliability of their potentiometric response to chloride, to which they are selective and which will therefore serve as a model anion.

In the second part we will present a series of organoditin compounds, which bind reversibly and selectively fluoride. We will show that the inorganic substituents, the distance between the tin atoms and the increase in the lipophilicity of the organic substituents play an important role both in the chemical recognition towards fluoride and to their applicability as fluoride selective ionophores in liquid membrane ion selective electrodes.

1. Πρόλογος

Οι χημικοί αισθητήρες είναι αναλυτικά όργανα τα οποία δίνουν ποσοτικές πληροφορίες για την ενεργότητα χημικών ουσιών σε σύνθετα δείγματα. Σύμφωνα με τις προτάσεις της IUPAC¹ ο αναλυτικός χημικός αισθητήρας είναι ένας μικρού μεγέθους μετατροπέας σήματος που αποκρίνεται επιλεκτικά και αντιστρεπτά σε χημικές ουσίες ή ιόντα και παράγει σήμα που εξαρτάται από τη συγκέντρωση της προς ανάλυση ουσίας.

Η σημερινή εξέλιξη της τεχνολογίας των αισθητήρων (η ελαχιστοποίηση του μεγέθους τους, η δημιουργία συστοιχιών αισθητήρων) σε συνδυασμό με ανεπτυγμένες μεθόδους ανάλυσης δεδομένων έχουν εδραιώσει τους χημικούς αισθητήρες ως αναγκαίο και πανίσχυρο εργαλείο για την χημική ανάλυση.

Οι χημικοί αισθητήρες έχουν εκτεταμένο πεδίο εφαρμογών, όπως ο έλεγχος και η ανίχνευση περιβαλλοντικών ρύπων, η κλινική διάγνωση, ο ποιοτικός έλεγχος τροφίμων και νερών και ο έλεγχος βιομηχανικών διαδικασιών. Η χρήση τους στις παραπάνω εφαρμογές έχει ως αποτέλεσμα τόσο οικονομικά όσο και κοινωνικά οφέλη. Ο έλεγχος της ποιότητας του αέρα εσωτερικών χώρων, η ανίχνευση πτητικών οργανικών ενώσεων και των κατώτερων ορίων ανάφλεξης εύφλεκτων υδρογονανθράκων είναι μερικές από τις πιο σύγχρονες κατευθύνσεις που ακολουθεί η ανάπτυξη των χημικών αισθητήρων.²

Οι ηλεκτροχημικοί αισθητήρες είναι η μεγαλύτερη και παλαιότερη κατηγορία χημικών αισθητήρων. Πολλά μέλη της κατηγορίας αυτής έχουν τελειοποιηθεί και έχουν φτάσει σε επίπεδο εμπορικής εκμετάλλευσης ενώ άλλοι βρίσκονται σε εξελικτικό στάδιο.

Οι ηλεκτροχημικοί αισθητήρες κατατάσσονται σε τρεις μεγάλες κατηγορίες:³ τους αμπερομετρικούς, τους αγωγιμετρικούς και τους ποτενσιομετρικούς. Η μεγαλύτερη και πιο ραγδαία εξελισσόμενη υποκατηγορία των ποτενσιομετρικών αισθητήρων είναι τα Επιλεκτικά Ηλεκτρόδια Ιόντων (EHI) υγρής πολυμερικής μεμβράνης. Η αλματώδης ανάπτυξη των EHI οφείλεται κυρίως στο γεγονός ότι κάνουν χρήση της χημικής αναγνώρισης για την επιλεκτική ανίχνευση της προς ανάλυση ουσίας (αναλύτη).

Οι οργανομεταλλικές ενώσεις έχουν μελετηθεί εκτενώς όσον αφορά την ικανότητά τους για επιλεκτική αναγνώριση ανιόντων. Ορισμένες από αυτές, όπως για παράδειγμα οι οργανοκασιτερικές ενώσεις συνεχίζουν να παίζουν καθοριστικό ρόλο

στην έρευνα για την χημική αναγνώριση και ανάπτυξη αισθητήρων ανιόντων. Στην ανάπτυξη αυτών των ιονομεταφορέων σημαντικό ρόλο έχουν παίξει τόσο η χρήση φασματοσκοπικών τεχνικών, όπως επίσης και η δυνατότητα ανάλυσης και μελέτης της χημείας συναρμογής αυτών των συμπλόκων.

2. Εισαγωγή στα Επιλεκτικά Ηλεκτρόδια Ιόντων (EHI)

2.1. Αρχές ποτενσιομετρίας και EHI

Η ποτενσιομετρία είναι μία αναλυτική μέθοδος με την οποία γίνεται ποσοτικός προσδιορισμός μίας ουσίας με βάση το δυναμικό που αναπτύσσεται στην διεπιφάνεια μεταξύ του αισθητήριου σημείου και του διαλύματος. Η μέτρηση του δυναμικού γίνεται πάντα κάτω από συνθήκες μηδενικού ρεύματος, με την χρήση ενισχυτών μεγάλης εσωτερικής εμπέδησης. Οι ποτενσιομετρικοί αισθητήρες είναι όργανα τα οποία μπορούν να εφαρμοστούν τόσο σε υγρά διαλύματα (υδατικά, ή οργανικά), όσο και σε αέρια.

Το ποτενσιομετρικό στοιχείο αποτελείται από δύο ημιστοιχεία ή ηλεκτρόδια:

- το ενδεικτικό ηλεκτρόδιο το οποίο αποκρίνεται στην ενεργότητα του αναλύτη,
- το αναφορικό ηλεκτρόδιο το οποίο έχει σταθερό δυναμικό, ανεξάρτητο από τη σύσταση του προς ανάλυση δείγματος και αποτελεί την αναφορά με βάση την οποία γίνεται η ποτενσιομετρική μέτρηση. Τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα αναφορικά ηλεκτρόδια είναι το ηλεκτρόδιο καλομέλανος και το ηλεκτρόδιο αργύρου/χλωριούχου αργύρου.^{4, 5}

Το ενδεικτικό και το αναφορικό ηλεκτρόδιο βρίσκονται σε άμεση επαφή με το προς ανάλυση διάλυμα, ενώ το κύκλωμα ολοκληρώνεται με την χρήση ηλεκτρόμετρου. Το ηλεκτρόμετρο μετράει την διαφορά δυναμικού που αναπτύσσεται στο ηλεκτροχημικό στοιχείο, μεταξύ του ενδεικτικού και του αναφορικού ηλεκτροδίου.

Τα ενδεικτικά ηλεκτρόδια χωρίζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες: τα μεταλλικά ηλεκτρόδια και τα ηλεκτρόδια μεμβράνης.

Τα μεταλλικά ηλεκτρόδια δίνουν δυναμικά που βασίζονται σε οξειδοαναγωγικές διαδικασίες/ισορροπίες.⁴ Αντίθετα, τα ηλεκτρόδια μεμβράνης βασίζονται στην επιλεκτική προσρόφηση του προς ανάλυση ιόντος στη μεμβράνη και τη δημιουργία διαφοράς δυναμικού στην διεπιφάνεια μεμβράνης-διαλύματος. Τα ηλεκτρόδια μεμβράνης, (Ion-Selective Electrodes) βασίζονται στην δημιουργία

δυναμικού στην επιφάνεια της μεμβράνης με το προς ανάλυση διάλυμα. Για το λόγο αυτό η μεμβράνη ονομάζεται αισθητήριο σημείο του EHI, και είναι το πλέον σημαντικό μέρος των EHI.

Η μεμβράνη των EHI διαχωρίζει το εσωτερικό αναφορικό διάλυμα του ηλεκτροδίου από το εξωτερικό διάλυμα. Αποτελείται από τρία βασικά συστατικά, το πολυμερές, τον ιονομεταφορέα και τον πλαστικοποιητή.

Οι μεμβράνες των EHI πρέπει να βρίσκονται σε συνεχή ισορροπία με το διάλυμα. Για τον λόγο αυτό τα EHI πρέπει να λειτουργούν κάτω από συνθήκες μηδενικού ρεύματος. Η πειραματική διάταξη για την ποτεντιομετρική μέτρηση περιγράφεται αναλυτικά στην παράγραφο 3.2.

2.2. Είδη EHI

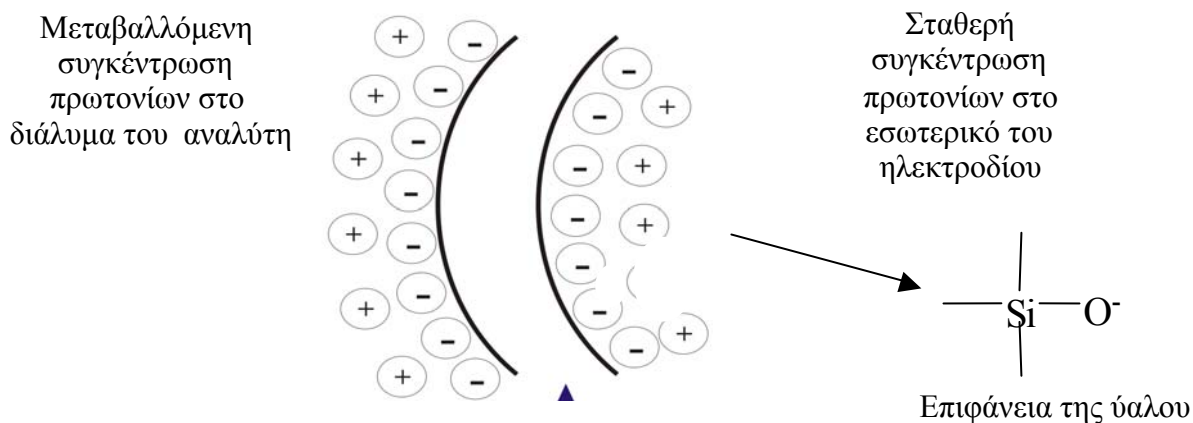
Τα επιλεκτικά ηλεκτρόδια ιόντων χωρίζονται με βάση τον τύπο της μεμβράνης στις ακόλουθες κατηγορίες:

- 1) EHI στερεής μεμβράνης (υάλου ή κρυσταλλικής μεμβράνης)
- 2) EHI υγρής μεμβράνης
- 3) EHI ειδικού τύπου

2.2.1. EHI στερεής μεμβράνης

Τα πλέον γνωστά παραδείγματα αυτού του είδους ηλεκτροδίων είναι α) το ηλεκτρόδιο υάλου του pH και του νατρίου και β) το ηλεκτρόδιο κρυστάλλου φθοριούχου λανθανίου φθοριούχων.

α) Το ηλεκτρόδιο του pH βασίζεται σε μεμβράνη από SiO_2 στην οποία λαμβάνει χώρα η ιονανταλλαγή των πρωτονίων (Εικόνα 1). Σε κάθε διεπιφάνεια της μεμβράνης με τον διαλύτη δημιουργείται διαφορά δυναμικού εξαιτίας της επιλεκτικής προσρόφησης των H^+ στην επιφάνεια της υάλου. Στο εσωτερικό του ηλεκτροδίου η ενεργότητα των H^+ είναι σταθερή. Η απόκριση του ηλεκτροδίου του pH είναι ανάλογη της ενεργότητας των πρωτονίων στο προς ανάλυση διάλυμα.



Εικόνα 1: Η προσρόφηση των πρωτονίων στην μεμβράνη του ηλεκτροδίου του pH.

β) Το ηλεκτρόδιο κρυστάλλου του φθορίου βασίζεται σε μεμβράνη από κρύσταλλο LaF_3 η οποία περιέχει Eu^{+2} για αύξηση της αγωγιμότητας και του χρόνου απόκρισης της μεμβράνης.^{4, 5} Ο μηχανισμός λειτουργίας του ηλεκτροδίου είναι παρόμοιος με αυτόν του ηλεκτροδίου του pH. Το ανιόν του φθορίου προσροφάται επιλεκτικά στην επιφάνεια του κρυστάλλου. Το εσωτερικό διάλυμα του ηλεκτροδίου περιέχει σταθερή ενεργότητα ιόντων φθορίου και η απόκριση του ηλεκτροδίου εξαρτάται από την ενεργότητα (συγκέντρωση) των φθοριούχων ιόντων στο προς ανάλυση διάλυμα.

2.2.2. EHI υγρής μεμβράνης

Τα ηλεκτρόδια αυτού του τύπου βασίζονται σε οργανική μεμβράνη μεγάλου ιξώδους η οποία είναι αδιάλυτη στο νερό. Η μεμβράνη είναι διάλυμα πολυμερούς και πλαστικοποιητή και περιέχει την χημική ουσία (ιανομεταφορέας) που είναι υπεύθυνη για τη χημική αναγνώριση του αναλύτη.

Τα πιο γνωστά EHI υγρής πολυμερικής μεμβράνης είναι τα συμμετρικά, στα οποία η μεμβράνη διαχωρίζει το προς ανάλυση διάλυμα από το εσωτερικό αναφορικό διάλυμα του ηλεκτροδίου. Ωστόσο η ανάγκη για μικροποίηση, μαζική παραγωγή, και

αύξηση της σταθερότητας οδήγησε στην ανάπτυξη EHI στερεής κατάστασης (πχ στερεάς επαφής¹⁴ και επικαλυμμένου μετάλλου (coated wire electrodes, CWE).^{15, 16} Η εξάλειψη του εσωτερικού αναφορικού διαλύματος (αντικατάσταση με άνθρακα ή μέταλλο) δίνει την δυνατότητα για εύκολη μικροποίηση και μεγαλύτερη σταθερότητα και χρόνο ζωής.

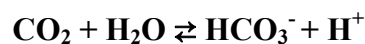
Τα EHI υγρής πολυμερικής μεμβράνης θα αναλυθούν διεξοδικά στο κεφάλαιο 3.

2.2.3. EHI ειδικού τύπου

Στην κατηγορία αυτή συγκαταλέγονται τα σύνθετα ηλεκτρόδια όπως για παράδειγμα αυτά των αερίων και οι ποτενσιομετρικοί βιοαισθητήρες.

α) Ηλεκτρόδια αερίων: περιλαμβάνουν ένα συμβατικό EHI που περιβάλλεται από λεπτό φιλμ διαλύματος ηλεκτρολύτη και περικλείεται από ημιπερατή μεμβράνη. Το αέριο προς ανάλυση διαχέεται μέσω της μεμβράνης από το διάλυμα του αναλύτη προς το φιλμ του ηλεκτρολύτη και κάνει αντίδραση κατά την οποία δημιουργείται (ή καταναλώνεται) ιόν, το οποίο μετράται από το EHI. Παραδείγματα EHI αερίων είναι αυτό του διοξειδίου του άνθρακα, της αμμωνίας και του οξειδίου του αζώτου.

Όταν το διοξείδιο του άνθρακα για παράδειγμα διαχέεται από το διάλυμα του αναλύτη μέσω της ημιπερατής μεμβράνης αλλάζει το pH του εσωτερικού διαλύματος:



Η μεταβολή του pH μετράται από EHI του pH.

β) Ηλεκτρόδια ενζυμικού υποστρώματος: περιλαμβάνουν EHI που καλύπτεται από επίστρωση που περιέχει ένζυμο το οποίο αλληλεπιδρά με τον αναλύτη και παράγει χημική ουσία στην οποία αποκρίνεται το EHI. Γνωστό ηλεκτρόδιο ενζυμικού υποστρώματος είναι αυτό που μετρά ουρία. Το ηλεκτρόδιο της ουρίας αποτελείται από EHI αμμωνίου που περιβάλλεται από επίστρωση που περιέχει ουρεάση. Παρουσία του ενζύμου ουρεάση η ουρία υδρολύεται και μετράται η συγκέντρωση του αμμωνίου.



2.3. Εφαρμογές των EHI

Η σημαντικότερη και η πλέον διαδεδομένη εφαρμογή των EHI είναι αυτή για την μέτρηση κλινικών παραμέτρων.^{6, 7} Σήμερα υπάρχουν EHI για βιολογικά σημαντικά ιόντα όπως του καλίου, του ασβεστίου, του νατρίου, του χλωρίου και του πρωτονίου που χρησιμοποιούνται για την άμεση ανάλυση βιολογικών υγρών όπως το αίμα, ο ορός, το πλάσμα, τα ούρα, ο ιδρώτας, και το σίελο. Η μεγάλη επιτυχία στην εφαρμογή των EHI στην κλινική ανάλυση οφείλεται σε δύο βασικούς λόγους: Πρώτον, τα αναλυτικά χαρακτηριστικά των χρησιμοποιούμενων EHI καλύπτουν τις κλινικές απαιτήσεις ανάλυσης, όπως το εύρος, το όριο ανίχνευσης, την επιλεκτικότητα και το χρόνο ανάλυσης που χρειάζεται για καθημερινές αναλύσεις ρουτίνας.⁸ Δεύτερον, το σχετικά μικρό κόστος των EHI σε συνδυασμό με το χρόνο ζωής τους, το μικρό όγκο δείγματος που απαιτούν και την ταχύτητα της ανάλυσης, πληρούν τις προϋποθέσεις για την χρήση αυτών των αισθητήρων σε κλινικές και νοσοκομεία.⁹

Αν και η εφαρμογή των EHI στην κλινική χημεία είναι ευρέως διαδεδομένη, η χρήση αυτών από άλλους τομείς δεν είναι αντιστοίχως επιτυχής. Τα βασικά μειονεκτήματα ορισμένων EHI δεν δίνουν την δυνατότητα εφαρμογής τους τόσο στο περιβάλλον, όσο και για αναλύσεις τροφίμων και ποτών. Η εξελικτική πορεία των EHI (χαμηλά όρια ανίχνευσης, μαζική παραγωγή μικροποιημένων συστοιχιών αισθητήρων, βελτιστοποίηση της επιλεκτικότητας με την τροποποίηση του αισθητήριου στοιχείου, ανίχνευση πολυανιόντων¹⁰) έλκουν το ενδιαφέρον των μεγάλων εταιριών για την υιοθεσία αυτής της τεχνολογίας και σε άλλα πεδία της χημικής ανάλυσης. Παραδείγματος χάριν, η επίτευξη χαμηλών ορίων ανίχνευσης κατά τουλάχιστον τρεις τάξεις μεγέθους (σε σχέση με τα συνήθη EHI)¹¹⁻¹³ ενδέχεται να οδηγήσει στην εφαρμογή των αισθητήρων αυτών στην ανάλυση βαρέων μετάλλων σε περιβαλλοντικά και βιολογικά δείγματα. Η εφαρμογή των EHI στους τομείς αυτούς απαιτεί την ανάπτυξη αισθητήρων με συγκεκριμένη σειρά επιλεκτικότητας, χρόνο ζωής και όρια ανίχνευσης.

Τα EHI είναι όργανα ανάλυσης με συγκεκριμένα και σημαντικά πλεονεκτήματα, έναντι πολλών άλλων αναλυτικών συσκευών. Μερικά από τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζει η χρήση των EHI έναντι άλλων αναλυτικών μεθόδων είναι τα ακόλουθα:⁹

1. Είναι σε θέση να παρέχουν αναλυτικές πληροφορίες για την ενεργότητα του μετρούμενου στοιχείου συνεχώς.

2. Οι μετρήσεις δεν είναι καταστρεπτικές, και μπορούν να γίνουν on-line, ή και in-vivo.
3. Μπορούν να κατασκευαστούν σε μικρό μέγεθος, και να συμπεριληφθούν σε όργανα μικροανάλυσης.
4. Είναι οικονομικά, και μπορούν να κατασκευάζονται με την χρήση τεχνολογίας μεταξοτυπίας.
5. Είναι ανθεκτικά και σε ορισμένες περιπτώσεις έχουν μεγάλη διάρκεια ζωής.
6. Έχουν καλή επιλεκτικότητα, που σε πολλές περιπτώσεις είναι αρκετή για άμεση μέτρηση μη επεξεργασμένων πολύπλοκων μειγμάτων. Σε περιπτώσεις που υπάρχει παρεμπόδιση από συγκεκριμένα ιόντα οι κατασκευαστές παρέχουν εξειδικευμένες πειραματικές μεθόδους και αντιδραστήρια για την παράκαμψη του προβλήματος.
7. Παρέχουν μεγάλη ακρίβεια στις μετρήσεις. Με προσεκτική χρήση, συχνή βαθμονόμηση και γνώση των ορίων και περιορισμών του εκάστοτε ηλεκτροδίου, επιτυγχάνονται επίπεδα ακρίβειας με σφάλμα $\pm 2-3\%$ για ορισμένα ιόντα κι επομένως μπορούν να συγκριθούν με αναλυτικές μεθόδους που απαιτούν πιο περίπλοκη και ακριβή οργανολογία.
8. Τα EHI δεν επηρεάζονται από το χρώμα και τη θολότητα του δείγματος και μπορούν να λειτουργήσουν σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών του δείγματος (κρυσταλλικές μεμβράνες $0 - 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ και πλαστικοποιημένες μεμβράνες $0-50\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Τα βασικά μειονεκτήματα των ΕΗΙ έχουν να κάνουν με τα αναλυτικά χαρακτηριστικά συγκεκριμένων συστημάτων που προορίζονται για την μέτρηση ορισμένων ιόντων όπως τα χλωριούχα, τα φωσφορικά, τα θειώδη, τα νιτρικά και τα φθοριούχα. Η επιλεκτικότητα, το όριο ανίχνευσης, ο χρόνος ζωής, και η σταθερότητα είναι τα βασικά προβλήματα στον τομέα. Η ανάπτυξη ΕΗΙ με βελτιστοποιημένα χαρακτηριστικά για την μέτρηση των παραπάνω ιόντων είναι πολύ επιτακτική.

3. ΕΗΙ Υγρής Πολυμερικής Μembrάνης

Από τους ποτενσιομετρικούς αισθητήρες οι πλέον ευπροσάρμοστοι και πολύπλευροι είναι τα Επιλεκτικά Ηλεκτρόδια Ιόντων Υγρής Πολυμερικής Μembrάνης. Η πλαστικοποιημένη (υγρή) πολυμερική μεμβράνη είναι μία λιπόφιλη φάση μεγάλου ιξώδους, μη αναμίξιμη με το νερό, που διαχωρίζει το προς ανάλυση διάλυμα από το εσωτερικό αναφορικό ηλεκτρόδιο του ΕΗΙ. Η συνήθης σύσταση της μεμβράνης, που είναι περίπου 70:30 % πλαστικοποιητής:πολυμερές, δίνει ουσιαστικά μία απλή φάση ομογενούς μίγματος, Μία τέτοια μεμβράνη μοιάζει με υγρή φάση διότι ο συντελεστής διάχυσης για διαλυμένους ιονομεταφορείς μικρού μοριακού βάρους είναι της τάξης 10^{-7} - 10^{-8} cm²/s.¹⁷

Μέχρι σήμερα έχουν περιγραφεί ΕΗΙ υγρής πολυμερικής μεμβράνης για περισσότερους από 60 αναλύτες.¹⁸ Ήδη έχουν αναπτυχθεί ΕΗΙ υγρής πολυμερικής μεμβράνης για τη μέτρηση του pH, τα οποία έχουν εξαιρετική επιλεκτικότητα στο πρωτόνιο, μεγάλο εύρος απόκρισης¹⁸ και έχουν το πλεονέκτημα της ασφαλέστερης εφαρμογής στην βιομηχανία τροφίμων και στη in vivo ανάλυση λόγω του ότι είναι μεγαλύτερης μηχανικής αντοχής σε σχέση με το κλασσικό ηλεκτρόδιο υάλου του pH.

Επίσης έχουν αναφερθεί ΕΗΙ υγρής πολυμερικής μεμβράνης για αλκάλια, αλκαλικές γαίες, βαρέα μέταλλα, ανόργανα αλλά και οργανικά ανιόντα.¹⁸

3.1. Συστατικά της υγρής πολυμερικής μεμβράνης του ΕΗΙ

Η ανάπτυξη του αξιοσημείωτου αριθμού ΕΗΙ που αναφέρθηκε προηγουμένως οφείλεται στην υγρή πολυμερική μεμβράνη, τα συστατικά της οποίας περιγράφονται παρακάτω:

3.1.1. Το πολυμερές

Το πολυμερές παρέχει τις απαραίτητες φυσικές ιδιότητες στη μεμβράνη, όπως μηχανική σταθερότητα κι ελαστικότητα. Τα πολυμερή με μεγάλη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης T_g , όπως το υψηλού μοριακού βάρους PVC που είναι και το περισσότερο χρησιμοποιούμενο πολυμερές ($T_g \sim 80$ C), απαιτούν τη χρήση πλαστικοποιητή για την μείωση του T_g και την παρασκευή της μεμβράνης. Τα πολυμερή με χαμηλό T_g όπως το ελαστικό σιλικόνης,¹⁹ πολυουρεθάνες,²⁰ τα πολυσιλοξάνια²¹ κλπ μπορούν να χρησιμοποιηθούν χωρίς πλαστικοποιητή, αποφεύγοντας επομένως το μειονέκτημα της εκροής του από τη μεμβράνη αλλά επίσης χάνοντας τη δυνατότητα της τροποποίησης τη επιλεκτικότητας της μεμβράνης με την αλλαγή του πλαστικοποιητή.

Αρχικά το πολυμερές θεωρούνταν ένα αδρανές υπόστρωμα το οποίο παρείχε την απαραίτητη ελαστικότητα και σταθερότητα στη μεμβράνη. Σήμερα έχει αποδειχτεί ότι το PVC περιέχει ανιοντικές προσμίξεις²²⁻²⁴ οι οποίες μπορεί να είναι συγκέντρωσης $0.05 - 0.6 \text{ mmol kg}^{-1}$ ²⁴ και μπορούν να επηρεάσουν την ποτενσιομετρική απόκριση του EHI. Το είδος τους και η συγκέντρωσή τους διαφέρει ανάλογα με τον τρόπο παρασκευής του πολυμερούς. Οι μεμβράνες που περιέχουν την εμπορικά διαθέσιμη πολυουρεθάνη Tecoflex περιέχουν $0.044 \pm 0.006 \text{ mmol/kg}^-$ κατιοντικών προσμίξεων.²⁵

3.1.2. Ο πλαστικοποιητής:

Ο πλαστικοποιητής παρέχει ένα λιπόφιλο περιβάλλον στη φάση της μεμβράνης όπου διαλύονται τα ηλεκτροενεργά συστατικά της δηλαδή ο ιονομεταφορέας ή ο ιονανταλλάκτης,¹⁸ μειώνει την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης T_g σε θερμοκρασία μικρότερη από τη θερμοκρασία δωματίου²⁶ και αυξάνει την ελαστικότητα της μεμβράνης και τη μηχανική της σταθερότητα.¹⁸ Οι υγρές πολυμερικές μεμβράνες που χρησιμοποιούνται στους αισθητήρες βασίζονται σε ένα υπόστρωμα που αποτελείται συνήθως από 33% (w/w) PVC και 66% από τον πλαστικοποιητή.²⁷ Μεμβράνες με αυτή τη σύσταση έχουν βέλτιστες φυσικές ιδιότητες²⁸ και εξασφαλίζουν σχετικά μεγάλη κινητικότητα των συστατικών τους.

Ο πλαστικοποιητής πρέπει να είναι συμβατός με το πολυμερές, διαφορετικά διαφεύγει από τη μεμβράνη και δίνει μεμβράνη ασταθούς σύστασης. Η ελάττωση της

συγκέντρωσης του πλαστικοποιητή της μεμβράνης έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της αντίστασης της μεμβράνης και τη βαθμιαία επιδείνωση του χρόνου ζωής αυτής.

Ο πλαστικοποιητής πρέπει να είναι αρκετά λιπόφιλος και να μην κρυσταλλώνεται στη μεμβράνη. Επίσης, δεν πρέπει να αλληλεπιδρά με τον ιονομεταφορέα, ή να δρα σαν θέση συναρμογής και να ανταγωνίζεται τον ιονομεταφορέα.²⁹

Η επιλογή του εξαρτάται επίσης από την χρήση του EHI. Κατά τη διάρκεια μετρήσεων σε ορό ή αίμα, η εναπόθεση πρωτεϊνών στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου προκαλεί διολίσθηση σήματος. Το φαινόμενο αυτό είναι πιο έντονο με πολικές μεμβράνες. Άλλο μέλημα είναι το γεγονός ότι ακόμη και πιο λιπόφιλοι πλαστικοποιητές εκρέουν από τη μεμβράνη και μπορούν να προκαλέσουν φλεγμονές αν εφαρμοστούν σε ζωντανούς οργανισμούς. Αυτό αποφεύγεται με τη χρήση πλαστικοποιητών υψηλού μοριακού βάρους³⁰ ή με τον φωτοπολυμερισμό του μετά από την παρασκευή των μεμβρανών.³¹

3.1.3. Τα λιπόφιλα φορτισμένα πρόσθετα

Τα συνηθέστερα ιοντικά πρόσθετα που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή και τη μελέτη μεμβρανών EHI, είναι τα τετραάλκυλοαμμωνιακά άλατα $TDMA^+X^-$ ($X=Cl, NO_3$) και τα τετραφαινυλοβορικά άλατα M^+TPB^- ($M=Na, K$). Η συγκέντρωση των προσθέτων στη μεμβράνη εξαρτάται από το φορτίο του ιόντος και τη στοιχειομετρία του συμπλόκου που σχηματίζει με τον ιονομεταφορέα και συνήθως δεν ξεπερνάει τη συγκέντρωση του ιονομεταφορέα στη μεμβράνη.

Τα φορτισμένα πρόσθετα εισάγονται στη μεμβράνη διότι:

- Μειώνουν τις παρεμποδίσεις από λιπόφιλα αντισταθμιστικά ιόντα^{32, 33} (αποκλεισμός Donnan).
- Μειώνουν την αντίσταση της μεμβράνης³⁴ και το χρόνο απόκρισης του αισθητήρα.
- Τροποποιούν την επιλεκτικότητα.³⁵⁻³⁷
- Μειώνουν το ενεργειακό φράγμα για τη μεταφορά του ιόντος προς τη διεπιφάνεια της μεμβράνης και του διαλύματος.³⁸

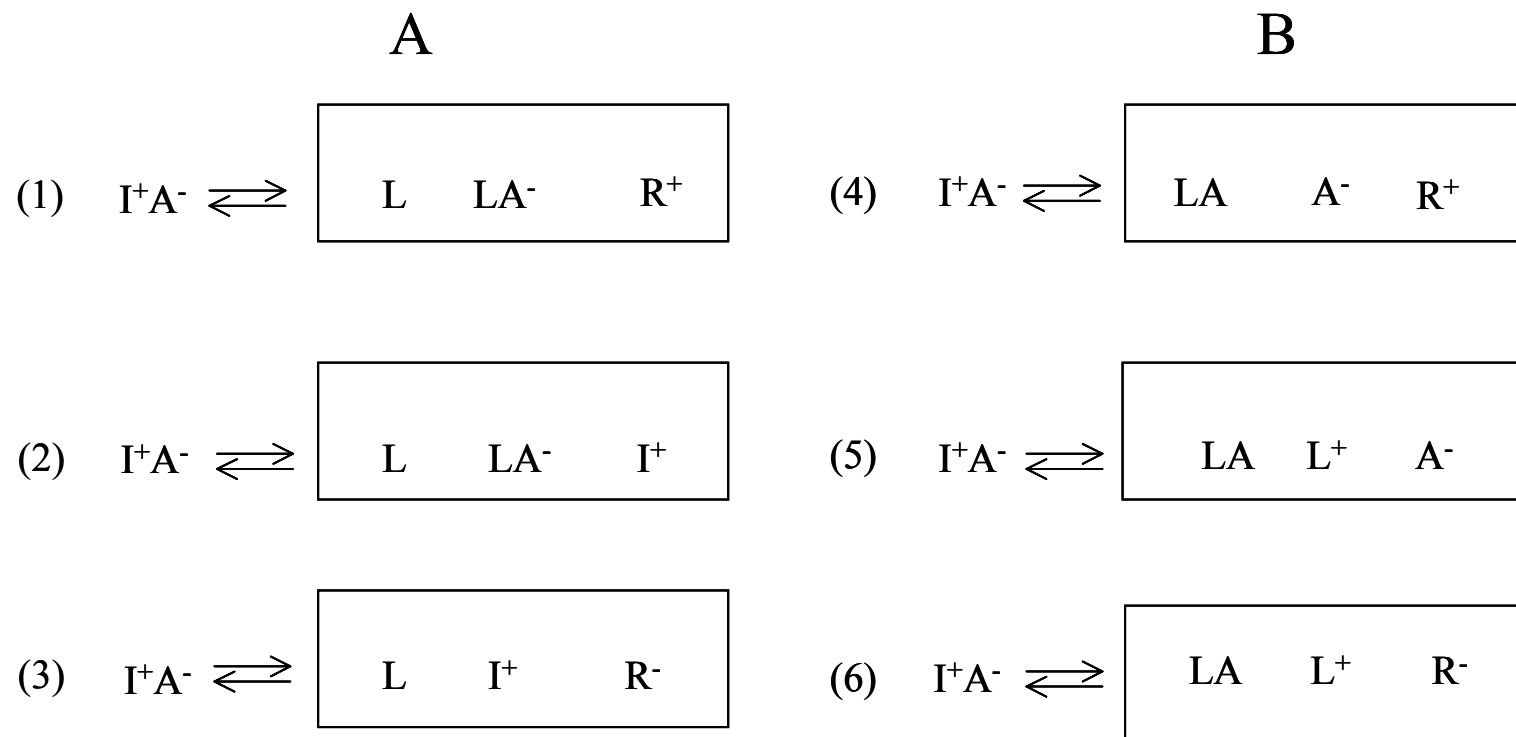
Ανάλογα με την επίδραση στην απόκριση του EHI που έχουν τα φορτισμένα πρόσθετα, μπορεί να βρεθεί ο μηχανισμός απόκρισης του ιονομεταφορέα:

- Η βελτιστοποίηση της επιλεκτικότητας ενός ιονομεταφορέα ανιόντων με τη χρήση θετικά φορτισμένων προσθέτων υποδεικνύει ότι ο ιονομεταφορέας είναι ουδέτερος.
- Αντίθετα, η βελτιστοποίηση της επιλεκτικότητας ενός ιονομεταφορέα ανιόντων με τη χρήση αρνητικά φορτισμένων προσθέτων είναι ενδεικτική ότι ο ιονομεταφορέας είναι θετικά φορτισμένος.

3.1.3.1 Μηχανισμοί λειτουργίας των ιονομεταφορέων ανιόντων σε πολυμερικές μεμβράνες EHI.

Στην Εικόνα 2 φαίνεται ο μηχανισμός της λειτουργίας των ουδέτερων και φορτισμένων ιονομεταφορέων ανιόντων με ή χωρίς φορτισμένα πρόσθετα στη μεμβράνη.³⁵ Οι περιπτώσεις 1 έως 3 αφορούν τους ουδέτερους ιονομεταφορείς ανιόντων ενώ οι περιπτώσεις 4 έως 6 τους θετικά φορτισμένους.

- Στην περίπτωση (1) τα λιπόφιλα κατιοντικά πρόσθετα αποτελούν τα αντισταθμιστικά ιόντα στη φάση της μεμβράνης, εμποδίζουν την ταυτόχρονη μεταφορά του αντισταθμιστικού ιόντος και δίνουν τη βέλτιστη επιλεκτικότητα στο πρωτεύον ιόν.
- Στην περίπτωση (2) η απουσία του φορτισμένου πρόσθετου έχει ως αποτέλεσμα την ταυτόχρονη μεταφορά του αντισταθμιστικού ιόντος στη μεμβράνη. Η απόκριση είναι μικρότερη από την θεωρητική.
- Στην περίπτωση (3) τα κατιόντα εισέρχονται στη μεμβράνη για να διατηρήσουν την ηλεκτροουδετερότητα στη μεμβράνη. Η απόκριση του EHI είναι κατιοντική.
- Στις περιπτώσεις (4), (5) και (6) ο θετικά φορτισμένος ιονομεταφορέας επάγει από μόνος του τον αποκλεισμό Donnan, ωστόσο έχει αποδειχτεί ότι η βέλτιστη επιλεκτικότητα επιτυγχάνεται στην περίπτωση (6), με τη χρήση αρνητικά φορτισμένων πρόσθετων.³⁹



Εικόνα 2: Απεικόνιση των μηχανισμών απόκρισης των ουδέτερων και φορτισμένων ιονομεταφορέων ανιόντων με ή χωρίς φορτισμένα πρόσθετα. Τα κουτιά αντιπροσωπεύουν την οργανική φάση. A^+ και I^- είναι τα ιόντα του δείγματος, L ο ιονομεταφορέας ανιόντων και R^+ , R^- τα λιπόφιλα φορτισμένα πρόσθετα.

3.1.4. Ο ιονομεταφορέας

Η επιλεκτικότητα των EHI υγρής πολυμερικής μεμβράνης καθορίζεται κυρίως από τον ιονομεταφορέα, ο οποίος είναι μια λιπόφιλη ένωση που εισάγεται στη μεμβράνη, και είναι υπεύθυνος για τη χημική αναγνώριση του ιόντος (Εικόνα 3) κι επομένως καθορίζει την επιλεκτικότητα του αισθητήρα και επιδρά στα αναλυτικά χαρακτηριστικά του EHI.

Έχουν γίνει πολλές προσπάθειες με σκοπό το σχεδιασμό και τη σύνθεση διάφορων ιονομεταφορέων, που εξασφαλίζουν μεγάλη επιλεκτικότητα στον αισθητήρα για διάφορα σημαντικά ιόντα.⁴⁰

Από τα τέλη της δεκαετίας του 1960 έχει αναπτυχθεί ένας μεγάλος αριθμός ιονομεταφορέων με πολύ καλές επιλεκτικότητες για συγκεκριμένα κατιόντα, οι οποίοι έχουν βρει εφαρμογή στους ποτενσιομετρικούς αισθητήρες για τη μέτρηση των ενεργοτήτων διάφορων κατιόντων σε ποικίλα δείγματα. Σήμερα, πολυμερικές μεμβράνες βασισμένες σε ιονομεταφορείς, με επιλεκτικότητες στα κατιόντα H_3O^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , είναι καθιερωμένες στην χημική ανάλυση.^{41, 42}

Η αλληλεπίδραση μεταξύ του ιονομεταφορέα και του ιόντος μπορεί να είναι:

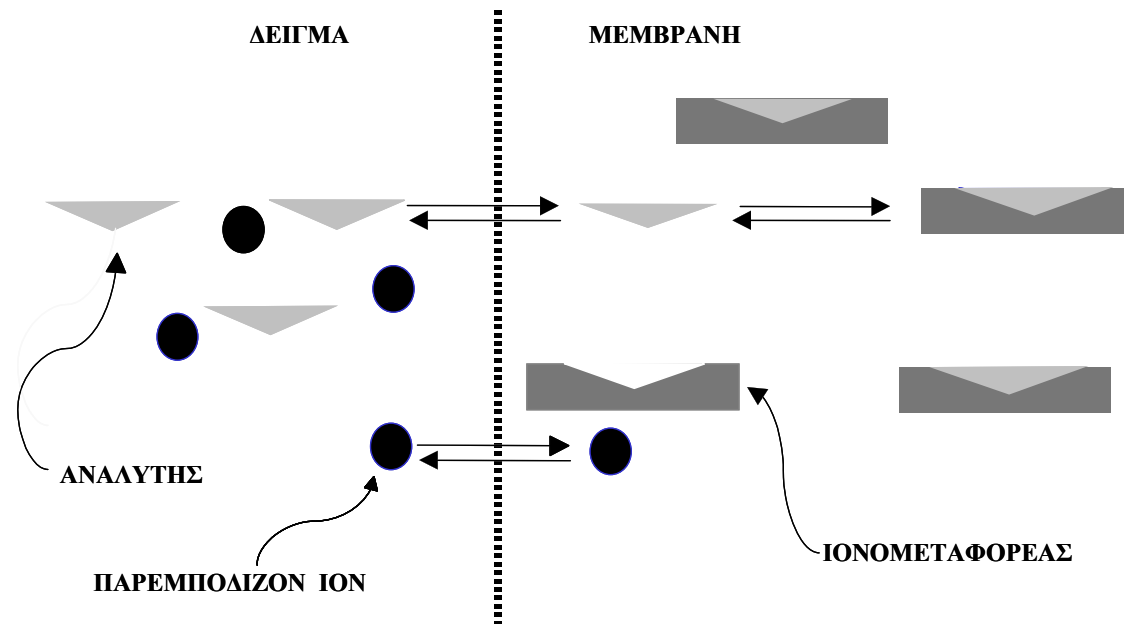
- Ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση Coulomb
- Δεσμών υδρογόνου
- Ανταλλαγής υποκαταστατών
- Ομοιοπολική δέσμευση
- Αλληλεπίδραση οξέων/βάσεων κατά Lewis
- Συνδυασμός δεσμών υδρογόνου και ομοιοπολικής δέσμευσης, ή δεσμών υδρογόνου και ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων.

Στην πρώτη περίπτωση, οι αισθητήρες βασίζονται σε ιονανταλλάκτες και αποκρίνονται προτιμότερα στα ιόντα που υδατώνονται λιγότερο ισχυρά στο δείγμα. Στην περίπτωση των ανιόντων η σειρά της επιλεκτικότητας ακολουθεί τη σειρά επιλεκτικότητας του Hofmeister⁴³ (οργανικά ιόντα > ClO_4^- > SCN^- ≈ I^- > Sal^- > NO_3^- > Br^- > NO_2^- ≈ Cl^- > HCO_3^- > $H_2PO_4^-$ ≈ F^- ≈ SO_4^{2-}). Η σειρά αυτή δείχνει ότι οι αισθητήρες ιόντων που βασίζονται σε ιονανταλλάκτες μπορούν να χρησιμοποιηθούν επιτυχώς για τον προσδιορισμό των πιο λιπόφιλων ιόντων. Οι περισσότεροι από τους εμπορικά

διαθέσιμους αισθητήρες ανιόντων βασίζονται κυρίως σε ιονανταλλάκτες, οι οποίοι αλληλεπιδρούν με το προς ανάλυση ανιόν μέσω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων. Στις επόμενες περιπτώσεις, λόγω της επιλεκτικής αλληλεπίδρασης του ιονομεταφορέα με το προς ανάλυση ιόν, η σειρά επιλεκτικότητας αποκλίνει από τη σειρά του Hofmeister. Στην περίπτωση αυτή ο αισθητήρας μπορεί να αποκρίνεται επιλεκτικά σε υδρόφιλα ιόντα παρουσία λιπόφιλων παρεμποδίζοντων ιόντων.

Επιλεκτικοί θεωρούνται οι ιονομεταφορείς οι οποίοι αλληλεπιδρούν μόνο με το προς ανάλυση ιόν. Δυστυχώς, για την πλειοψηφία των αναλυτών δεν υφίστανται τέτοιοι ιονομεταφορείς. Ο σχεδιασμός και η σύνθεση των ιονομεταφορέων δεν είναι εύκολη υπόθεση και θέτει όρια στην επιλεκτικότητα των EHI.

Συνήθως ο σχεδιασμός του ιονομεταφορέα γίνεται με βάση τις παρακάτω θεωρήσεις:⁴⁴⁻⁴⁶ Προϋπόθεση για να ισχύει η εξίσωση του Nernst είναι η κινητική της ισορροπίας ιονανταλλαγής ανάμεσα στην υδατική και την οργανική φάση, και ο σχηματισμός του συμπλόκου ιονομεταφορέα ιόντος να είναι γρήγορες διαδικασίες σε σχέση με τη διαδικασία της διάχυσης μέσα στη μεμβράνη. Αυτό σημαίνει ότι είναι σημαντικό να υπάρχει αρκετά ισχυρή αλληλεπίδραση του ιονομεταφορέα με το πρωτεύον ιόν σε σχέση με το δευτερεύον ιόν η οποία ωστόσο πρέπει να είναι γρήγορη και αντιστρεπτή. Παραδείγματος χάριν, τα κρυπτάνια που σχηματίζουν πολύ σταθερά σύμπλοκα με ορισμένα κατιόντα δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ιονομεταφορείς. Αντίθετα, οι αιθέρες στέμματος που σχηματίζουν ασθενέστερα σύμπλοκα είναι εξαιρετικοί ιονομεταφορείς κατιόντων για EHI. Το εύρος των σταθερών σύμπλεξης στη φάση της μεμβράνης μπορεί να κυμαίνεται από 10^4 έως 10^9 mol⁻¹ kg (για στοιχειομετρία του συμπλόκου 1:1).⁴⁷



Εικόνα 3: Χημική αναγνώριση και σύμπλεξη του ιονομεταφορέα με το προς ανάλυση ιόν.

Για την εξάλειψη των παρεμποδίσεων από άλλα ιόντα ο σχεδιασμός βασίζεται στη γεωμετρία του ιονομεταφορέα και τον στερικό αποκλεισμό του παρεμποδίζοντος ιόντος από το κέντρο σύμπλεξης του ιονομεταφορέα.

Ο ιονομεταφορέας δεν πρέπει να είναι πολύ εύκαμπτος για να μην μπορεί εύκολα να αλλάζει σχήμα για να δεσμεύει το παρεμποδίζον ιόν. Μεγάλη ακαμψία ωστόσο είναι ανεπιθύμητη, γιατί μπορεί να οδηγήσει σε αργή σύμπλεξη και αποδέσμευση του ιόντος, κάτι που δεν είναι επιθυμητό στις ποτενσιομετρικές μετρήσεις.

Ο ιονομεταφορέας πρέπει να είναι λιπόφιλος για να συγκρατείται στη φάση της μεμβράνης. Διαφορετικά η απώλεια του ιονομεταφορέα προκαλεί επιδείνωση της επιλεκτικότητας και βαθμιαία καταστροφή του EHI.⁴⁸ Η συγκράτηση του ιονομεταφορέα στη φάση της μεμβράνης επιτυγχάνεται συνήθως με την πρόσδεση λιπόφιλων ομάδων στον ιονομεταφορέα, όπως μεγάλες αλκυλομάδες. Η ομοιοπολική δέσμευση του ιονομεταφορέα στο πολυμερικό υποστρώμα της μεμβράνης είναι μία άλλη προσέγγιση που έχει αποπειραθεί και έχει δώσει EHI με βελτιωμένο χρόνο ζωής.^{21, 49, 50} Ενδεχομένως όμως να προκληθεί αύξηση στο χρόνο απόκρισης του αισθητήρα.⁵¹

3.2. Αρχές λειτουργίας των EHI υγρής πολυμερικής μεμβράνης

Το EHI αποτελεί το ενδεικτικό ηλεκτρόδιο στο ποτενσιομετρικό στοιχείο που φαίνεται στην Εικόνα 4. Με τα EHI μετράται η ενεργότητα ενός ιόντος στο προς ανάλυση διάλυμα, παρουσία παρεμποδίζοντων ιόντων. Για τη λειτουργία των EHI έχουν προταθεί διάφορα μοντέλα.^{18, 52, 53} Το δυναμικό διεπιφάνειας φάσεων είναι το συνηθέστερα χρησιμοποιούμενο μοντέλο που εξηγεί το μηχανισμό απόκρισης των EHI. Αρκετά παραδείγματα από την πρόσφατη βιβλιογραφία δείχνουν ότι το μοντέλο αυτό συμφωνεί και παράλληλα εξηγεί πολλά πειραματικά δεδομένα.⁵⁴⁻⁵⁸

Η ηλεκτρεργετική δύναμη (EMF) κατά μήκος του στοιχείου είναι το άθροισμα επιμέρους συνεισφορών δυναμικών.

$$EMF = E_1 + E_2 + E_3 + E_F + E_M + E_4 + E_5 \quad (1)$$

EMF: η ηλεκτρεργετική δύναμη του στοιχείου.

E_1, E_2, E_3 : επιμέρους δυναμικά του εξωτερικού αναφορικού ηλεκτροδίου ανεξάρτητα του διαλύματος του ηλεκτρολύτη.

E_F : δυναμικό της γέφυρας άλατος που εξαρτάται από το διάλυμα του ηλεκτρολύτη.

E_M : το δυναμικό της μεμβράνης που εξαρτάται από το διάλυμα του ηλεκτρολύτη.

E_4, E_5 : επιμέρους δυναμικά του εσωτερικού αναφορικού, ανεξάρτητα του διαλύματος του ηλεκτρολύτη.

Τα δυναμικά που είναι ανεξάρτητα από το δείγμα συνοψίζονται με το

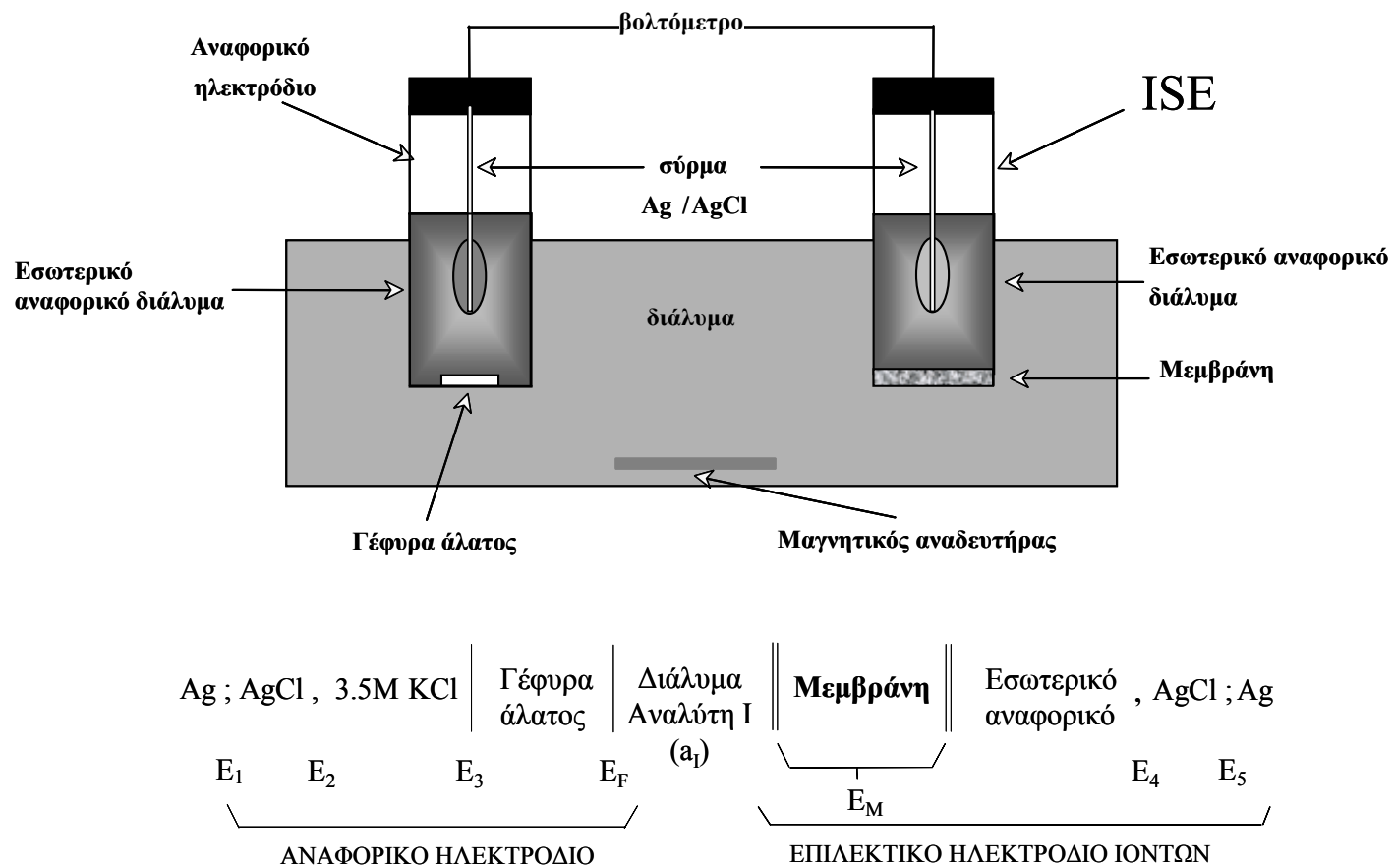
$E_{σταθ}$

και το μετρούμενο δυναμικό δίνεται από τη σχέση:

$$EMF = E_{σταθ} + E_F + E_M \quad (2)$$

Το δυναμικό της γέφυρας άλατος E_F μπορεί να είναι σταθερό και πολύ μικρό με κατάλληλη επιλογή του ηλεκτρολύτη της γέφυρας άλατος. Έτσι, η ηλεκτρεργετική δύναμη του στοιχείου EMF είναι συνάρτηση του δυναμικού της μεμβράνης E_M

$$E_M = E_{σταθ} + E_{PB} \quad (3)$$



Εικόνα 4: Ποτενσιομετρικό στοιχείο και τα αναπτυσσόμενα δυναμικά στις διεπιφάνειες των ηλεκτροδίων.

Εφόσον η μεμβράνη παρεμβάλλεται ανάμεσα στο δείγμα και στο εσωτερικό αναφορικό διάλυμα, το δυναμικό της μεμβράνης E_M αποτελείται από τη συνεισφορά τριών δυναμικών, δηλαδή, των δυναμικών στις δύο διεπιφάνειες και του δυναμικού διάχυσης μέσα στη μεμβράνη.⁵⁹⁻⁶¹ Το δυναμικό στη διεπιφάνεια της μεμβράνης και του εσωτερικού αναφορικού είναι ουσιαστικά ανεξάρτητο από το δείγμα. Το δυναμικό διάχυσης οφείλεται σε διαβαθμίσεις στη συγκέντρωση των ιοντικών ειδών στη μεμβράνη λόγω της διαφοράς της κινητικότητάς τους και είναι μηδέν όταν τα ιόντα είναι ομοιόμορφα κατανεμημένα στη μεμβράνη. Το δυναμικό διάχυσης έχει αποδειχτεί ότι είναι ουσιαστικά αμελητέο στις περισσότερες περιπτώσεις.⁶²⁻⁶⁴ Το δυναμικό της μεμβράνης επομένως είναι:

$$E_{PB} = \frac{RT}{zF} \ln k_i \frac{a_{i(aq)}}{a_{i(org)}} \quad (4)$$

Όπου

E_{PB} : το δυναμικό στη διεπιφάνεια της μεμβράνης που έρχεται σε επαφή με το δείγμα.

k_i : συντελεστής κατανομής που περιγράφει την κατανομή του ιόντος I ανάμεσα στην φάση του δείγματος και την φάση της μεμβράνης.

Υπό την προϋπόθεση ότι η ενεργότητα του ιόντος στη μεμβράνη $a_{i(org)}$ είναι σταθερή, η παραπάνω εξίσωση οδηγεί στην γνωστή εξίσωση του Nernst:

$$E_M = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_i(aq) \quad (5)$$

Αν η ενεργότητα του ιόντος I a_{iorg} μεταβάλλεται με τη μεταβολή της ενεργότητας του ιόντος I στο δείγμα, τότε η απόκριση του EHI αποκλίνει από την θεωρητική.

Παρουσία παρεμποδίζοντος ιόντος στο διάλυμα, το δυναμικό δίνεται από την εξίσωση των Nikolskii και Eisenman:

$$E_M = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln(a_i + K_{ij}^{pot} a_j^{\frac{z_i}{z_j}}) \quad (6)$$

όπου

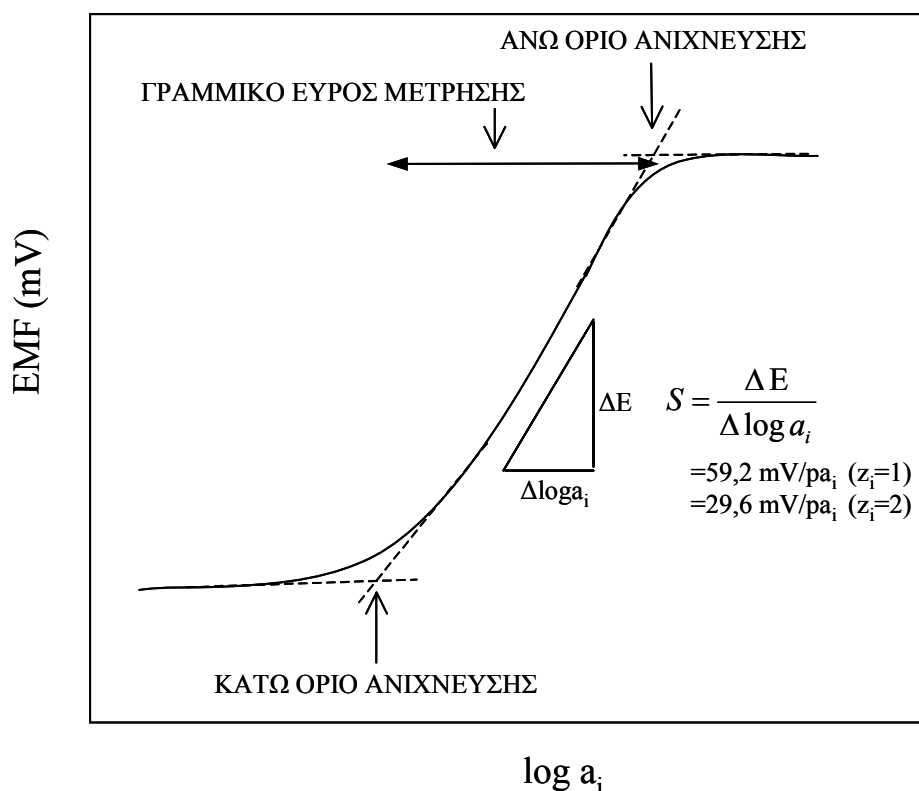
a_i : η ενεργότητα του πρωτεύοντος ιόντος,
 z_i : το φορτίο του πρωτεύοντος ιόντος,
 a_j : η ενεργότητα του παρεμποδίζοντος ιόντος,
 z_j : το φορτίο του παρεμποδίζοντος ιόντος,
 και $K_{i,j}^{pot}$: ο ποτενσιομετρικός συντελεστής επιλεκτικότητας (παράγραφος

3.3.5).

3.3. Αναλυτικά χαρακτηριστικά των EHI

3.3.1. Καμπύλη βαθμονόμησης

Η καμπύλη βαθμονόμησης είναι η γραφική παράσταση του δυναμικού του EHI σε συνάρτηση με το λογάριθμο της ενεργότητας (συγκέντρωσης¹) του προς ανάλυση ιόντος (Εικόνα 5). Από την καμπύλη βαθμονόμησης εξάγονται επιμέρους λειτουργικά χαρακτηριστικά του EHI όπως η κλίση, το όριο ανίχνευσης και το εύρος μέτρησης.



Εικόνα 5: Τυπική καμπύλη βαθμονόμησης EHI.

¹ Τα ISEs αποκρίνονται σε μεταβολές της ενεργότητας και όχι της συγκέντρωσης του προς ανάλυση ιόντος. Σε αραιά διαλύματα του αναλύτη, ή σε διαλύματα με μικρή ιονική ισχύ η τιμή της ενεργότητας του ιόντος τείνει προς την τιμή της συγκέντρωσής του.

3.3.2. Κλίση

Η κλίση είναι το μέτρο της ευαισθησίας του ΕΗΙ στην περιοχή όπου η απόκριση του ΕΗΙ είναι γραμμική συνάρτηση της ενεργότητας του αναλύτη. Η θεωρητική τιμή της κλίσης που προβλέπεται από την εξίσωση του Nernst (**εξίσωση 5**) είναι $59,16 \text{ mV}/z_A$ ανά μονάδα μεταβολής του p_{aA} στους $298,15 \text{ K}$. Αποκλίσεις από τη θεωρητική τιμή παρατηρούνται συχνά στη βιβλιογραφία.⁶⁵⁻⁶⁷

Ο σχηματισμός ζευγών ιόντων μπορεί να επηρεάσει την κλίση της ποτενσιομετρικής απόκρισης. Ο σχηματισμός ζευγών ιόντων μεταξύ συμπλεγμένων ιόντων και λιπόφιλων αντισταθμιστικών ιόντων είναι αμελητέος σε πολικές μεμβράνες αλλά είναι σημαντικός σε μη πολικές μεμβράνες.⁶⁸ Αν για παράδειγμα δισθενή κατιόντα M^{+2} σχηματίζουν ζεύγη με μονοσθενή ανιόντα X^- έτσι ώστε να σχηματίζεται το μονοσθενές ιόν MX^+ στη μεμβράνη⁶⁹ τότε λαμβάνεται απόκριση με κλίση χαρακτηριστική αυτής των μονοσθενών ιόντων.⁷⁰

Διάφορες μελέτες έχουν δώσει εξήγηση του φαινομένου της απόκλισης από τη θεωρητική συμπεριφορά για ορισμένες περιπτώσεις μεμβρανών με τη βοήθεια του μοντέλου του δυναμικού διεπιφάνειας φάσεων.^{63, 66, 67, 71}

3.3.3. Όριο ανίχνευσης

Κάθε επιλεκτικό ηλεκτρόδιο ιόντων έχει κάτω και άνω όριο ανίχνευσης, εκεί που η απόκριση αρχίζει να αποκλίνει από την θεωρητική (απόκριση κατά Nernst). Γενικά, τα όρια ανίχνευσης βρίσκονται στις περιοχές της ενεργότητας όπου το ηλεκτρόδιο αρχίζει να χάνει την ευαισθησία του προς το πρωτεύον ιόν. Σύμφωνα με τις προτάσεις της IUPAC το όριο ανίχνευσης ορίζεται από τα σημεία τομής της προέκτασης των ευθύγραμμων τμημάτων της καμπύλης βαθμονόμησης⁷² (Εικόνα 5).

Η πιο πιθανή εξήγηση για την απώλεια της απόκρισης κατά Nernst σε χαμηλές ενεργότητες του πρωτεύοντος ιόντος είναι η απελευθέρωση μικρής ποσότητας του ιόντος από τη μεμβράνη προς το διάλυμα. Τότε, η ενεργότητα του ιόντος στη διεπιφάνεια της μεμβράνης με το διάλυμα είναι υψηλότερη από αυτήν στο κυρίως διάλυμα, με αποτέλεσμα το ηλεκτρόδιο να χάνει την ευαισθησία του στις μεταβολές της ενεργότητας του ιόντος.⁷³

Άλλος πιθανός παράγοντας είναι η παρεμπόδιση από ιόντα στο διάλυμα, τα οποία συναγωνίζονται με το πρωτεύον ιόν για τις θέσεις συναρμογής με τον ιονομεταφορέα.^{12, 13} Το όριο ανίχνευσης ενός EHI εξαρτάται επίσης από τις πειραματικές συνθήκες (πχ ρυθμός ανάδευσης, σύσταση του μετρούμενου διαλύματος).^{74, 75}

Το κάτω όριο ανίχνευσης των EHI κυμαίνεται γύρω στο 10^{-6} M αλλά μπορεί να μειωθεί κατά μερικές τάξεις μεγέθους.^{11, 74, 75}

Το άνω όριο ανίχνευσης είναι αποτέλεσμα της συνεκχύλισης του πρωτεύοντος ιόντος και του αντισταθμιστικού ιόντος από το δείγμα στη μεμβράνη, γεγονός που οδηγεί στο φαινόμενο «ανεπάρκεια του αποκλεισμού Donnan».³²

3.3.4. Εύρος απόκρισης

Το εύρος απόκρισης ορίζεται ως ο λόγος των ενεργοτήτων που αντιστοιχούν στο άνω και κάτω όριο ανίχνευσης και ουσιαστικά αντιστοιχεί στο εύρος των ενεργοτήτων του αναλύτη για τις οποίες το ηλεκτρόδιο αποκρίνεται κατά Nernst (Εικόνα 5).

3.3.5. Επιλεκτικότητα

Η επιλεκτικότητα είναι ίσως το πιο σημαντικό χαρακτηριστικό του αισθητήρα διότι καθορίζει το κατά πόσο μπορεί να γίνει αξιόπιστη μέτρηση του αναλύτη στο δείγμα. Ο ποτενσιομετρικός συντελεστής επιλεκτικότητας K_{ij}^{pot} είναι μέτρο της ικανότητας ενός επιλεκτικού ηλεκτροδίου ιόντων να αποκρίνεται επιλεκτικά σε ένα ιόν παρουσία παρεμποδίζοντων ιόντων. Ο ποτενσιομετρικός συντελεστής επιλεκτικότητας γενικά είναι μικρός όταν το ηλεκτρόδιο είναι επιλεκτικό στο πρωτεύον ιόν και υπολογίζεται ανάλογα με την πειραματική διαδικασία που ακολουθείται.

Ο πλέον συνήθης τρόπος μέτρησης της επιλεκτικότητας των EHI είναι η μέθοδος των ξεχωριστών διαλυμάτων (Separate Solutions Method),⁷⁶ κατά την οποία γίνεται διαδοχική εμφύσηση του EHI σε διάλυμα που περιέχει το ιόν I ενεργότητας a_i και ακολούθως σε διάλυμα που περιέχει το ιόν J ενεργότητας $a_j=a_i$. Οι διαφορές στα δυναμικά που λαμβάνονται μεταξύ των δύο διαδοχικών εμφύσεων

χρησιμοποιούνται για την εξαγωγή των ποτενσιομετρικών συντελεστών επιλεκτικότητας με βάση την εξίσωση 7:

$$\log K_{IJ}^{pot} = \frac{z_I F [E_J - E_I]}{2.303 RT} + \left(1 - \frac{z_I}{z_J}\right) \log a_I \quad (7)$$

Προϋπόθεση για την χρήση αυτής της μεθόδου για τον προσδιορισμό ποτενσιομετρικών συντελεστών επιλεκτικότητας είναι η απόκριση κατά Nernst του EHI τόσο στο πρωτεύον όσο και στο παρεμποδίζον ιόν. Αυτή η προϋπόθεση παραβιάζεται συχνά, με αποτέλεσμα οι συντελεστές επιλεκτικότητας που αναφέρονται στη βιβλιογραφία πολλές φορές να μην είναι πραγματικοί και επομένως μη συγκρίσιμοι. Παρόλα αυτά, η μέθοδος χρησιμοποιείται συχνά σαν μέθοδος αναφοράς για τη διάγνωση της συμπεριφοράς του EHI. Εναλλακτικά, είναι καλύτερο να δίνονται καμπύλες βαθμονόμησης για όλα τα ιόντα.^{77,78}

Η επιλεκτικότητα των EHI που βασίζονται σε ιονομεταφορείς επηρεάζεται σημαντικά από τον πλαστικοποιητή.^{29, 79} Έχει βρεθεί πχ ότι με πολικούς πλαστικοποιητές ευνοείται η επιλεκτικότητα των δισθενών ιόντων έναντι των μονοσθενών.⁸⁰

3.3.6. Χρόνος απόκρισης

Ο χρόνος απόκρισης σύμφωνα με παλαιότερες υποδείξεις της IUPAC, είναι το χρονικό διάστημα από τη στιγμή που το EHI εμβαπτίζεται στο διάλυμα, μέχρι τη στιγμή που το δυναμικό του στοιχείου γίνεται ίσο με το 90 % της τελικής (σταθερής) του τιμής.⁸¹

Πιο πρόσφατα, ο ορισμός αυτός έχει επεκταθεί και συμπεριλαμβάνει συστήματα που πάσχουν από διολίσθηση σήματος. Σε αυτή την περίπτωση, ο χρόνος απόκρισης είναι η χρονική στιγμή είναι αυτή κατά την οποία η μεταβολή του δυναμικού με το χρόνο $\left(\frac{\Delta E}{\Delta t}\right)$ παίρνει οριακή τιμή.⁸²

Ο χρόνος απόκρισης είναι ο παράγοντας που ουσιαστικά καθορίζει, όσον αφορά τη χρήση του EHI, το μέγιστο αριθμό δειγμάτων που μπορούν να μετρηθούν σε συγκεκριμένο χρονικό διάστημα. Ο χρόνος απόκρισης αυξάνει όταν μετριέται ένα

αραιό δείγμα, έπειτα από ένα πυκνό και είναι πιο μικρός στην αντίθετη περίπτωση. Μη πολικές φάσεις, όπως επίσης η εισαγωγή των κατάλληλα φορτισμένων πρόσθετων περιορίζουν τη συνεκχύλιση των αντισταθμιστικών ιόντων στη μεμβράνη και επισπεύδουν την απόκριση. Μικρό πάχος της μεμβράνης, καλή ανάδευση του δείγματος, μικρή συγκέντρωση του ιονομεταφορέα στη μεμβράνη και όχι μεγάλη σταθερά σύμπλεξης του ιονομεταφορέα με το ιόν, είναι μερικές παράμετροι που επιδρούν θετικά στο χρόνο απόκρισης του EHI.⁴⁸

3.3.7. Χρόνος ζωής του EHI

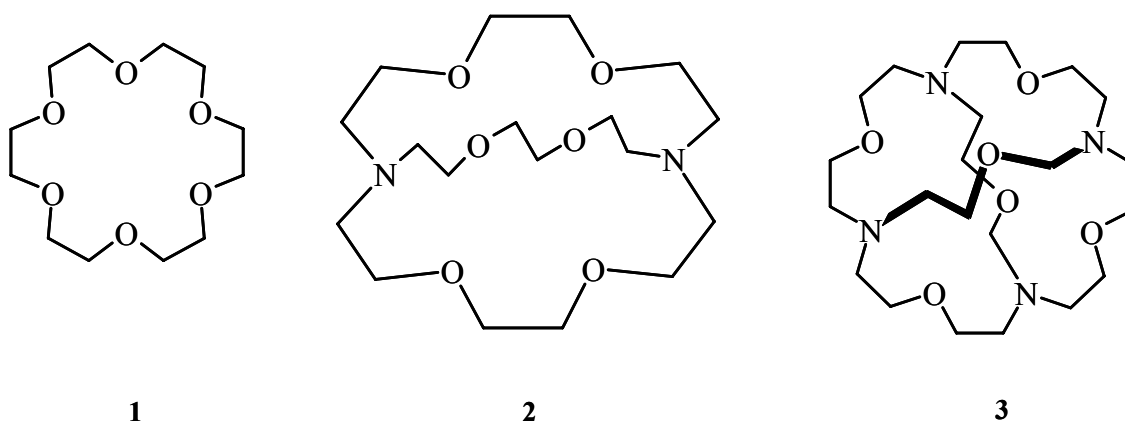
Ο χρόνος ζωής του EHI εξαρτάται κυρίως από τη μεμβράνη. Ο χρόνος ζωής της μεμβράνης είναι το χρονικό διάστημα κατά το οποίο η μεμβράνη λειτουργεί ικανοποιητικά για μία συγκεκριμένη χρήση. Ο χρόνος ζωής δεν καθορίζεται μονάχα από φυσικές και χημικές παραμέτρους αλλά και από τα εκάστοτε όρια (πχ απαιτούμενη ακρίβεια) που απαιτεί η χρήση του EHI.

Ο χρόνος ζωής της μεμβράνης επηρεάζεται από παράγοντες που προκαλούν μεταβολή στην αρχική σύσταση της μεμβράνης, όπως η διαφυγή του ιονομεταφορέα ή του πλαστικοποιητή από τη μεμβράνη.^{51, 83}

4. Χημική αναγνώριση ιόντων και ΕΗΙ

4.1. Ιστορική αναδρομή

Η χημική αναγνώριση των ιόντων έχει τις ρίζες της στα τέλη της δεκαετίας του 60, όταν οι Pedersen και Lehn άρχισαν να συνθέτουν μακροκυκλικούς πολυαιθέρες και μακροετεροδικυκλικές ενώσεις (Εικόνα 6) κι έδειξαν ότι αυτές συμπλοκοποιούν επιλεκτικά κάποια ιόντα αλκαλίων και αλκαλικών γαιών.⁸⁴⁻⁸⁶



Εικόνα 6: Το κατιόν του μετάλλου αλληλεπιδρά με τα αιθερικά οξυγόνα του αιθέρα στέμματος 1 ή του κρυπτανίου 2. Το τετραεδρικό κατιόν του αμμωνίου φιλοξενείται στην κοιλότητα της μακροτρικυκλικής ένωσης 3 και σχηματίζει τέσσερις δεσμούς υδρογόνου $^+N-H\cdots N$ με τα τέσσερα άτομα του αζώτου.

Την δεκαετία του 1970, η χημεία συναρμογής των μεταλλικών κατιόντων της πρώτης και δεύτερης ομάδας, καθώς και του κατιόντος του αμμωνίου προσέλκυσε εξαιρετικό ενδιαφέρον. Έκτοτε η χημική αναγνώριση των κατιόντων αναπτύχθηκε σε πολύ μεγάλο βαθμό και αποτελεί σήμερα ένα πολύ καλά ανεπτυγμένο πεδίο της υπερμοριακής χημείας.^{87, 88}

Η χημική αναγνώριση των ανιόντων δεν εξελίχθηκε εξίσου για δύο κυρίως λόγους: Πρώτον, διότι η ανάγκη για τη σύνθεση υποδοχέων ανιόντων αναγνωρίστηκε πολύ αργότερα, παρά το γεγονός ότι τα ανιόντα παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο σε πολλές βιολογικές και χημικές διεργασίες: Τα ανιόντα είναι πανταχού παρόντα σε βιολογικά συστήματα, (το DNA είναι πολυανιόν και η πλειοψηφία των ενζυμικών υποστρωμάτων και συμπαραγόντων είναι ανιόντα) παίζουν σημαντικό ρόλο στην

ιατρική και την κατάλυση, ορισμένα αποτελούν περιβαλλοντικούς ρύπους, (πχ εκτεταμένη χρήση λιπασμάτων που φέρουν φωσφορικά)⁸⁹ προκαλούν καρκινογένεση (πχ μεταβολίτες των νιτρικών).⁹⁰

Δεύτερον, διότι ο σχεδιασμός τέτοιων υποδοχέων αποδείχτηκε πολύ πιο δυσχερής σε σχέση με τους υποδοχείς των κατιόντων^{91, 92} για τους ακόλουθους λόγους:

1. Τα ανιόντα είναι μεγαλύτερα από τα ισοηλεκτρονικά κατιόντα^{92, 93} όπως φαίνεται στον πίνακα 1 και επομένως έχουν μικρότερο λόγο ακτίνας φορτίου. Αυτό σημαίνει ότι οι ηλεκτροστατικές επιδράσεις είναι λιγότερο αποτελεσματικές από ότι θα ήταν για το μικρότερο κατιόν.

Πίνακας 1: Σύγκριση των ακτίνων r ισοηλεκτρονικών κατιόντων και ανιόντων.

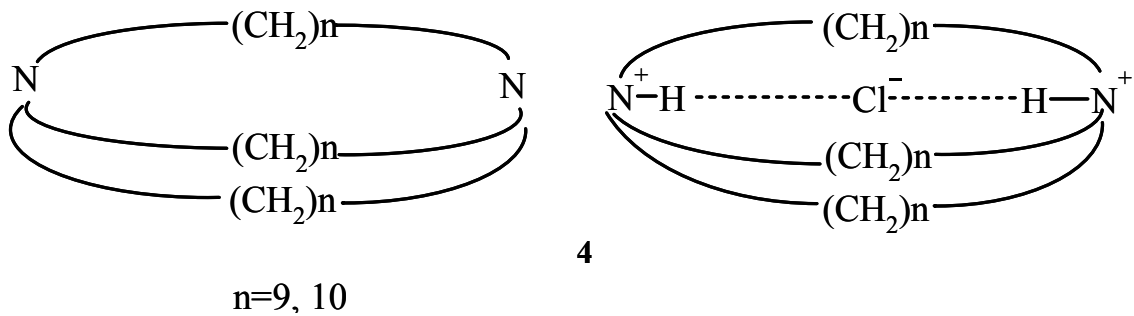
Κατιόν	r (pm)	Ανιόν	r (pm)
Na ⁺	102	F ⁻	133
K ⁺	138	Cl ⁻	181
Rb ⁺	149	Br ⁻	196
Cs ⁺	170	I ⁻	220

2. Τα ανιόντα μπορεί να είναι ευαίσθητα στις μεταβολές του pH, δηλαδή πρωτονιώνονται σε χαμηλό pH κι έτσι χάνουν το αρνητικό τους φορτίο. Άρα οι υποδοχείς τους θα πρέπει να λειτουργούν σε συγκεκριμένα όρια του pH.

3. Τα ανιόντα έχουν μεγάλο εύρος γεωμετριών (ιόντα αλογόνων σφαιρικά, θειοκυανιούχα, υδροξυλιόντα γραμμικά, ανθρακικά και νιτρικά επίπεδα τριγωνικά, φωσφορικά και θειικά τετραεδρικά) κι επομένως είναι δυσκολότερος ο σχεδιασμός των υποδοχέων.

4. Τα ανιόντα ενυδατώνονται πιο εύκολα από τα κατιόντα του ίδιου μεγέθους και η επιδιалύτωσή τους από τους οργανικούς διαλύτες ευνοείται λιγότερο. Ένας δυνητικός υποδοχέας ανιόντων πρέπει να μπορεί να συναγωνιστεί αποτελεσματικά το περιβάλλον του διαλύτη στον οποίο λαμβάνει χώρα η χημική αναγνώριση.

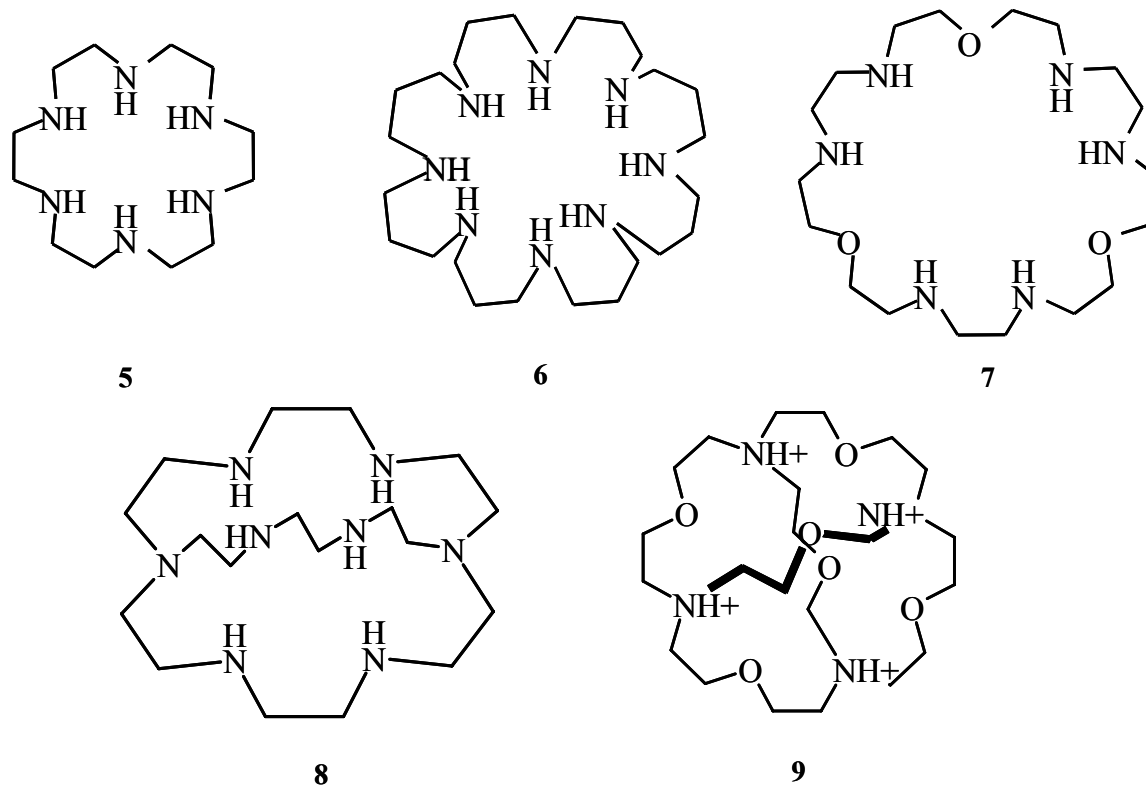
Το 1968 αναφέρθηκε ο πρώτος υποδοχέας ανιόντων από τους Park και Simmons⁹⁴ (Εικόνα 7) όπου ιόντα αλογόνου δεσμεύονται ανάμεσα στα δύο πρωτονιωμένα άτομα του αζώτου.



Εικόνα 7: Ο δικυκλικός ιονομεταφορέας 4 υποδέχεται το ανιόν του χλωρίου στην κοιλότητα και το συγκρατεί με ηλεκτροστατικές επιδράσεις σε συνδυασμό με δεσμούς υδρογόνου.

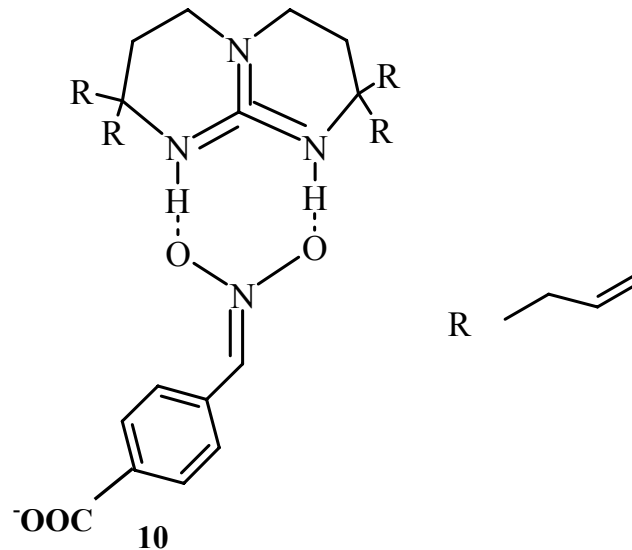
Από τα τέλη της δεκαετίας του εξήντα μέχρι σήμερα έχουν αναπτυχθεί διάφοροι υποδοχείς ανιόντων. Η προσέγγιση για το σχεδιασμό υποδοχέων ανιόντων ήταν παρόμοια με αυτή των κατιόντων. Χρησιμοποιήθηκαν μόρια που ομοιάζουν με αυτά των κρυπτανίων και που αντί για αιθερικά οξυγόνα περιέχουν δευτεροταγείς αμίνες. Κάτω από ελεγχόμενο pH οι αμινομάδες πρωτονιώνονται και αλληλεπιδρούν με τα ανιόντα.

Πρωτονιωμένες πολυαζωενώσεις έχουν χρησιμοποιηθεί σε μεγάλο βαθμό ως υποδοχείς ανιόντων λόγω της ικανότητας σχηματισμού δεσμών υδρογόνου.⁹⁵ Μία σειρά από αυτές τις ενώσεις και το είδος των ανιόντων που δεσμεύουν φαίνεται στην Εικόνα 8.



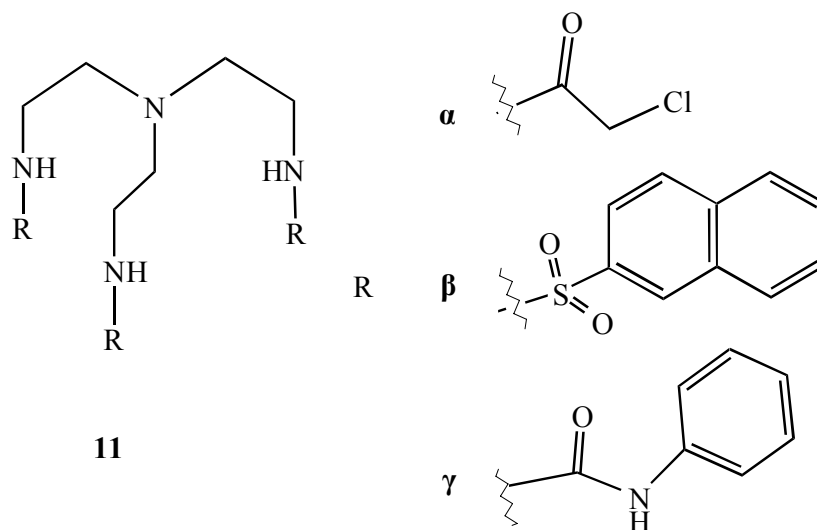
Εικόνα 8: Οι ενώσεις 5, 6 και 7 δεσμεύουν διανιόντα, όπως τα θειικά, τα οξαλικά, μαλονικά, AMP etc) τριανιόντα, όπως τα κιτρικά, εξακυανιούχο κοβάλτιο ($\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ ADP) καθώς και τετρανιόντα, όπως εξακυανιούχος σίδηρος $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ και ATP. Η ένωση 8 δεσμεύει επιλεκτικά το φοροριούχο ανιόν.⁹⁶ Η μακροτρικυκλική ένωση 9 δεσμεύει με εξαιρετική επιλεκτικότητα τα χλωριούχα ανιόντα.⁹⁷

Το γουανιδίνιο παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον λόγω της ικανότητας να σχηματίζει δεσμούς υδρογόνου με ανιόντα, όπου το αρνητικό φορτίο είναι απεντοπισμένο πάνω από διάφορα άτομα, πχ καρβοξυλικά, φωσφορικά. Η ένωση 10 (Εικόνα 9) δεσμεύει σύμφωνα με μελέτες NMR το p-νιτροβενζοϊκό ανιόν ή και τα φωσφορικά.⁹⁸



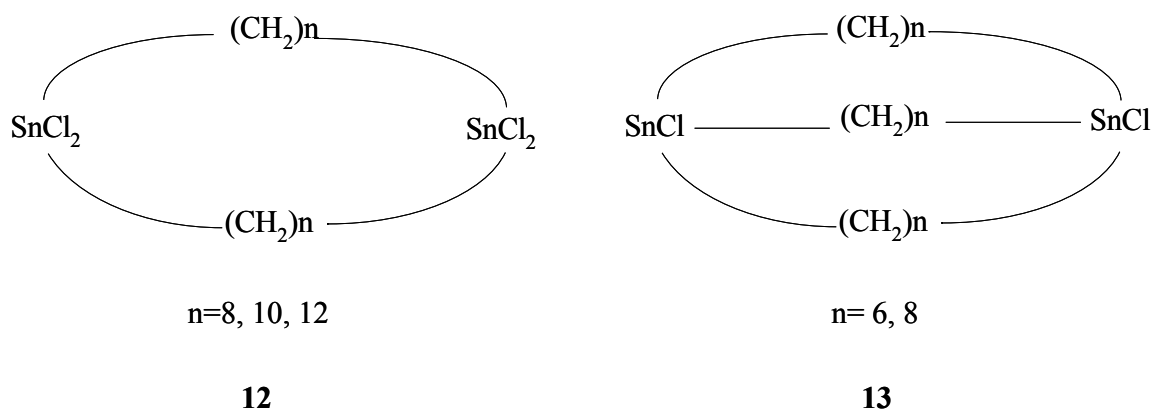
Εικόνα 9: Δέσμευση του p-νιτροβενζοϊκού ανιόντος από ένωση του γουανιδίνιου.

Υποδοχείς με τρισδιάστατες διατάξεις ομάδων που κάνουν δεσμούς υδρογόνου όπως αμιδική ομάδα, σουλφοναμίδες και θειουρίες δεσμεύουν οξοανιόντα όπως H_2PO_4^- (**11 a, b**)⁹⁹ PO_4^{3-} (**11 c**)¹⁰⁰ (Εικόνα 10).



Εικόνα 10: Υποδοχείς που δεσμεύουν ανιόντα μέσω δεσμών υδρογόνου.

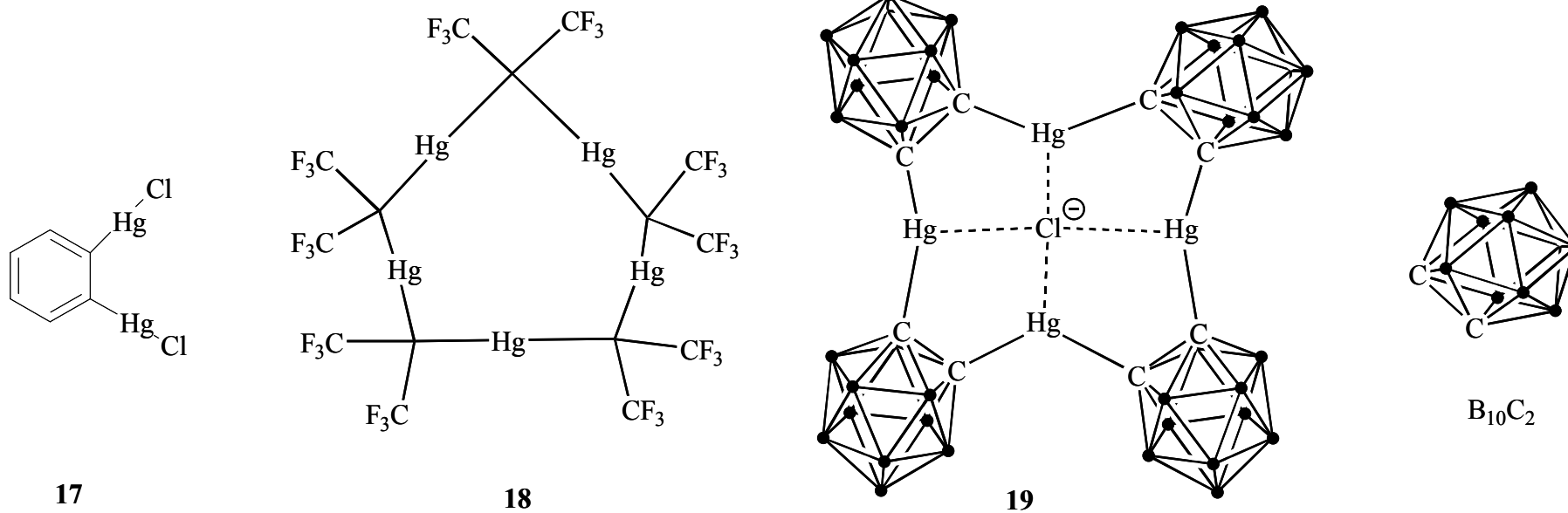
Μεταλλικά κέντρα που είναι οξέα κατά Lewis έχουν την ικανότητα να δεσμεύουν ανιόντα με αλληλεπικάλυψη τροχιακών. Αυτό το γεγονός οδήγησε στην σύνθεση πολλών καινούριων υποδοχέων ανιόντων οι οποίοι περιέχουν άτομα όπως βόριο, υδράργυρος, πυρίτιο, γερμάνιο και κασσίτερο. Ο σχεδιασμός των ανιόντων που βασίζονται σε οξέα κατά Lewis αναπτύχθηκε με γρήγορους ρυθμούς. Οι μακροκυκλικές ενώσεις του κασσίτερου όπως η **12** ήταν οι πρώτες ενώσεις που αναφέρθηκαν ότι δεσμεύουν το χλωριούχο ανιόν σε διάλυμα ακετονιτρίλιου. Η σύνθεση της μακροδικοκυκλικής ένωσης **13** που μοιάζει με κρυπτάνιο το οποίο περιέχει κασσίτερο είχε ως αποτέλεσμα σημαντική βελτίωση της επιλεκτικότητας σε σχέση με την **12** (Εικόνα 11).¹⁰¹⁻¹⁰⁶



Εικόνα 11: Οι πρώτοι οργανομεταλλικοί υποδοχείς ανιόντων.

Όταν η απόσταση των δύο κασσίτερων είναι έξι μεθυλένια επιτυγχάνεται η επιλεκτική δέσμευση φθοριούχου ιόντος το οποίο έρχεται σε επαφή και με τους δύο κασσίτερους. Απόσταση οκτώ μεθυλενίων παρέχει την βέλτιστη επιλεκτικότητα για τα χλωριούχα ιόντα, ενώ η δέσμευση των βρωμιούχων απαιτεί πιο ευρύχωρη κοιλότητα (δέκα μεθυλένια).

Στους πλέον χρήσιμους υποδοχείς με υδράργυρο ανήκουν τα καρβοράνια του υδραργύρου που σύνθεσαν οι Hawthorn et al.¹¹⁴ Στην ένωση **19** το χλωριούχο ανιόν δεσμεύεται με τους τέσσερις υδραργύρους σε μία διάταξη σχεδόν επίπεδη τετραγωνική.¹¹⁵



Εικόνα 13: Οργανομεταλλικές ενώσεις του υδραργύρου ως υποδοχείς ανιόντων.

4.2. Χημική αναγνώριση ανιόντων και εφαρμογή στα EHI

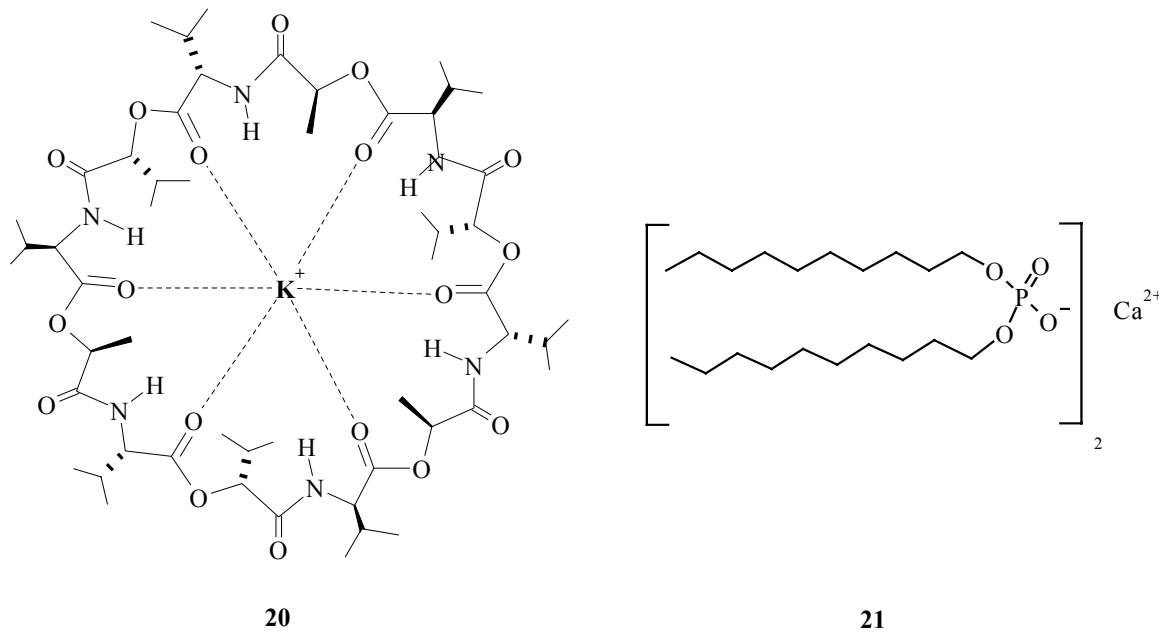
Μία από τις πολύ σημαντικές εφαρμογές της χημικής αναγνώρισης σήμερα είναι η ανάπτυξη EHI. Αξιόλογες προσπάθειες έχουν γίνει τα τελευταία 20 χρόνια για το σχεδιασμό ιονομεταφορέων, οι οποίοι έχουν την ικανότητα να αναγνωρίζουν και να δεσμεύουν επιλεκτικά και αντιστρεπτά τα ανιόντα και οι οποίοι χρησιμοποιούνται με κύριο στόχο την ανάπτυξη της τεχνολογίας των EHI υγρής πολυμερικής μεμβράνης.

4.2.1. Χημική αναγνώριση και ανάπτυξη EHI κατιόντων

Οι εξέλιξη της χημικής αναγνώρισης που αφορά την ανάπτυξη αισθητήρων κατιόντων ξεκίνησε το 1964 με τους Moore και Pressman¹¹⁶ οι οποίοι ανακάλυψαν ότι μερικά αντιβιοτικά επάγουν τη μεταφορά ιόντων στα μιτοχόνδρια. Το 1966 οι Simon και Stefanac^{117, 118} έδειξαν ότι αυτό το φαινόμενο οφείλεται στον επιλεκτικό σχηματισμό συμπλόκων μεταξύ αυτών των αντιβιοτικών και μερικών κατιόντων των αλκαλίων. Το 1968 οι Simon et al ανέφεραν ένα εξαιρετικό ιονομεταφορέα ιόντων καλίου, τη βαλινομυκίνη (**20**) η οποία είναι κυκλικό πολυπεπτίδιο, με υδρόφοβο εξωτερικό. Στο εσωτερικό του μορίου που είναι πολικό χωράει ακριβώς ένα κατιόν καλίου (Εικόνα 14). Η αλληλεπίδραση του κατιόντος με τη βαλινομυκίνη είναι αλληλεπίδραση οξέως βάσεως. Εκείνη τη χρονική περίοδο οι Shatkay, Ross και οι συνεργάτες^{119,120} πρωτοπαρουσίασαν τις υγρές πολυμερικές μεμβράνες. Τότε ουσιαστικά ξεκίνησε η συστηματική έρευνα ιονομεταφορέων κατιόντων με σκοπό την εφαρμογή τους για την ανάπτυξη EHI κατιόντων των αλκαλίων και των αλκαλικών γαιών.

Οι ιονομεταφορείς που χρησιμοποιήθηκαν ήταν μη μακροκυκλικοί καταρρίπτοντας την αρχική υπόθεση ότι οι ιονομεταφορείς έπρεπε να είναι μακροκυκλικοί. Εξαιτίας της περιορισμένης λιποφιλίας και επιλεκτικότητας τους οι αιθέρες στέμματος που ήταν μέχρι τότε γνωστοί, δεν ήταν κατάλληλοι για την ανάπτυξη επιλεκτικών ηλεκτροδίων κατιόντων.^{84, 121} Τα κρυπτάνια, αν και επιλεκτικά, επίσης παρουσίαζαν μειονεκτήματα λόγω μικρής λιποφιλίας και αργής σύμπλεξης με το κατιόν, γεγονός που παρεμπόδιζε την εφαρμογή τους για την ανάπτυξη επιλεκτικών ηλεκτροδίων κατιόντων.^{85, 86}

Το πρώτο ΕΗΙ ασβεστίου που βασίζονταν σε οργανοφωσφορικό οξύ (**21**) (Εικόνα 14) ήταν από τις πιο αξιόλογες ανακαλύψεις της εποχής.¹²⁰ Έκτοτε αναπτύχθηκαν μία σειρά από ΕΗΙ για κατιόντα των αλκαλίων και αλκαλικών γαιών.⁴¹



Εικόνα 14: Η δέσμευση του ιόντος του καλίου από τη βαλινομυκίνη και του ασβεστίου από οργανοφωσφορικό οξύ.³

4.2.2. Χημική αναγνώριση και ανάπτυξη ΕΗΙ ανιόντων

Η έρευνα που αφορούσε την εύρεση ιονομεταφορέων ανιόντων δεν σημείωσε αντίστοιχη πρόοδο. Το 1987 συντέθηκαν στο Εργαστήριο της Οργανικής Χημείας του Ομοσπονδιακού Πολυτεχνείου της Ζυρίχης, ενώσεις με γουανιδίνιο και εισήχθηκαν σε υγρές πολυμερικές μεμβράνες χωρίς να επιτευχθεί η αναμενόμενη επιλεκτικότητα στο φωσφορικό ανιόν.¹²²

Τα πρωτονιωμένα κρυπτάνια δοκιμάστηκαν επίσης ως ιονομεταφορείς ανιόντων σε υγρές πολυμερικές μεμβράνες, τα οποία λόγω της περιορισμένης λιποφιλίας και διαλυτότητας στη μεμβράνη αλλά και της μεγάλης σταθεράς σχηματισμού δεν έδωσαν κανένα αποτέλεσμα.

Οι πλέον ευρέως χρησιμοποιούμενες μεμβράνες που βρήκαν εφαρμογή στα ΕΗΙ ήταν αυτές που περιείχαν κλασσικούς ανιονανταλλάκτες, οι οποίοι είναι

συνήθως λιπόφιλα τεταρτοταγή άλατα του αμμωνίου και λειτουργούν ως κέντρα ιονανταλλαγής στη μεμβράνη. Αυτοί οι ιονομεταφορείς χρησιμοποιήθηκαν ως επί το πλείστον για τον προσδιορισμό των χλωριούχων ιόντων. Ανεξάρτητα από τη σύσταση της μεμβράνης οι ιονανταλλάκτες δίνουν περίπου την ίδια σειρά επιλεκτικότητας με προτίμηση στα λιπόφιλα, έναντι των υδρόφιλων ανιόντων.

Αν και πολλά EHI που βασίζονται σε ιονανταλλάκτες για τον προσδιορισμό των λιπόφιλων ανιόντων είναι γνωστά περίπου τρεις δεκαετίες, η πλειοψηφία των EHI που βασίστηκαν σε επιλεκτικούς ιονομεταφορείς ανιόντων παρουσιάστηκαν στα μέσα της δεκαετίας του 1980 και τη δεκαετία του '90. Για την χημική αναγνώριση των ανιόντων και την εφαρμογή της για την ανάπτυξη EHI ανιόντων χρησιμοποιήθηκαν διάφορες προσεγγίσεις:

Οι Meyerhoff et al¹²³ χρησιμοποίησαν παράγωγο της τριφθοροακετοφαινόνης (**22**) ως ιονομεταφορέα των ανθρακικών ανιόντων σε EHI υγρής πολυμερικής μεμβράνης (Εικόνα 15). Η δέσμευση με το ανιόν είναι ομοιοπολική με στοιχειομετρία 2:1

Παράγωγο του χολικού οξέος (**23**)¹²⁴ χρησιμοποιήθηκε ως ιονομεταφορέας ανθρακικών ιόντων. Ο ιονομεταφορέας αυτός συνδυάζει την παρουσία δύο ομάδων τριφθοροακετοφαινόνης οι οποίες έχουν τη μορφή «τσιμπίδας» και αλληλεπιδρούν με το ανθρακικό ανιόν μέσω δεσμών υδρογόνου και ομοιοπολικής δέσμευσης, εξασφαλίζοντας πολύ καλή επιλεκτικότητα σε αυτό το ανιόν.

Πολλοί ιονομεταφορείς που μπορούν να δεσμεύουν ανιόντα μέσω δεσμών υδρογόνου έχουν μελετηθεί για την ανάπτυξη EHI ανιόντων.^{115, 125, 126} Παράγωγο της διθειουρίας (**24**) αποδείχθηκε πολύ καλός ιονομεταφορέας θειικών.¹²⁵

Ο ιονομεταφορέας **25**¹²⁷ συνδυάζει τη δυνατότητα πολλαπλών δεσμών υδρογόνου με την κατάλληλη γεωμετρία (μορφή τριπόδου) και παρέχει αξιοσημείωτη επιλεκτικότητα στο υδρόφιλο θειικό ανιόν.

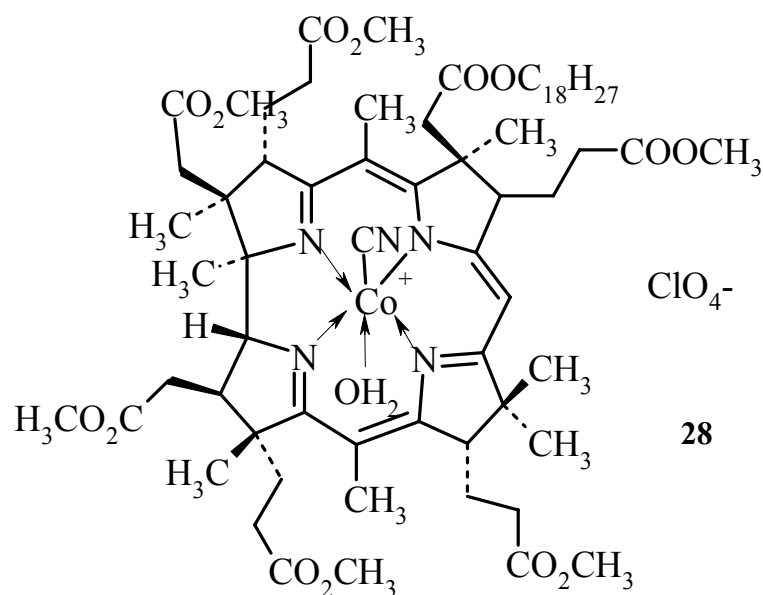
Ενώσεις που βασίζονται σε γουανιδίνιο χρησιμοποιήθηκαν ως ιονομεταφορείς του θειικού (**26**) και όξινου φωσφορικού ανιόντος (**27**) σε EHI υγρής πολυμερικής μεμβράνης. Η επιλεκτικότητα αυτών των μορίων οφείλεται στην κατάλληλη γεωμετρία τους και στην αλληλεπίδραση με το ανιόν που είναι συνδυασμός δεσμών υδρογόνου και ηλεκτροστατικής έλξης.¹²⁸

Μία άλλη εξίσου σημαντική προσέγγιση για την ανάπτυξη ΕΗΙ ανιόντων και η οποία αναπτύσσεται παρακάτω, αφορά τη χρήση οργανομεταλλικών ενώσεων ως ιονομεταφορέων.

4.3. Οργανομεταλλικές ενώσεις ως ιονομεταφορείς ανιόντων σε EHI

4.3.1. Πορφυρίνες, παράγωγα της βιταμίνης B12

Η πρωτοποριακή δουλειά των Sinou et. al. στην οποία εξετάστηκε η συμπεριφορά διαφόρων λιπόφιλων παραγώγων της βιταμίνης B₁₂ (**28**) (Εικόνα 16) ως ιονομεταφορείς, οδήγησε στην ανάπτυξη του πρώτου επιλεκτικού ηλεκτροδίου νιτρωδών.^{39, 129, 130}



Εικόνα 16: Παράγωγο της βιταμίνης B12 ως ιονομεταφορέας νιτρωδών.

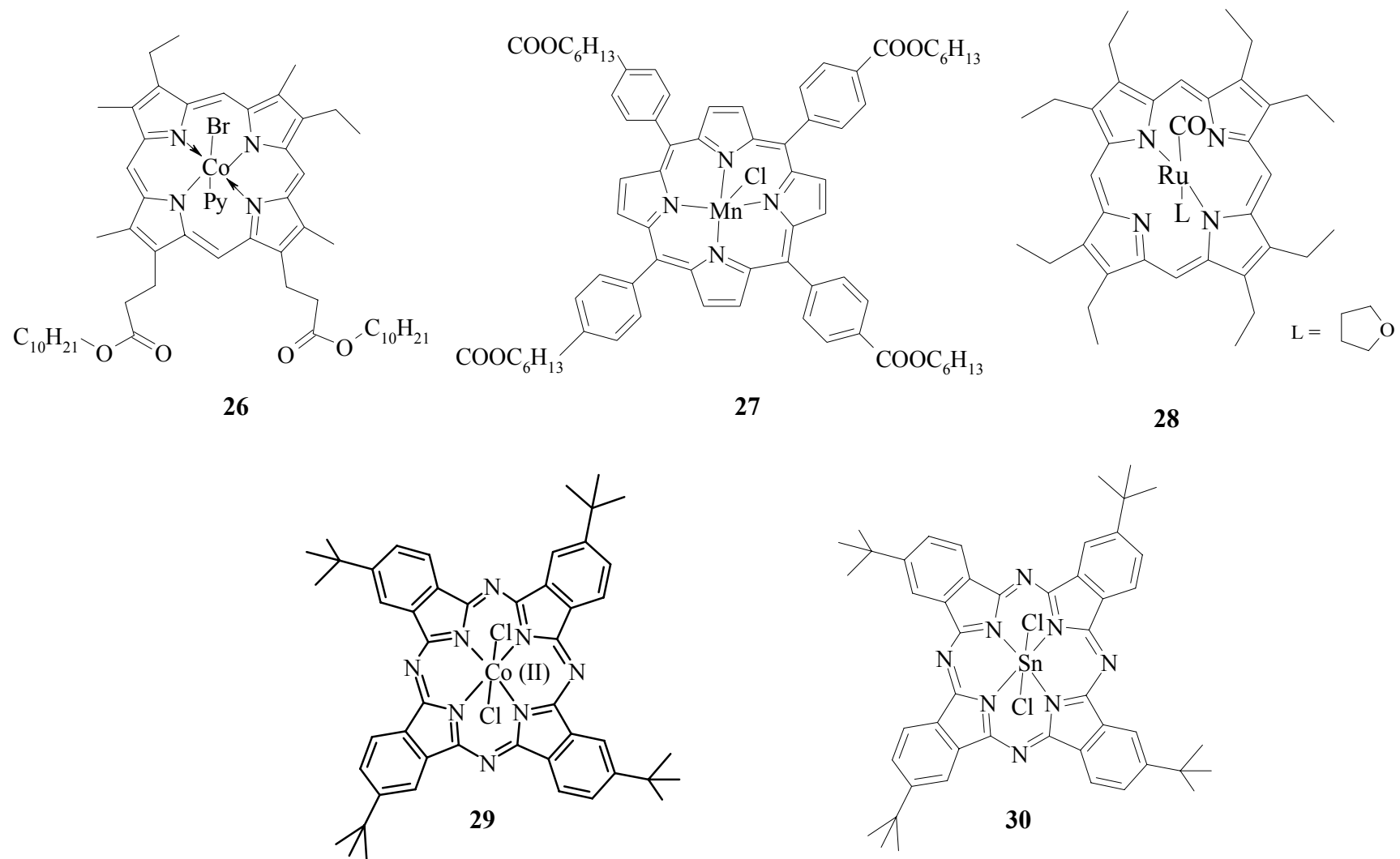
Οι μεταλλοπορφυρίνες, οι οποίες είναι κατά ένα άτομο άνθρακα μεγαλύτερες, αλλά δομικά ανάλογες με τον δακτύλιο της βιταμίνης B₁₂, έδειξαν πολύ καλές ιδιότητες ως ιονομεταφορείς ανιόντων σε πολυμερικές μεμβράνες EHI λόγω της επιλεκτικής αξονικής συναρμογής ορισμένων ανιόντων με το μεταλλικό άτομο της πορφυρίνης. EHI που βασίζονται σε πορφυρίνες του κοβαλτίου **Co (III)** (**26**),¹³¹⁻¹³⁴ του μαγγανίου **Mn (III)** (**27**),^{131, 135, 136} του ρουθηνίου **Ru (II)** (**28**),¹³² του κασσίτερου **Sn (IV)**,^{137, 138} του ίνδιου **In (III)**, του γάλιου **Ga (III)** και του ζιρκόνιου **Zr (IV)**, όπως επίσης και φθαλοκυανίνες του κοβαλτίου **Co (II)** (**29**) και του κασσίτερου **Sn (IV)** (**30**)^{35, 137-139} έδωσαν αναλυτικά ικανοποιητικές επιλεκτικότητες σε διάφορα ανιόντα (Εικόνα 17).

4.3.2. Άλλες οργανομεταλλικές ενώσεις

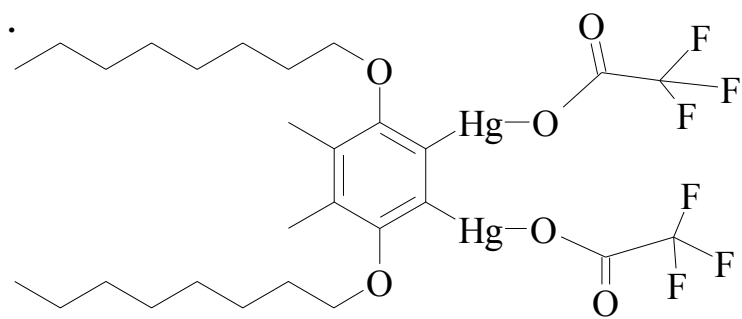
Οργανομεταλλικές ενώσεις του υδραργύρου (**31**) έχουν μελετηθεί σε ΕΗΙ υγρής πολυμερικής μεμβράνης με επιλεκτικότητα στα χλωριούχα ιόντα^{140, 141} (Εικόνα 18).

Σύμπλοκα του νικελίου Ni(II) με φαινανθρολίνη (**32**) (tris(1,10-phenanthroline)nickel(II)) έχουν χρησιμοποιηθεί επιτυχώς σε ΕΗΙ νιτρικών.^{142, 143} Σύμπλοκα του παλλαδίου Pd(II) (**33**)¹⁴⁴ έδωσαν επιλεκτικότητα στα νιτρικά, του ουρανίου (UO₂) (**34**) στα φωσφορικά,¹⁴⁵⁻¹⁴⁷ και του ψευδαργύρου Zn(II) (**35**) στα θειικά ιόντα¹⁴⁸ (Εικόνα 18).

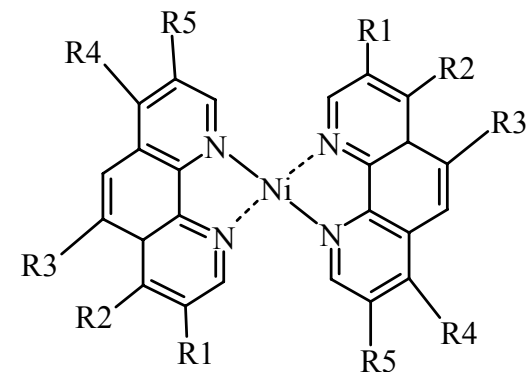
Οι οργανοκασσιτερικές ενώσεις είναι μία κατηγορία ενώσεων που έχουν διερευνηθεί ως προς την καταλληλότητά τους να δρουν ως ιονομεταφορείς ανιόντων σε ΕΗΙ και θα παρουσιαστούν αναλυτικά στη συνέχεια.



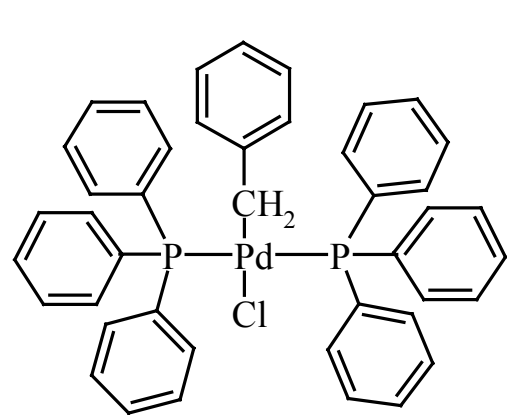
Εικόνα 17: Μεταλλοπορφρίνες και φθαλοκυανίνες ως ιονομεταφορείς ανιόντων σε EHI.



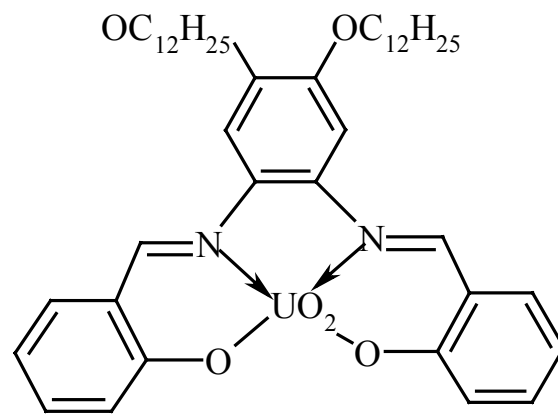
31



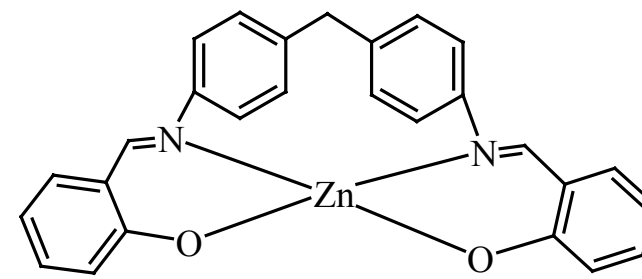
32



33



34



35

Εικόνα 18: Οργανομεταλλικές ενώσεις ως ιονομεταφορείς ανιόντων σε EHI.

5. Οργανοκασσιτερικές ενώσεις ως ιονομεταφορείς ανιόντων σε EHI

Εξαιτίας της ηλεκτρονιακής δομής του ($4s^2p^6d^{10} 5s^2p^2$) ο κασσίτερος έχει οξειδωτικές καταστάσεις +II και +IV. Στις οργανοκασσιτερικές ενώσεις υπερισχύει η οξειδωτική κατάσταση +IV. Σε αναλογία με το άτομο του άνθρακα, ο κασσίτερος σχηματίζει ομοιοπολικές ενώσεις με υβριδισμό sp^3 με δομή τετραεδρική.

Ωστόσο, το άτομο του κασσίτερου έχει σχετικά μεγάλη ατομική ακτίνα και μπορεί να φιλοξενήσει περισσότερους από τέσσερις ογκώδεις υποκαταστάτες. Επίσης, το άτομο του κασσίτερου έχει άδεια d τροχιακά, τα οποία βρίσκονται στη διάθεση υποκαταστατών δοτών ηλεκτρονίων. Τέλος, όταν το άτομο του κασσίτερου είναι συνδεδεμένο με τουλάχιστον ένα ηλεκτρονιελκτικό υποκαταστάτη, ο κασσίτερος καθίσταται πιο ηλεκτρονιόφιλος και διευκολύνει την προσβολή από ένα πυρηνόφιλο. Αυτοί οι παράγοντες είναι οι κύριοι λόγοι για τους οποίους διοργανοκασσιτερικές και τριοργανοκασσιτερικές ενώσεις μπορούν να αυξάνουν τον αριθμό συναρμογής τους από τέσσερα σε πέντε και έξι, και ενίοτε σε επτά, με δομές τριγωνικής διπυραμίδας, οκταέδρου και πενταγωνικής διπυραμίδας αντίστοιχα.

Την ιδιότητα του κασσίτερου να αυξάνει τον αριθμό συναρμογής του και να αλληλεπιδρά με ανιόντα είχαν ήδη αναγνωρίσει οι Frant και Ross,¹⁴⁹ οι οποίοι το 1968 ανακοίνωσαν ευρεσιτεχνία για επιλεκτικά ηλεκτρόδια ιόντων που βασίζονταν σε οργανομεταλλικές ενώσεις ανάμεσα στις οποίες βρίσκονταν και οργανοκασσιτερικές. Η πρακτική εφαρμογή των EHI ήταν ωστόσο περιορισμένη, λόγω της όχι πολύ καλά βελτιστοποιημένης σύστασης της μεμβράνης, και της ως εκ τούτου μέτριας επιλεκτικότητας του EHI.

Σημαντική συμβολή στην εξήγηση της ιδιότητας των οργανοκασσιτερικών ενώσεων να δρουν ως ιονομεταφορείς ανιόντων ήταν η δημοσίευση των εργασιών των Selwyn¹⁵⁰ και Motais¹⁵¹ οι οποίοι διερεύνησαν τη μεταφορά των ανιόντων διαμέσου βιολογικών μεμβρανών μέσω της επιλεκτικής δέσμευσης τριοργανοκασσιτερικών ενώσεων του τύπου R_3SnX (Εικόνα 19). Λίγο αργότερα οι ενώσεις αυτές μελετήθηκαν ως προς την ικανότητά τους να δεσμεύουν και να μεταφέρουν ανιόντα διαμέσου πλαστικοποιημένων μεμβρανών και να λειτουργούν ως ιονομεταφορείς ανιόντων σε υγρές πολυμερικές μεμβράνες επιλεκτικών ηλεκτροδίων ιόντων^{152, 48} με επιλεκτικότητα διαφορετική από αυτή που ορίζει η σειρά του

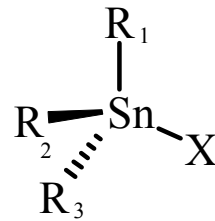
Hofmeister. Εκτός από τις μονοδοντικές μελετήθηκαν διδοντικές ή και πολυδοντικές οργανοκασσιτερικές ενώσεις ως προς την ικανότητά τους να δρουν ως ιονομεταφορείς ανιόντων σε EHI υγρής πολυμερικής μεμβράνης.

Ανάμεσα στις μονοδοντικές συμπεριλαμβάνονται τριάλκυλοενώσεις του τύπου R_3SnX , $R_1R_2R_3SnX$ ή $RR_2'SnX$ ^{150, 152-160} (όπου X ηλεκτροαρνητικός υποκαταστάτης και R οργανικός υποκαταστάτης) Οι ενώσεις αυτού του τύπου έχουν δώσει επιλεκτικότητα στα χλωριούχα ιόντα πολύ διαφορετική από αυτή που υπαγορεύει η σειρά του Hofmeister.

Επίσης έχουν μελετηθεί μονοκασσιτερικές ενώσεις με πορφυρίνη^{137,35} (37) και σαλοφαίνιο¹⁶¹ (38), οι οποίες έδωσαν αξιοσημείωτη επιλεκτικότητα στα σαλκυκικά ιόντα (Εικόνα 19).

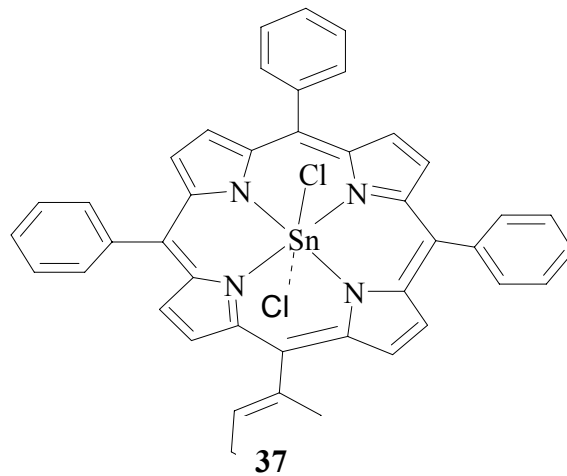
Οι οργανοπολυκασσιτερικές ενώσεις αποδείχτηκαν ως οι πλέον ευέλικτοι ιονομεταφορείς ανιόντων εξαιτίας α) της ικανότητάς τους να δεσμεύουν επιλεκτικά ορισμένα ιόντα όπως τα φωσφορικά, μέσω πολυδοντικής συναρμογής, β) της δυνατότητας μετατροπής της οξύτητας του κασσίτερου με την διαφοροποίηση των οργανικών ή και των ανόργανων υποκαταστατών του κασσίτερου και γ) της δυνατότητας δημιουργίας μίας κοιλότητας, κατάλληλης να φιλοξενήσει ορισμένου μεγέθους ιόντα με την αλλαγή των υποκαταστατών του αλλά και της απόστασης των κασσίτερων.¹⁶²

Διδοντικές ενώσεις που έδωσαν εξαιρετική επιλεκτικότητα στα φωσφορικά (39-45)¹⁶²⁻¹⁶⁷ και τα φθοριούχα¹⁶² (46) φαίνονται στην Εικόνα 20. Ποτενσιομετρικές μελέτες έδειξαν ότι μικρές μεταβολές στην δομή των ιονομεταφορέων αυτών μπορούσαν να προκαλέσουν μεγάλες μεταβολές την επιλεκτικότητά τους.¹⁶³

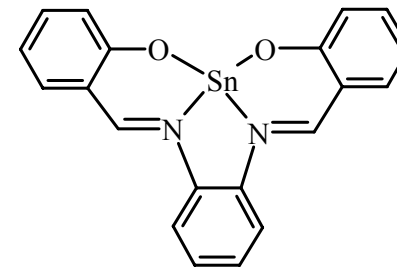


R₁, R₂, R₃: αλειφατικές αλυσίδες (Bu, n-Oc)
 X: ηλεκτραρνητικό κατάστασης (Cl, AcO)

36

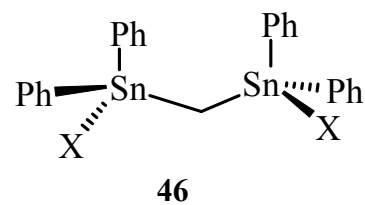
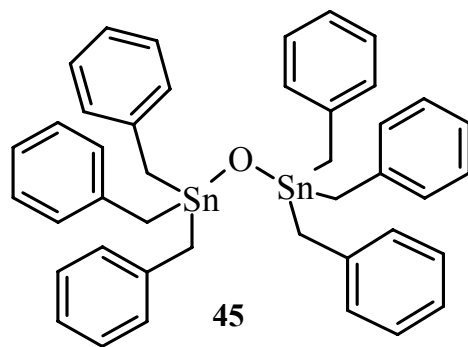
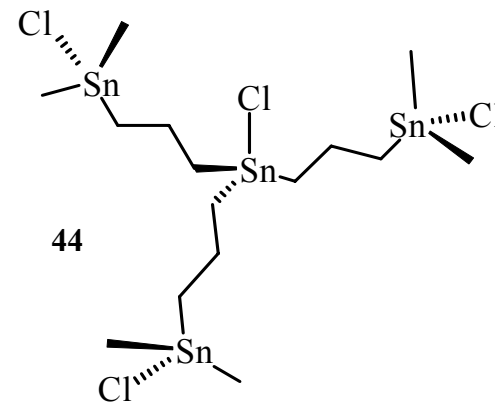
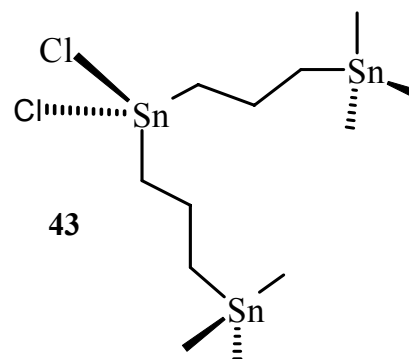
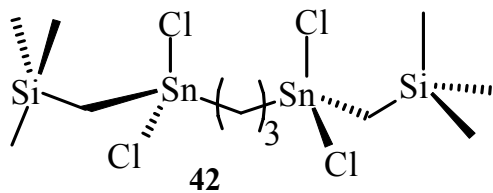
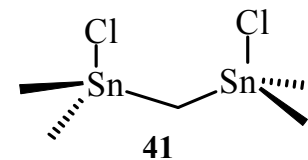
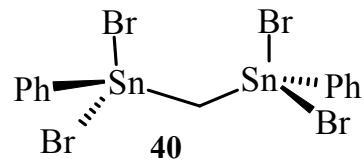
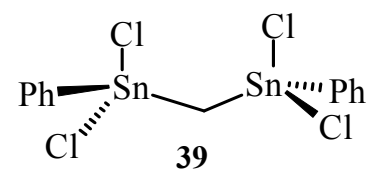


37



38

Εικόνα 19: Μονοδοντικές ενώσεις του κασσίτερου Sn (IV) ως ιονομεταφορείς σε EHI ανιόντων.



X: -Cl
-Br
-OCOCH₃

Εικόνα 20: Οργανοπολυκασσιτερικές ενώσεις ως ιονομεταφορείς ανιόντων σε EHI υγρής πολυμερικής μεμβράνης.

Οι οργανοκασσιτερικές ενώσεις χρησιμοποιούνται σήμερα και ως σταθεροποιητές στα πολυμερή κατά της επίδρασης του φωτός, σαν πρόσθετα για την παρεμπόδιση της ανάφλεξης εύφλεκτων υλικών, ως παρασιτοκτόνα, ζιζανιοκτόνα και εντομοκτόνα. Ορισμένες διοργανοκασσιτερικές και τριοργανοκασσιτερικές ενώσεις έχουν δείξει πολύ υποσχόμενα αποτελέσματα όσον αφορά την *in vitro* αντικαρκινική δράση για ορισμένους τύπους νεοπλασμάτων.¹⁶⁸⁻¹⁷⁰

Διοργανοκασσιτερικές ενώσεις του τύπου R_2SnX_2 έχουν εξεταστεί ως πιθανά ανάλογα της *cis*-πλατίνας για την θεραπεία κατά των νεοπλασματικών καρκίνων.¹⁷¹ Προτάθηκε ότι οι διοργανοκασσιτερικές ενώσεις της μορφής R_2SnX_2 θα δρούσαν παρόμοια με την *cis* πλατίνα με αλληλεπίδραση με τα άτομα του αζώτου του DNA. Επειδή όμως ο κασσίτερος Sn(IV) έχει τετραεδρική γεωμετρία, δεν μπορεί να σχηματίσει επίπεδα τετραγωνικά σύμπλοκα με το DNA. Σχηματίζει οκταεδρικά σύμπλοκα με το DNA με δεσμούς συναρμογής σε θέσεις *cis* με την αύξηση του αριθμού συναρμογής από τέσσερα σε έξι και το σχηματισμό από R_2SnX_2 σε *trans*- $R_2SnX_2L_2$ τύπους συμπλόκων¹⁷² (Εικόνα 21).



Εικόνα 21: Συναρμογή διοργανοκασσιτερικής ένωσης με μόριο DNA.

6. Στόχος της εργασίας

Η ευελιξία και τα πλεονεκτήματα των χημικών αισθητήρων, και ιδιαίτερα των EHI έχουν κεντρίσει το ενδιαφέρον των ερευνητών και έχουν οδηγήσει σήμερα στην ανάπτυξη αισθητήρων για πάρα πολλά οργανικά και ανόργανα ιόντα. Ωστόσο υπάρχουν ακόμη πολλά περιθώρια για ανάπτυξη και βελτιστοποίηση αυτής της τεχνολογίας λόγω τόσο των πολύπλευρων αναγκών της χημικής ανάλυσης όσο και της πληθώρας των ιόντων που υπάρχουν σε πλήθος διαφορετικών δειγμάτων.

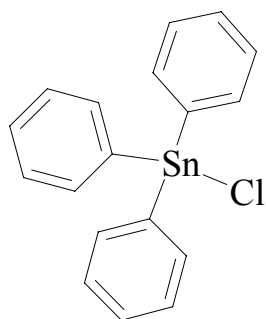
Οι οργανομονοκασσιτερικές και οργανοπολυκασσιτερικές ενώσεις είναι πολύ υποσχόμενες ως ιονομεταφορείς για την ανάπτυξη EHI ανιόντων. Αυτές οι ενώσεις μπορεί να περιέχουν ένα ή περισσότερα άτομα κασσίτερου, τα οποία είναι οξέα κατά Lewis και είναι υπεύθυνα για την χημική αναγνώριση ανιόντων. Η προσεκτική και ολοκληρωμένη μελέτη τέτοιων ουσιών είναι πολύ σημαντική για την περαιτέρω ανάπτυξη και εφαρμογή των χημικών αισθητήρων.

Ταυτόχρονα υπάρχει μια σειρά μεγάλου ενδιαφέροντος οργανικών και ανόργανων ουσιών που έχουν σημαντικό ρόλο σε μια μεγάλη γκάμα ανθρώπινων δραστηριοτήτων. Δύο τέτοιες ουσίες για τις οποίες δεν υπάρχουν ιονομεταφορείς με ικανοποιητικά αναλυτικά χαρακτηριστικά είναι τα χλωριούχα και φθοριούχα ιόντα. Τα πρώτα είναι βιολογικά σημαντικά ανιόντα, και για τον λόγο αυτό υπάρχει έντονη δραστηριότητα στον τομέα της ανάπτυξης EHI χλωριούχων. Τα φθοριούχα ιόντα αποτελούν πρόκληση στον τομέα της χημικής αναγνώρισης και της εφαρμογής της για την ανάπτυξη EHI φθοριούχων υγρής πολυμερικής μεμβράνης. Αυτό οφείλεται κυρίως στο γεγονός ότι τα φθοριούχα συγκαταλέγονται στα πλέον υδρόφιλα ανιόντα και η ανίχνευσή τους με EHI υγρής πολυμερικής μεμβράνης είναι εξαιρετικά δυσχερές.

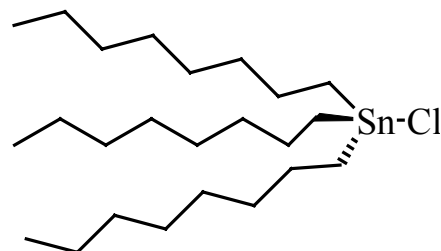
Αυτή η εργασία αποβλέπει στην μελέτη μιας μεγάλης σειράς οργανοκασσιτερικών ενώσεων ως προς την ικανότητα αυτών να αναγνωρίζουν επιλεκτικά ανόργανα ανιόντα, με έμφαση στα χλωριόντα και τα φθοριούχα ιόντα. Η διατριβή χωρίζεται σε δύο ενότητες. Στην πρώτη ενότητα γίνεται προσπάθεια βελτιστοποίησης ιονομεταφορέων για την καλύτερη αναγνώριση των δύο αυτών ανιόντων. Στην δεύτερη ενότητα αναλύονται τα δομικά και φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των κασσιτερικών ιονομεταφορέων που εξετάστηκαν για την μοντελοποίηση της σχέσης δομής επιλεκτικότητας ευαισθησίας και σταθερότητας.

7 Τριοργανο-μονοκασσιτερικές ενώσεις ως ιονομεταφορείς σε EHI υγρής πολυμερικής μεμβράνης

Οι τριοργανο-μονοκασσιτερικές ενώσεις ήταν από τις πρώτες ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν ως ιονομεταφορείς ανιόντων σε EHI υγρής πολυμερικής μεμβράνης (τριφαίνυλο χλωριούχος κασσίτερος **Cl-6**, (Εικόνα 22)).^{155, 173} Οι τριάλκυλο-ενώσεις του κασσίτερου έχουν δείξει μία αναλυτικά ικανοποιητική επιλεκτικότητα στα χλωριούχα ιόντα.^{174, 48, 159} Ο τριοκτυλοχλωριούχος κασσίτερος (**Cl-7**)¹⁵⁶ είναι εμπορικά διαθέσιμος σήμερα για την κατασκευή αισθητήρων χλωριούχων ιόντων. Η φασματοσκοπία ¹³C NMR και ¹¹⁹Sn NMR έχει δείξει άμεση αλληλεπίδραση του Cl⁻ με το κασσιτερικό κέντρο και το σχηματισμό ενός συμπλόκου με αριθμό συναρμογής 5.¹⁵⁶ Βάσει πειραμάτων ηλεκτροδιάλυσης βρέθηκε ότι ο μηχανισμός απόκρισης είναι αυτός ενός ουδέτερου ιονομεταφορέα.^{160,157} Ωστόσο, ο ανόργανος υποκατάστατης στο κασσιτερικό κέντρο πολλές φορές ανταλλάσσεται με το προς ανάλυση ιόν, με αποτέλεσμα οι αισθητήρες με αυτούς τους ιονομεταφορείς να παρουσιάζουν ασταθή δυναμικά και μεγάλους χρόνους απόκρισης.¹⁷⁵



Cl-6

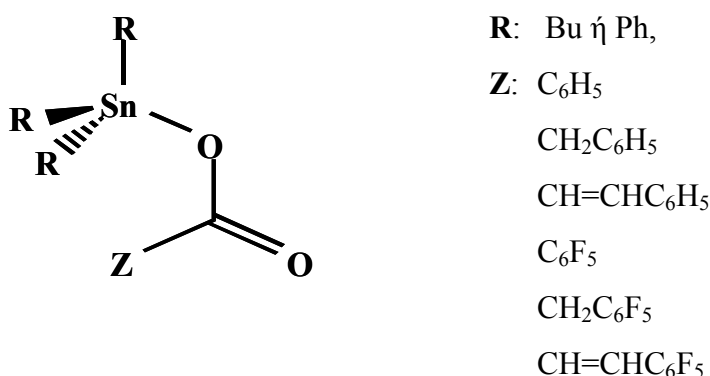


Cl-7

Εικόνα 22: Οι πρώτοι οργανοκασσιτερικοί ιονομεταφορείς χλωριούχων σε EHI υγρής πολυμερικής μεμβράνης.

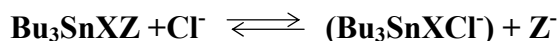
7.1 Δομή των τριοργανο-μονοκασσιτερικών ενώσεων και αλληλεπίδραση με το χλωριούχο ανιόν

Σε προηγούμενη εργασία¹⁶⁴ μελετήθηκε μία σειρά τριβούτυλο- και τριφαίνυλο- κασσιτερικών ενώσεων της μορφής Z-CO₂-SnR₃ (Εικόνα 23) ως προς την ποτενσιομετρική τους απόκριση στο χλωριούχο ανιόν, όταν εισήχθησαν σε EHI υγρής πολυμερικής μεμβράνης. Μελέτες περίθλασης ακτίνων X, φασματοσκοπίας NMR και Mössbauer^{176,177} έδειξαν ότι οι ενώσεις αυτής της μορφής έχουν δομή πολυμερούς στη στερεή κατάσταση, όπου ο κασσίτερος είναι πενταϋποκατεστημένος με γεωμετρία τριγωνικής διπυραμίδας.^{178,179} Οι οργανικές ομάδες καταλαμβάνουν τις ισημερινές θέσεις και τα οξυγόνα τις αξονικές (Εικόνα 25A). Η δομή των ενώσεων αυτών σε διάλυμα είναι μονομερική (Εικόνα 25B). Ο δοτικός δεσμός μεταξύ κασσίτερου και οξυγόνου είναι ασθενής και σπάει εύκολα με τη διάλυση της ένωσης.



Εικόνα 23 : Τριοργανο-μονοκασσιτερικές ενώσεις που μελετήθηκαν ως προς την ποτενσιομετρική τους απόκριση στο χλωριούχο ανιόν σε EHI υγρής πολυμερικής μεμβράνης.

Έχει αποδειχτεί με φασματοσκοπία ¹¹⁷Sn-NMR¹⁶⁴ ότι οι παραπάνω ενώσεις αλληλεπιδρούν με το ανιόν του χλωρίου αντιστρεπτά σύμφωνα με το παρακάτω σχήμα:



Η τριβούτυλο-κασσιτερική ένωση **CI-8** (Εικόνα 24) έδωσε τη μεγαλύτερη ποτενσιομετρική απόκριση στο χλωριούχο ανιόν όταν εισήχθη σε υγρή πολυμερική μεμβράνη. Στην ένωση αυτή, λόγω της επίδρασης των υποκαταστατών του το άτομο του κασσίτερου παρουσιάζει σχετικά μικρή οξύτητα κατά Lewis. Ταυτόχρονα έχει μία σταθερά σχηματισμού με το χλωρανιόν, $K\{M^{-1}\}=4,8\pm 0,1$ η οποία εξασφαλίζει τη γρήγορη δέσμευση/αποδέσμευση του χλωριούχου ιόντος όπως δείχνει το παραπάνω σχήμα. Η γρήγορη ισορροπία του συστήματος είναι καθοριστικός παράγοντας τόσο για το μέγεθος της ποτενσιομετρικής απόκρισης, όσο και για τη δυνατότητα χρήσης αυτών των ουσιών σε χημικούς αισθητήρες. Από προηγούμενες εργασίες έχειδειχθεί ότι η σταθερά αυτή είναι αντιστρόφως ανάλογη της μετρούμενης ποτενσιομετρικής διαφοράς δυναμικού.¹⁶⁴ Για το λόγο αυτό η ένωση **CI-8** επιλέχθηκε ως ιονομεταφορέας μοντέλο για περισσότερες μελέτες EHI υγρής πολυμερικής μεμβράνης.

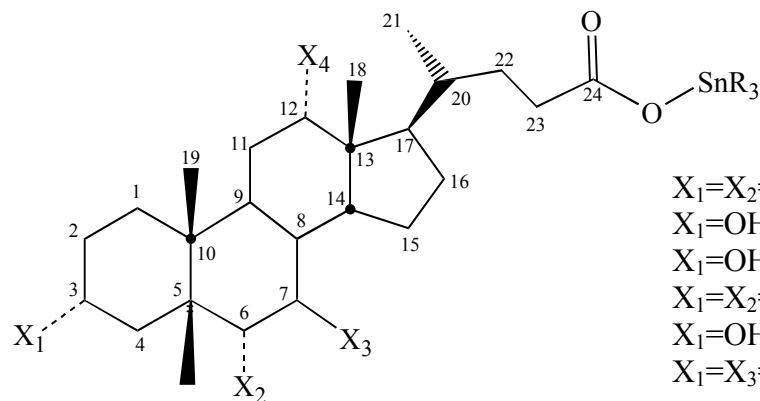
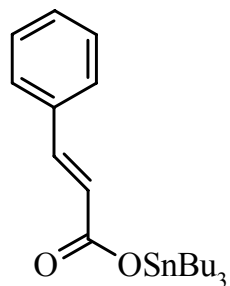
Η λιποφιλία του ιονομεταφορέα είναι ένας επίσης σημαντικός παράγοντας που καθορίζει την επιτυχή χρήση ενός ιονομεταφορέα σε EHI. Όσο μεγαλύτερη η τιμή LogP, (όπου P ο συντελεστής κατανομής της ένωσης σε σύστημα 1-οκτανόλης, νερού) τόσο μεγαλύτερος αναμένεται να είναι ο χρόνος ζωής του αισθητήρα, ενώ αυξημένη αναμένεται να είναι και η σταθερότητα του σήματος αυτού. Αυτό συνεπάγεται ουσιαστικά την ανάπτυξη ενός αισθητήρα με καλύτερα αναλυτικά χαρακτηριστικά, όπως ακρίβεια και επαναληψιμότητα των μετρήσεων.⁶³ Βάσει αυτών, ο μικρός χρόνος ζωής των αισθητήρων ιόντων που βασίζονται σε οργανοκασσιτερικές ενώσεις οφείλεται στη χαμηλή τους λιποφιλία, η οποία οδηγεί στη διαφυγή του ιονομεταφορέα από τη λιπόφιλη φάση της μεμβράνης του EHI στο προς ανάλυση διάλυμα.¹⁸⁰

Εάν βάσει της αξιοσημείωτης επιλεκτικότητας που παρουσιάζουν ορισμένες οργανοκασσιτερικές ενώσεις, υπάρξει τρόπος μείωσης της κατανομής αυτών προς το υδατικό διάλυμα, η πιθανότητα δημιουργίας πολύ καλών ιονομεταφορέων είναι πλέον ορατή. Η πρόσδεση τέτοιων ιονομεταφορέων σε λιπόφιλα μόρια, όπως είναι τα παράγωγα των χολικών οξέων, ή η πρόσδεσή τους σε πολυστυρενική αλυσίδα, μπορεί να συμβάλλει σημαντικά στην βελτίωση της ποτενσιομετρικής απόκρισης και στην επιμήκυνση του χρόνου ζωής το EHI. Βάσει αυτού του σκεπτικού, τριοργανο-μονοκασσιτερικές ενώσεις οι οποίες έχουν προσδεθεί σε πολυμερικό υπόστρωμα ή σε

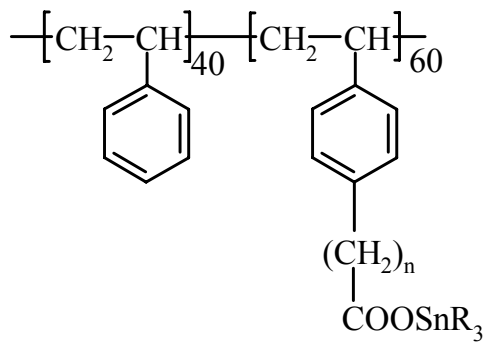
λιπόφιλα παράγωγα στεροειδών είναι *a priori* καλοί υποψήφιοι ιονομεταφορείς οι οποίοι ενδεχομένως πληρούν τις προϋποθέσεις τόσο της λιποφιλίας όσο και της επιλεκτικότητας. ΕΗΙ υγρής πολυμερικής μεμβράνης με ιονομεταφορείς που έχουν προσδεθεί σε πολυμερές έχουν μελετηθεί συχνά στο παρελθόν: η πρόσδεση των ιονομεταφορέων έχει γίνει σε παράγωγα του PVC^{49, 181-183} ή σε πολυσιλοξάνια.^{184,21} Πιο πρόσφατα, διάφοροι ιονομεταφορείς προσδέθηκαν σε πολυακρυλικό^{185,186} και σε πολυστυρένιο.¹⁸⁷ Ο κύριος στόχος αυτών των μελετών ήταν η παρεμπόδιση της διαφυγής των συστατικών της μεμβράνης στο διάλυμα του δείγματος και η βελτίωση του χρόνου ζωής της μεμβράνης.

Αυτή η παράγραφος εστιάζει στη μελέτη των αναλυτικών χαρακτηριστικών του ΕΗΙ υγρής πολυμερικής μεμβράνης με απλές μονοδοντικές τριοργανο-μονοκασσιτερικές ενώσεις και παράγωγά τους που έχουν προσδεθεί πάνω σε χολικά οξέα και σε πολυστυρενικές αλυσίδες. Η πρόσδεση αυτή ουσιαστικά προσδοκεί στο να κάνει τον ιονομεταφορέα πιο λιπόφιλο. Με αυτόν τον τρόπο αναμένεται ότι η επιλεκτικότητά του ιονομεταφορέα θα παραμένει η ίδια, ενώ ο χρόνος ζωής του αισθητήρα θα αυξηθεί σημαντικά. Όλες οι μονοδοντικές τριοργανο-μονοκασσιτερικές ενώσεις που μελετήθηκαν ως ιονομεταφορείς σε ΕΗΙ υγρής πολυμερικής μεμβράνης φαίνονται στην Εικόνα 24. Σε αυτές συγκαταλέγονται μονομερείς (**CI-8** και **CI-19**), προσδεμένες σε χολικά οξέα (**CI-9** έως **CI-14**) και συμπολυμερισμένες με πολυστυρένιο (**CI-15** έως **CI-18**).

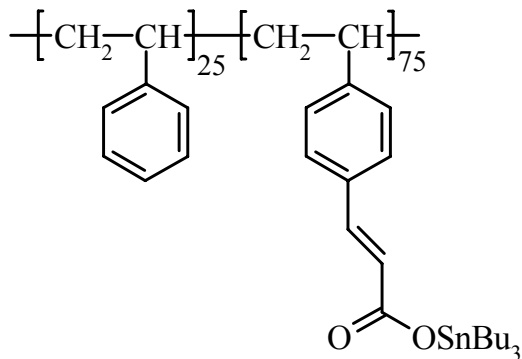
CI-8



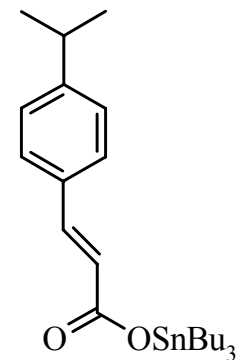
- $X_1=X_2=OH, X_3=X_4=H$ **CI-9**
- $X_1=OH, X_3=\alpha-OH, X_2=X_4=H$ **CI-10**
- $X_1=OH, X_3=\beta-OH, X_2=X_4=H$ **CI-11**
- $X_1=X_2=OH, X_3=X_4=H$ **CI-12**
- $X_1=OH, X_2=X_3=X_4=H$ **CI-13**
- $X_1=X_3=X_4=O, X_2=H$ **CI-14**



n=2 CI-15, n=3 CI-16, n=4 CI-17



CI-18

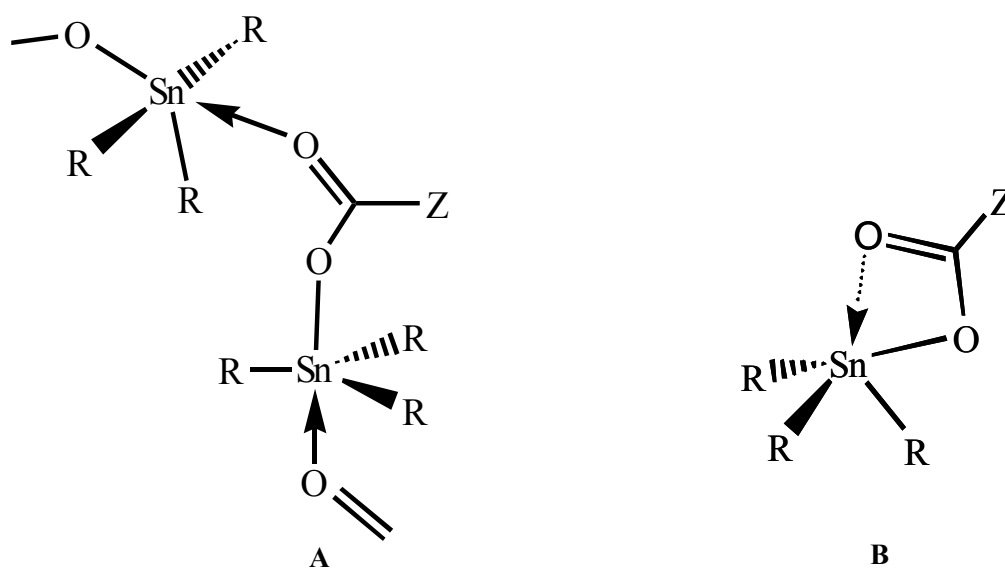


CI-19

Εικόνα 24 : Δομή των πολυμερισμένων και των μονομερών τριorganοκασιτερικών ενώσεων που μελετήθηκαν σε EHI υγρής πολυμερικής μεμβράνης.

Όπως δείχθηκε από φασματοσκοπικές μελέτες NMR και Mössbauer¹⁸⁸ η δομή όλων των ενώσεων στη στερεή κατάσταση είναι πολυμερική, όπως φαίνεται στην Εικόνα 25 Α. Σε αυτήν την κατάσταση ο κασσίτερος είναι πενταϋποκατεστημένος με γεωμετρία $\text{trans-R}_3\text{SnO}_2$ τριγωνικής διπυραμίδας. Τα οξυγόνα καταλαμβάνουν τις αξονικές θέσεις και οι τρεις οργανικές ομάδες ισημερινές θέσεις. Σε αντίθεση με την στερεά κατάσταση η δομή σε διάλυμα είναι μονομερική (Εικόνα 25 Β). Εξάιρεση σε αυτόν τον κανόνα αποτελεί η ένωση **Cl-14** της οποίας η δομή είναι μονομερική τόσο σε διάλυμα όσο και στη στερεή κατάσταση. Το γεγονός αυτό υποστηρίζει το γεγονός ότι η οξύτητα κατά Lewis του κασσίτερου στην ένωση αυτή είναι η χαμηλότερη από όλες τις υπόλοιπες.

Η υποκατάσταση του κασσίτερου των συμπολυμερών είναι σε μία ενδιάμεση κατάσταση. Σε αυτές τις ενώσεις, ο κασσίτερος υφίσταται ως τετραυποκατεστημένος σε διάλυμα, ενώ είναι μερικώς πενταϋποκατεστημένος στη στερεή κατάσταση. Επίσης, ο βαθμός αυτής της κατάστασης αυξάνει με την αύξηση της ποσότητας του κασσίτερου στο πολυμερές.¹⁸⁹

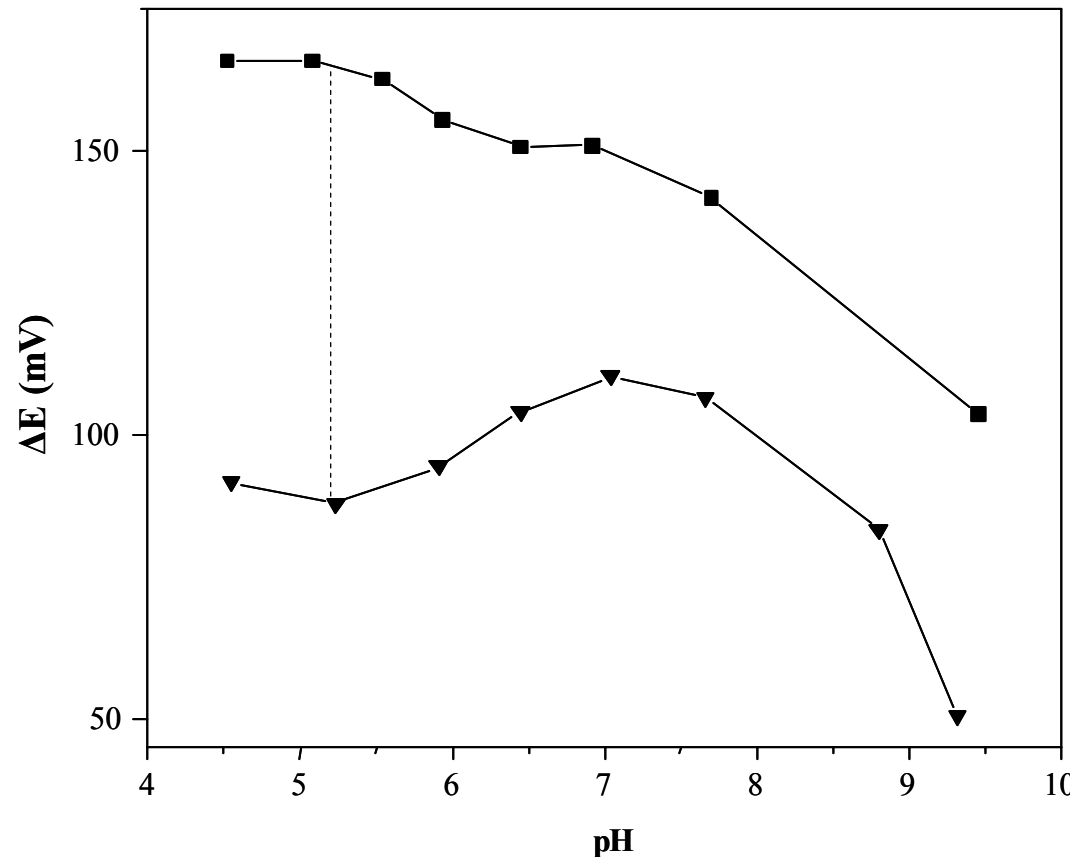


Εικόνα 25: Δομή των ενώσεων της μορφής $\text{Z-CO}_2\text{-SnR}_3$ στη στερεή κατάσταση (A) και σε διάλυμα (B).

7.2 Η επίδραση του pH

Ένα από τα βασικά θέματα που τίθενται κατά την σχεδίαση ιονομεταφορέων ανιόντων είναι η επιλεκτικότητα τους στα ανιόντα του υδροξυλίου. Δεδομένου ότι τα επιλεκτικά ηλεκτρόδια ανιόντων μπορεί να δέχονται παρεμποδίσεις από τις αλλαγές του pH, είναι πρωταρχικής σημασίας η εξέταση του εύρους απόκρισης του αισθητήρα στο pH. Για αυτό το λόγο εξετάστηκε η επίδραση του pH στην απόκριση του EHI με τον ιονομεταφορέα **Cl-8** στα χλωριούχα. Στην Εικόνα 26 φαίνεται η ποτενσιομετρική απόκριση του EHI που βασίζεται στον ιονομεταφορέα **Cl-8** σαν συνάρτηση του pH, σε διάλυμα MES 10^{-3} M/KCl 10^{-2} M.

Όπως φαίνεται στην Εικόνα 26, η μέγιστη ποτενσιομετρική απόκριση λαμβάνεται σε pH 5 έως 5,5. Από pH 6,0 και άνω η απόκριση του EHI που βασίζεται στον ιονομεταφορέα **Cl-8** μειώνεται δραματικά, λόγω της παρεμπόδισης από τα υδροξύλια. Παρόμοια συμπεριφορά έδειξαν όλες οι μονοδοντικές τριοργανο-μονοκασσιτερικές ενώσεις. Με βάση αυτά τα αποτελέσματα όλες οι επόμενες ποτενσιομετρικές μελέτες έγιναν σε ρυθμιστικό διάλυμα MES 10^{-3} M και pH 5,5.



Εικόνα 26: Απόκριση του EHI που βασίζεται στον ιονομεταφορέα Cl-8 στη συγκέντρωση των υδροξυλιόντων. ■ διάλυμα MES 10⁻³M, ▼ Διάλυμα MES 10⁻³ M, KCl 10⁻² M.

7.3 Ποτενσιομετρικές μελέτες

Όλες οι μεμβράνες που εξετάστηκαν είχαν την ακόλουθη σύσταση: $\sim 4,3 \cdot 10^{-6}$ mol της τριβουτυλοκασιτερικής ομάδας, 35% w/w PVC και 65% w/w DOS, έτσι ώστε να διασφαλιστεί μία σταθερή ποσότητα κασσίτερου στη μεμβράνη. Η ποτενσιομετρική απόκριση στα χλωριούχα μετρήθηκε σε υδατικό διάλυμα KCl 10^{-2} M.

Η συνολική ποτενσιομετρική απόκριση των EHI που βασίστηκαν στους ιονομεταφορείς **CI-8** έως **CI-14** στο χλωριούχο ανιόν φαίνεται στην Εικόνα 27. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 27, η ποτενσιομετρική απόκριση στα ιόντα του χλωρίου των EHI που εξετάστηκαν διέφερε ανάλογα με τον ιονομεταφορέα. Τα EHI με τους ιονομεταφορείς **CI-8** και **CI-14** έδωσαν την υψηλότερη ποτενσιομετρική απόκριση μετά από εμβάπτιση διάρκειας είκοσι τεσσάρων ωρών σε διάλυμα MES 10^{-3} M/KCl 10^{-2} M. Όμως, το EHI με τον ιονομεταφορέα **CI-13** έδωσε πολύ χαμηλή ποτενσιομετρική απόκριση.

Αυτή η διαφορά στην ποτενσιομετρική συμπεριφορά των EHI μπορεί να οφείλεται στα δομικά χαρακτηριστικά των ιονομεταφορέων. Η δομή της ομάδας του στεροειδούς που είναι προσδεμένη στο άτομο του κασσίτερου επηρεάζει την ποτενσιομετρική απόκριση των EHI. Ανάμεσα στα παράγωγα των στεροειδών ο ιονομεταφορέας **CI-14** έδωσε την υψηλότερη ποτενσιομετρική απόκριση. Πιο συγκεκριμένα, οι ιονομεταφορείς **CI-9,10,11,12**, οι οποίοι έδωσαν συγκρίσιμες ποτενσιομετρικές αποκρίσεις στα χλωριούχα, έχουν δύο υδροξυλομάδες, ενώ ο ιονομεταφορέας **CI-13** που έδωσε την χαμηλότερη ποτενσιομετρική απόκριση έχει μία υδροξυλομάδα. Όσον αφορά τους ιονομεταφορείς **CI-9,10,11,12**, η θέση και ο προσανατολισμός των υδροξυλομάδων δεν έχει επίδραση στην ποτενσιομετρική απόκριση των EHI. Φαίνεται να υπάρχει μία συσχέτιση του αριθμού των πολικών ομάδων του στεροειδούς με το μέγεθος της ποτενσιομετρικής απόκρισης. Η ποτενσιομετρική απόκριση στο χλωριούχο ανιόν του EHI με τον ιονομεταφορέα **CI-14** ο οποίος έχει τρεις καρβονυλικές ομάδες, είναι η μεγαλύτερη και ενισχύει αυτή την τάση.

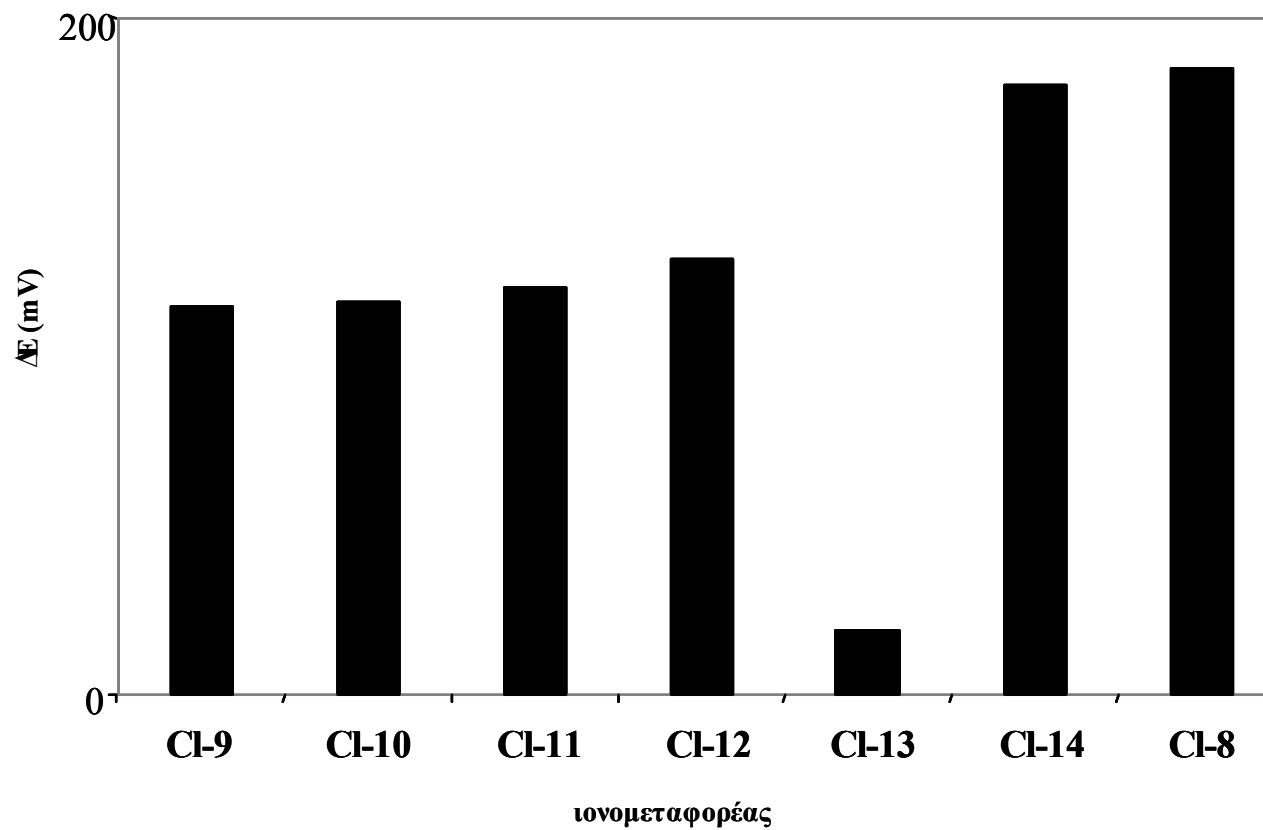
Η υδροφιλία των παραπάνω ενώσεων δεν είναι ο πλέον σημαντικός παράγοντας που καθορίζει το μέγεθος της ποτενσιομετρικής απόκρισης. Για

παράδειγμα, ο ιονομεταφορέας **CI-13** που προέρχεται από το πιο υδρόφοβο χολικό οξύ ($\log P=6,7$)¹⁹⁰ έδωσε τη χαμηλότερη ποτενσιομετρική απόκριση ενώ ο ιονομεταφορέας **CI-14** που προέρχεται από το διυδροχολικό ($\log P=1,77$)¹⁹¹ έδωσε την υψηλότερη ποτενσιομετρική απόκριση. Από τα δεδομένα αυτά συμπεραίνεται ότι η λιποφιλία είναι απαραίτητη για να διασφαλίσει την παραμονή του ιονομεταφορέα στη μεμβράνη, ωστόσο η πολικότητα ενισχύει τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις που θα προσελκύσουν το ανιόν στη λιπόφιλη φάση της μεμβράνης.

Μελέτες ¹¹⁷Sn NMR σε τριοργανο-μονοκασσιτερικές ενώσεις που έχουν προσδεθεί σε παράγωγα στεροειδών έδειξαν ότι η ένωση **CI-14** που έδωσε τη μεγαλύτερη ποτενσιομετρική απόκριση στο χλωριούχο ανιόν έχει τη μικρότερη σταθερά σύμπλεξης με το χλωριούχο ανιόν ($K (M^{-1}) 3,08 \pm 0,40$) σε $CDCl_3$ ενώ η ένωση **CI-13** που έδωσε τη χαμηλότερη ποτενσιομετρική απόκριση έχει τη μεγαλύτερη σταθερά σύμπλεξης ($K (M^{-1}) 108 \pm 12$).¹⁸⁸ Επομένως συμπεραίνεται ότι μεγάλες ποτενσιομετρικές αποκρίσεις συσχετίζονται με μικρές σταθερές σύμπλεξης και το αντίστροφο. Μικρές σταθερές σύμπλεξης κοντά στη μονάδα εκφράζουν μεγάλο βαθμό αντιστρεπτότητας της δέσμευσης του ανιόντος με τον ιονομεταφορέα. Το αποτέλεσμα αυτό έχει ήδη επιβεβαιωθεί σε προηγούμενη μελέτη.¹⁶⁴

Ο χρόνος ζωής των EHI που βασίζονται στους παραπάνω ιονομεταφορείς είναι περίπου τέσσερις ημέρες συνεχούς λειτουργίας, όπως προέκυψε από μελέτες της καμπύλης βαθμονόμησης στα χλωριούχα, σε καθημερινή βάση. Μετά από αυτό το χρονικό διάστημα η ευαισθησία του EHI πέφτει κάτω από 45 mV/pCl⁻ και επομένως δεν είναι πλέον αναλυτικά χρήσιμη.

Ο πιο προφανής λόγος της μικρής διάρκειας ζωής των αισθητήρων που βασίζονται σε οργανοκασσιτερικές ενώσεις είναι η σχετικά περιορισμένη λιποφιλία τους διότι οι ιονομεταφορείς που έχουν υψηλή κατανομή στα υδατικά διαλύματα διαφεύγουν από την φάση της μεμβράνης.¹⁹² Η πρόσδεση του ιονομεταφορέα σε πολυμερικό υπόστρωμα η οποία εμποδίζει τη διαφυγή του ιονομεταφορέα από τη μεμβράνη, αναμένεται να βελτιώσει το χρόνο ζωής του EHI. Επίσης η αύξηση της απόστασης της τριβουτυλοκασσιτερικής ομάδας από το πολυστυρένιο αναμένεται να συμβάλλει στην πρόσβαση του χλωρανιόντος στο άτομο του κασσίτερου και επομένως να επιδράσει ευνοϊκά στην ποτενσιομετρική απόκριση του EHI.



Εικόνα 27: Συνολική ποτενσιομετρική απόκριση των EHI που περιέχουν τους ιονομεταφορείς Cl-8 έως Cl-14 σε διάλυμα χλωριούχων 10^{-2} M ρυθμισμένο σε pH 5,5 με MES (10^{-3} M).

Στην Εικόνα 28 φαίνεται η συνολική ποτενσιομετρική απόκριση στα χλωριούχα του EHI που βασίζεται στον συμπολυμερισμένο με πολυστυρένιο ιονομεταφορέα **CI-18**. Για λόγους σύγκρισης δίνεται η ποτενσιομετρική απόκριση που λαμβάνεται με τους μονομερικούς ιονομεταφορείς στο ίδιο γράφημα. Η μεμβράνη που βασίζεται στην συμπολυμερισμένη οργανοκασσιτερική ένωση **CI-18** έδωσε αρχικά μία χαμηλή συνολική ποτενσιομετρική απόκριση στο ανιόν του χλωρίου σε σχέση με τις μονομερείς ενώσεις **CI-8** και **CI-19**. Φαίνεται ότι η πολυμερική αλυσίδα δρα ως υδρόφοβο φράγμα και ως στερικά παρεμποδίζων παράγοντας για την αντιστρεπτή αλληλεπίδραση με το κασσιτερικό άτομο. Αυτό συμπεραίνεται από το γεγονός ότι κατά τη διάρκεια των πρώτων 70 ωρών η συνολική ποτενσιομετρική απόκριση ελαττώνεται με το χρόνο στην περίπτωση της μεμβράνης με τον συμπολυμερισμένο ιονομεταφορέα **CI-18**, ενώ αυξάνει στις μεμβράνες με τους μη πολυμερισμένους ιονομεταφορείς **CI-8** και **CI-19**. Οι πολυμερισμένες ενώσεις ενδεχομένως να εμποδίζουν την πρόσβαση του ανιόντων στο μεταλλικό κέντρο εξαιτίας της αλυσίδας του πολυστυρενίου ενώ οι μονομερείς ενώσεις δεν φαίνεται να εμποδίζουν αυτή τη διαδικασία.

Η πρόσδεση του ιονομεταφορέα **CI-8** σε πολυστυρένιο δεν προκάλεσε σημαντική βελτίωση στο χρόνο ζωής του EHI. Για το λόγο αυτό γίνεται μία άλλη προσέγγιση επίλυσης του παραπάνω προβλήματος. Γίνεται μελέτη των χαρακτηριστικών της ποτενσιομετρικής απόκρισης των EHI υγρής πολυμερικής μεμβράνης που περιέχει τριβουτυλο-κασσιτερικές καρβοξυλικές ενώσεις (**CI-15,16,17**) οι οποίες έχουν προσδεθεί σε πολυστυρένιο όπου η τριβουτυλοκασσιτερική ομάδα απέχει από την πολυστυρενική αλυσίδα κατά δύο έως και τέσσερα μεθυλένια.

Θα διερευνηθεί αν η αύξηση της απόστασης της τριβουτυλοκασσιτερικής ομάδας από το πολυστυρένιο συμβάλλει ή όχι στην πρόσβαση του χλωρανιόντος στο άτομο του κασσίτερου και αν επομένως υποβοηθά στην ποτενσιομετρική απόκριση και σε συνδυασμό με την αύξηση της λιποφιλίας του ιονομεταφορέα θα επιφέρει την αναμενόμενη επιμήκυνση του χρόνου ζωής του EHI.

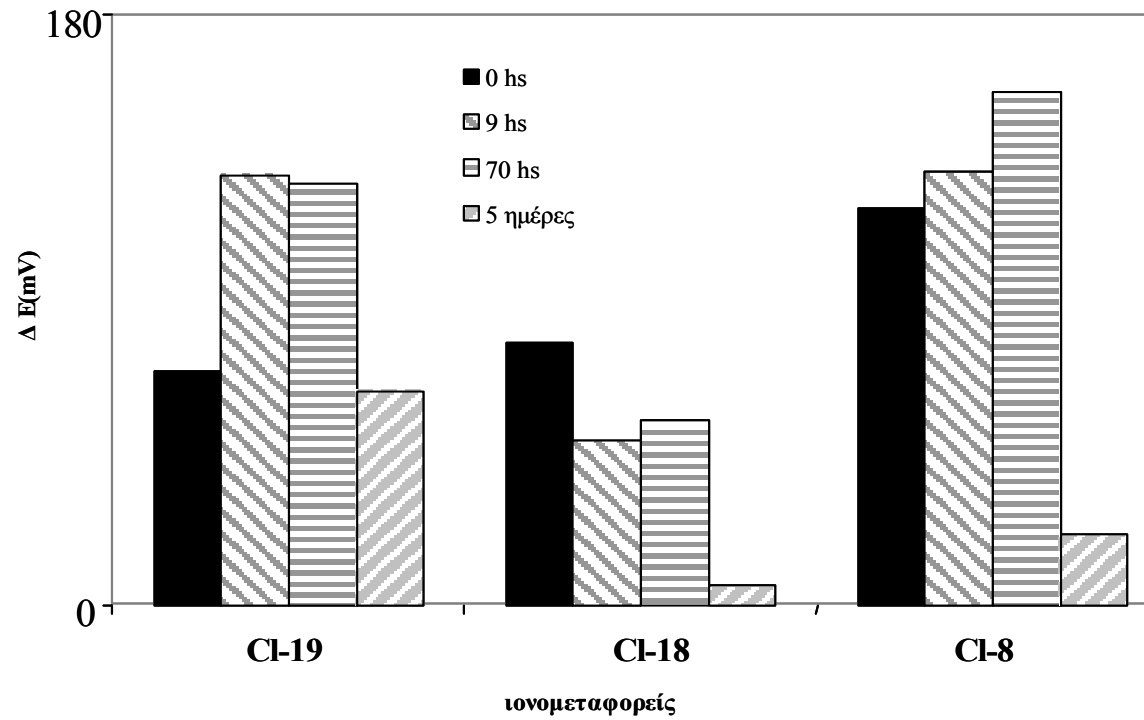
Όπως φαίνεται από την Εικόνα 29 η μεμβράνη που βασίζεται στο τριβουτυλοκαρβοξυλικό συμπολυμερές **CI-17** με την μεγαλύτερη απόσταση ($n=4$) έδωσε αρχικά την υψηλότερη ποτενσιομετρική απόκριση στο χλωριούχο ανιόν. Ωστόσο αυτή η απόκριση μειώνεται δραματικά μετά από 24 ώρες.

Από τα παραπάνω αποτελέσματα συμπεραίνουμε ότι η πρόσδεση της τριοργανοκασσιτερικής ομάδας σε πολυστυρένιο και η αύξηση της ευελιξίας της τριβουτυλοκασσιτερικής ομάδας δεν υπερνικά το πρόβλημα του περιορισμένου χρόνου ζωής της μεμβράνης. Προφανώς η αύξηση της λιποφιλίας της μεμβράνης με τη χρήση των συμπολυμερών δεν παρείχε την αναμενόμενη σταθερότητα στην απόκριση του αισθητήρα. Στην περίπτωση των τριβουτυλοκασσιτερικών συμπολυμερών η απώλεια της ποτενσιομετρικής απόκρισης δεν οφείλεται σε διαφυγή του ιονομεταφορέα διότι αυτή η διαδικασία είναι σχεδόν αδύνατη στην περίπτωση των πολυμερών. Η απώλεια της ποτενσιομετρικής απόκρισης πρέπει να οφείλεται σε μη αντιστρεπτή διαδικασία που λαμβάνει χώρα μέσα στη μεμβράνη. Δύο παράγοντες μπορούν να θεωρηθούν υπεύθυνοι για αυτό: είτε η υδρόλυση του τριοργανοκασσιτερικού καρβοξυλίου, είτε ο κορεσμός του ατόμου του κασσίτερου με την επαφή με το ανιόν.

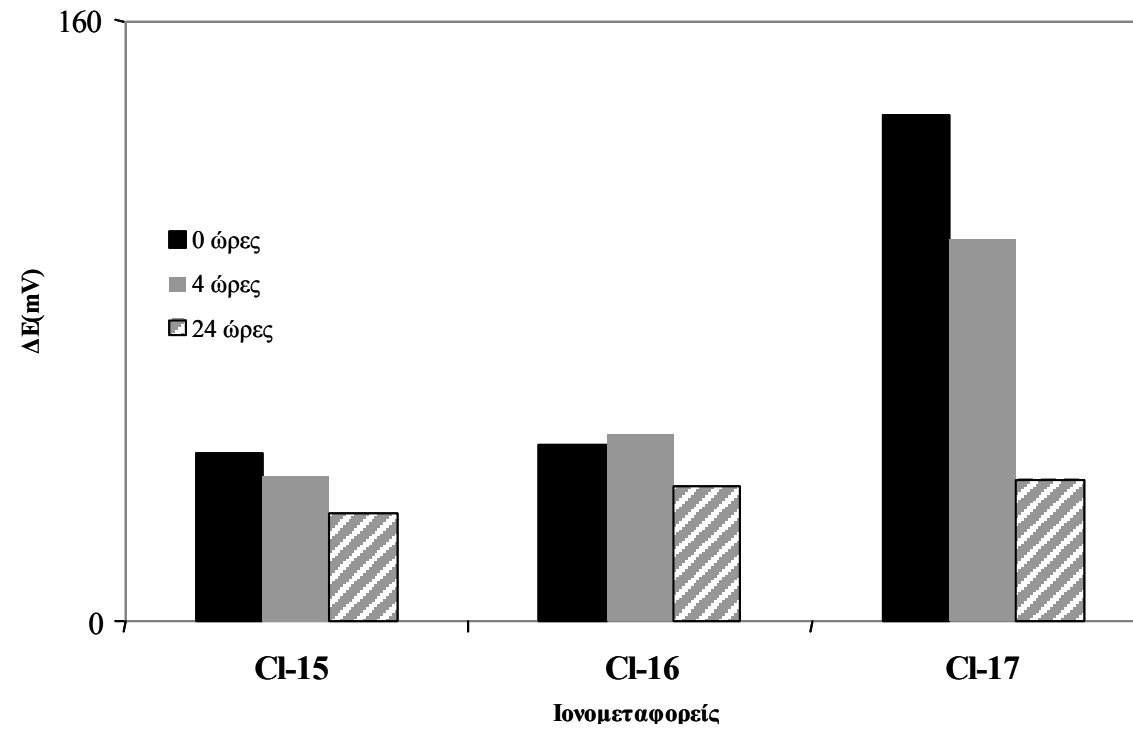
Η υδρόλυση που είναι σύνηθες φαινόμενο στη χημεία συναρμογής των οργανοκασσιτερικών ενώσεων παράγει τριοργανοκασσιτερικό υδροξείδιο, το οποίο διαφεύγει από τη μεμβράνη. Αυτή η υπόθεση απορρίπτεται διότι δεν έχει παρατηρηθεί υδρόλυση παρόμοιων συμπολυμερών, τα οποία εισήχθηκαν σε μεμβράνες και ήρθαν σε επαφή με υδατικά διάλυμα χλωριούχου καλίου (0,1 M) για δύο εβδομάδες σε θερμοκρασία δωματίου, όπως αποδείχτηκε με φασματοσκοπία FT-IR.¹⁸⁹

Η πρόσδεση της τριοργανοκασσιτερικής ομάδας στο άκαμπτο πολυμερικό υπόστρωμα φαίνεται να προκαλεί στερική παρεμπόδιση και να περιορίζει την αντιστρεπτή και ευχερή συναρμογή ανάμεσα στον ιονομεταφορέα και το ανιόν όπως ακριβώς έγινε και με την περίπτωση των κινναμικών παραγώγων. Το ανάλογο μονομερές έχει δώσει μεγαλύτερη ποτενσιομετρική απόκριση στο ίδιο ανιόν.

Άλλος σημαντικός παράγοντας που πρέπει να ληφθεί υπ όψιν είναι ότι η υψηλότερη ποτενσιομετρική απόκριση λαμβάνεται όταν χρησιμοποιούνται μεμβράνες που περιέχουν πολυμερή με τριβουτυλοκαρβοξυλικά παράγωγα με τη μεγαλύτερη απόσταση ανάμεσα στον κασσίτερο και την πολυστυρενική αλυσίδα ($n=4$). Αυτό μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι ο κασσίτερος βρίσκεται πιο μακριά από την πολυστυρενική αλυσίδα η οποία προκαλεί στερική παρεμπόδιση κατά τη συναρμογή του χλωριούχου ανιόντος με τον κασσίτερο. Δηλαδή, η μεγαλύτερη απόσταση προσδίδει μεγαλύτερη ευελιξία στο κέντρο συναρμογής με το χλωριούχο ανιόν.



Εικόνα 28: Η συνολική ποτενσιομετρική απόκριση των EHI που βασίζονται στο συμπολυμερισμένο Cl-18 και τα μονομερή τριοργανοκασσιτερικά παράγωγα Cl-8 και Cl-19 αντίστοιχα, σε χρονικό διάστημα 5 ημερών.



Εικόνα 29: Συνολική ποτενσιομετρική απόκριση των EHI που βασίζονται στους ιονομεταφορείς Cl-15 έως Cl-17, σε διάλυμα KCl 0,01 M ρυθμισμένο με MES 0,001 M (pH 5,5).

7.3.1 Επιλεκτικότητα

Για τις μελέτες επιλεκτικότητας επιλέχθηκαν να εξεταστούν οι ενώσεις **CI-8** και τα παράγωγα των στεροειδών **CI-9** έως **CI-14**. Η επιλογή αυτή έγινε βάσει του μεγέθους της ποτενσιομετρικής απόκρισης των αισθητήρων στα ιόντα του αλλά και τους μεγαλύτερους χρόνους ζωής στη μεμβράνη. Οι μελέτες επιλεκτικότητας έγιναν με τη μέθοδο των ξεχωριστών διαλυμάτων.⁷² Όλες οι μετρήσεις έγιναν σε ρυθμισμένα υδατικά διαλύματα MES 0,001 M pH 5,5. Οι λογάριθμοι των ποτενσιομετρικών συντελεστών επιλεκτικότητας $\log k_{CI,X}^{pot}$ φαίνονται στον Πίνακα 2.

Πίνακας 2: Λογάριθμοι των ποτενσιομετρικών συντελεστών επιλεκτικότητας $\log k_{CI,X}^{pot}$ των EHI που βασίζονται στις ενώσεις CI-9 έως CI-12 και CI-14.

ανιόν	$\log k_{CI,X}^{pot}$					
	CI-9	CI-10	CI-11	CI-12	CI-14	CI-8
NO ₃ ⁻	-1.8	-1.4	-1.9	-1.5	-1,7	-2,0
ClO ₄ ⁻	-1.6	-1.3	-1.9	-1.5	-1,6	-2,0
F ⁻	-1.4	-1.2	-1.6	-1.5	-1,3	-1,9
NO ₂ ⁻	-0.3	-0.1	-0.4	-0.2	-0,3	-0,3
Br ⁻	-0.2	0.0	-0.3	0.0	-0.2	-0,6
I ⁻	0.4	0.6	0.4	0.9	0.3	0,2
SCN ⁻	0.6	0.9	0.7	1.2	0,3	0,3

Το EHI που βασίζεται στον ιονομεταφορέα **CI-8** έδωσε την καλύτερη επιλεκτικότητα στο χλωριούχο ανιόν. Η σειρά επιλεκτικότητας όπως προκύπτει από τον πίνακα είναι SCN⁻>I⁻> Cl⁻>Br⁻>NO₂⁻>F⁻>ClO₄⁻>NO₃⁻. Η επιλεκτικότητα που δίνουν οι υπόλοιποι ιονομεταφορείς είναι παρόμοια, με λίγο μεγαλύτερη παρεμπόδιση κυρίως από τα ιωδιούχα και τα θειοκυανιούχα ιόντα.

7.4 Συμπεράσματα

Η πρόσδεση της τριοργανοκασσιτερικής ομάδας σε παράγωγα των στεροειδών έδωσε χρήσιμες πληροφορίες που αφορούν τη δομή των ενώσεων σε

σχέση με την ποτενσιομετρική τους απόκριση ως ιονομεταφορείς σε EHI. Ωστόσο δεν βελτίωσε ουσιαστικά το χρόνο ζωής της μεμβράνης σε σχέση με τον ιονομεταφορέα **CI-8**.

Η αύξηση του μοριακού βάρους των τριοργανοκασσιτερικών ενώσεων με την πρόσδεσή τους σε πολυστυρενική αλυσίδα, σε σχέση με μονομερείς τριοργανο-μονοκασσιτερικές ενώσεις δεν επέφερε την προσδοκώμενη αύξηση του χρόνου ζωής της πολυμερικής μεμβράνης ενώ ταυτόχρονα προκάλεσε μείωση στην ποτενσιομετρική απόκριση στο χλωριούχο ανιόν. Επιπλέον, η αρχική αύξηση στην ποτενσιομετρική απόκριση που έδωσαν οι πολυμερικές τριοργανο-μονοκασσιτερικές ενώσεις με απόσταση από τη πολυστυρενική αλυσίδα τέσσερα μεθυλένια είναι ενδεικτική ότι αυξημένη ευελιξία της ηλεκτροενεργούς κασσιτερικής ομάδας οδηγεί σε μεγαλύτερη ποτενσιομετρική απόκριση. Η μειωμένη ποτενσιομετρική απόκριση στο χλωριούχο ανιόν των πολυμερικών οργανοκασσιτερικών ενώσεων, σε σχέση με τις μονομερικές μοιάζει να οφείλεται κυρίως σε σταδιακό κορεσμό του κασσίτερου με την σύμπλεξη του χλωριούχου ιόντος και σε μη αντιστρεπτή αποδέσμευση αυτού λόγω της στερικής παρεμπόδισης της πολυστυρενικής αλυσίδας.

8 ΕΗΙ χλωριούχων με τριοργανο-μονοκασσιτερικές ενώσεις

Η μεγαλύτερη ποσότητα χλωριούχων βρίσκεται αναμφισβήτητα στους ωκεανούς. Η συγκέντρωσή του στο θαλασσινό νερό είναι περίπου 0,5 M δηλαδή 10 φορές μεγαλύτερη από αυτή οποιουδήποτε άλλου ανιόντος στη θάλασσα και χίλιες φορές μεγαλύτερη από τη συγκέντρωσή του στα επιφανειακά νερά.

Το ανώτερο ενδεικτικό όρια του χλωριούχου ανιόντος στο νερό ανθρώπινης κατανάλωσης είναι <250 mg/L.¹⁹³ Σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις γίνεται αισθητή η αλμυρή του γεύση και μπορεί επίσης να προκαλέσει διάβρωση στο σύστημα διανομής του νερού.¹⁹⁴

Το χλωριούχο ανιόν είναι το κυριότερο εξωκυτταρικό ανιόν στο ανθρώπινο σώμα. Μεταφέρεται εύκολα διαμέσου των κυτταρικών μεμβρανών και συμβάλλει στη διατήρηση της οσμωτικής πίεσης, της κατανομής του νερού και τη φυσιολογική ισορροπία ανιόντων κατιόντων. Η συγκέντρωση των χλωριούχων στο αίμα είναι περίπου 110 mmol/L και στα ούρα 35 mmol/L. Χαμηλή ή υψηλή συγκέντρωση του ιόντος στον ορό του αίματος έχει συνδεθεί με τη νόσο του Addison, τη νεφρική ανεπάρκεια, καρδιακή ανεπάρκεια, αφυδάτωση και τη γενική παθολογία των νεφρών.¹⁹⁵

Η ανάγκη για τον προσδιορισμό του χλωριούχου ιόντος στην κλινική ανάλυση αλλά και την περιβαλλοντική παρακολούθηση οδήγησε στην ανάπτυξη διαφόρων μεθόδων για τον προσδιορισμό αυτού του αναλύτη. Πολλές συμβατικές μέθοδοι όπως η ογκομετρική τιτλοδότηση που βασίζονται στην καταβύθιση με Ag^+ ή Hg^{+2} είναι χρονοβόρες, απαιτούν τη χρήση διαφόρων αντιδραστηρίων και δεν παρέχουν τη δυνατότητα επιτόπιων μετρήσεων, τον *in vivo* προσδιορισμό, ή μετρήσεων *real time*. Η άμεση ποτενσιομετρική μέτρηση του Cl⁻ με τη χρήση ηλεκτροδίων AgCl στερεάς επαφής⁴⁰ πάσχει από παρεμπόδιση από το βρωμιούχο ανιόν και από προσρόφηση πρωτεϊνών στην επιφάνεια του χλωριούχου αργύρου και δεν είναι κατάλληλη για την ανάλυση βιολογικών δειγμάτων.^{196,197}

ΕΗΙ υγρής πολυμερικής μεμβράνης που βασίζονται σε ιονανταλλάκτες έχουν βρει εφαρμογή στη φυσιολογία και κλινική ανάλυση.^{158,192} Οι συγκεκριμένοι αισθητήρες δίνουν περίπου την ίδια επιλεκτικότητα ανεξάρτητα από τη σύσταση της μεμβράνης και δεν πληρούν τις προϋποθέσεις τις επιλεκτικότητας για ανιόντα όπως τα θειοκυανιούχα και τα σαλικυλικά ιόντα.^{198,199}

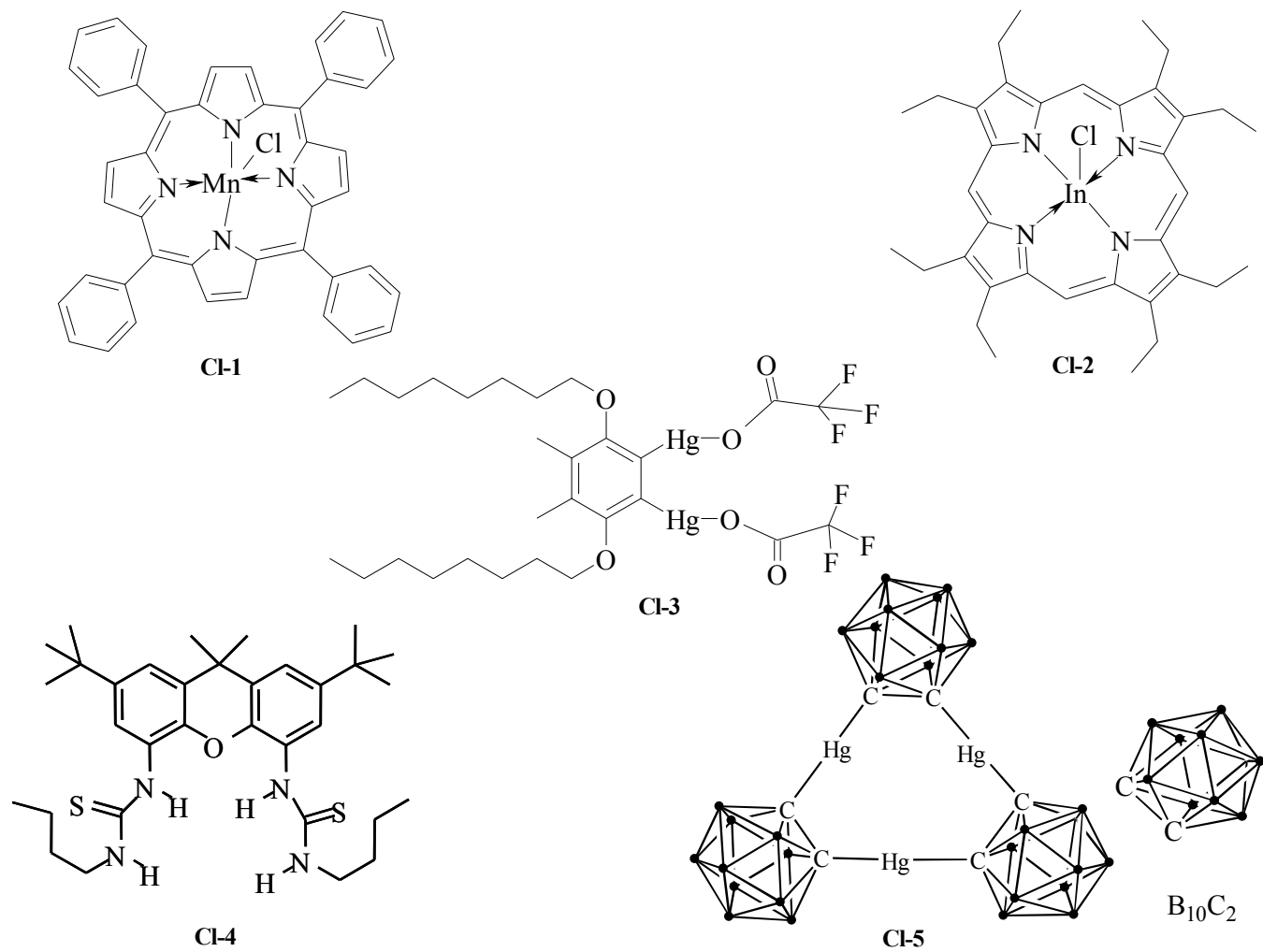
Γι αυτό το λόγο υπάρχει μεγάλη ανάγκη αλλά και ενδιαφέρον για την εύρεση ενός ιονομεταφορέα με αξιοσημείωτη επιλεκτικότητα, κατάλληλος να εφαρμοστεί σε EHI για την ανάπτυξη αισθητήρα χλωριούχων ιόντων ο οποίος θα έχει το πλεονέκτημα της άμεσης και αξιόπιστης μέτρησης.

Για την ανάπτυξη EHI χλωριούχων ιόντων έχουν μελετηθεί πορφυρίνες με μαγγάνιο (CI-1)²⁰⁰ και ίνδιο (CI-2)⁶⁷ (Εικόνα 30) με επιλεκτικότητα διαφορετική από αυτή που υπαγορεύει η σειρά του Hofmeister με σημαντική ωστόσο παρεμπόδιση από διάφορα λιπόφιλα ανιόντα όπως τα θειοκυανιούχα, νιτρώδη, ιωδιούχα και σαλικυλικά και καθίσταται δύσκολη η εφαρμογή τους στην κλινική ανάλυση.

Πολύ καλή επιλεκτικότητα στα χλωριούχα έδωσαν οργανομεταλλικές ενώσεις του υδραργύρου (CI-3) με προτίμηση στο χλώριο, έναντι των θειοκυανιούχων, των νιτρικών και υπερχλωρικών ιόντων.^{140, 141} Ωστόσο, οι ενώσεις αυτές παρουσιάζουν περιορισμένη σταθερότητα στη μεμβράνη λόγω αντικατάστασης του ανόργανου υποκαταστάτη του ιονομεταφορέα από τα ανιόντα του δείγματος

Σχετικά πρόσφατα αναφέρθηκε ιονομεταφορέας χλωριούχων που βασίζεται σε παράγωγο της διθειουρίας (CI-4) ο οποίος δεσμεύει το χλωριούχο ανιόν με δεσμούς υδρογόνου και παρουσιάζει σημαντικά μειωμένη παρεμπόδιση από τα θειοκυανιούχα, νιτρικά, ιωδιούχα και σαλικυλικά ιόντα.¹²⁶

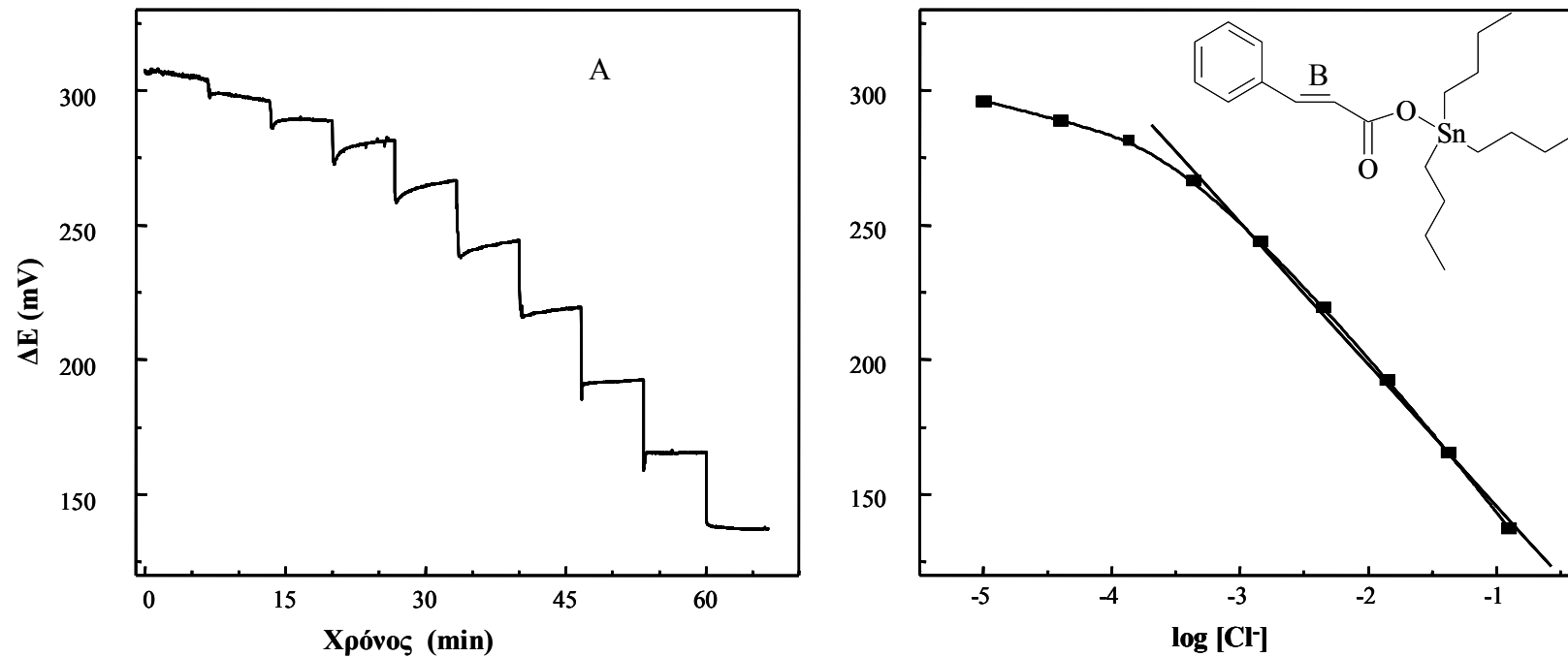
Πολύ καλή επιλεκτικότητα στα χλωριούχα με παρεμποδίσεις από τα βρωμιούχα, και τα ιωδιούχα ανιόντα και με χρόνο ζωής σχεδόν δύο μήνες έδωσε το EHI που βασίζεται σε καινούριο ιονομεταφορέα του υδραργύρου (CI-5).²⁰¹



Εικόνα 30: Ιονομεταφορείς χλωροφύλων σε EHI υγρής πολυμερικής μεμβράνης.

Η τριοργανοκασσιτερική ένωση **CI-8** (Εικόνα 23) που μελετήθηκε σε ΕΗΙ υγρής πολυμερικής μεμβράνης παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον ως ιονομεταφορέας χλωριούχων ιόντων. Η επιλεκτικότητα που επιτυγχάνεται με τη χρήση αυτού του ιονομεταφορέα σε ΕΗΙ υγρής πολυμερικής μεμβράνης είναι πολύ σημαντικός παράγοντας για επιπλέον ποτενσιομετρικές μελέτες της ένωσης αυτής με στόχο την ανάπτυξη ενός αισθητήρα χλωριούχων ο οποίος μπορεί να εφαρμοστεί επιτυχώς για την ανάλυση πραγματικών δειγμάτων. Στην Εικόνα 31 φαίνονται το γράφημα και η καμπύλη βαθμονόμησης στα χλωριούχα ιόντα του ΕΗΙ που βασίστηκε στον ιονομεταφορέα **CI-8**. Η σύσταση της μεμβράνης ήταν DOS: PVC: ιονομεταφορέας 65:33:2 % w/w αντίστοιχα. Οι μετρήσεις του σήματος λαμβάνονταν σε χρονικό διάστημα 4 λεπτών. Σε αυτό το χρονικό διάστημα είχε επιτευχθεί σταθεροποίηση του ποτενσιομετρικού σήματος. Από την καμπύλη βαθμονόμησης φαίνεται το κάτω όριο ανίχνευσης $\sim 10^{-4}$ M, το γραμμικό εύρος είναι ανάμεσα σε 4×10^{-4} έως 10^{-1} M [Cl⁻] και η ευαισθησία -53 ± 1 mV/pCl⁻.

Με στόχο την βελτιστοποίηση των αναλυτικών χαρακτηριστικών της μεμβράνης έγινε τροποποίηση των συστατικών της η οποία παρουσιάζεται αναλυτικά παρακάτω.



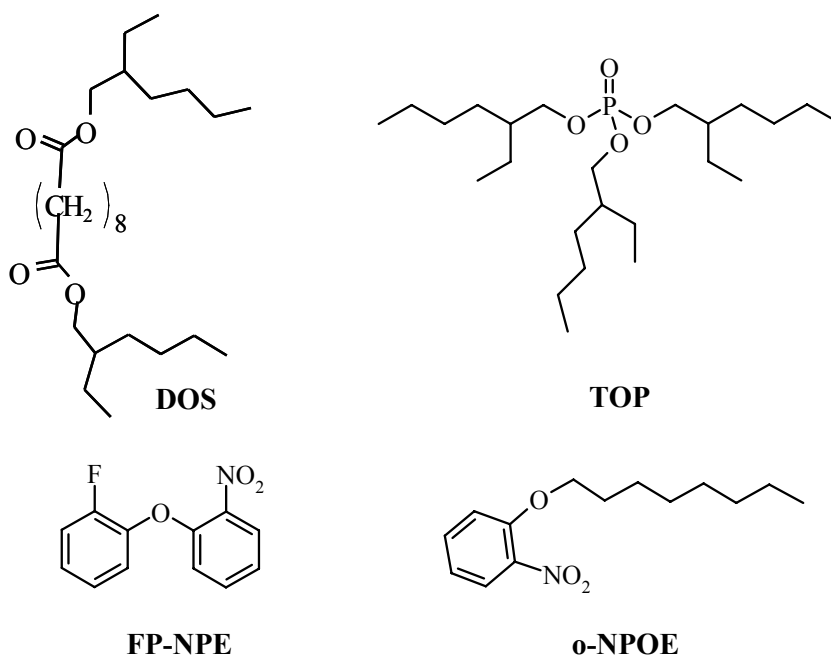
Εικόνα 31: Γράφημα (A) του δυναμικού (mV) σε συνάρτηση με το χρόνο και καμπύλη βαθμονόμησης (B) του EHI που βασίζεται στον ιονομεταφορέα Cl-8 σε συνάρτηση με το λογάριθμο της συγκέντρωσης των χλωριούχων ιόντων. Η καμπύλη βαθμονόμησης έγινε σε διάλυμα ρυθμισμένο με MES (pH 5,5).

8.1 Βελτιστοποίηση της μεμβράνης των EHI

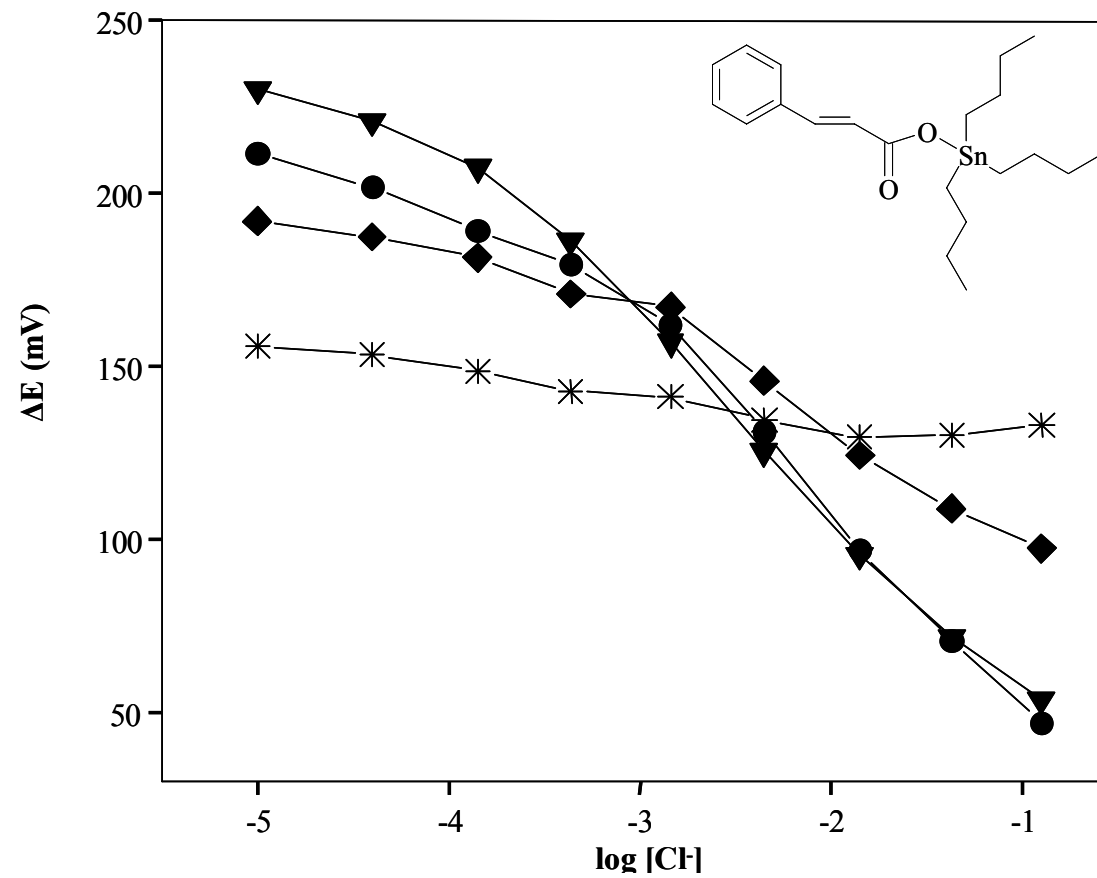
Η σύσταση της μεμβράνης επηρεάζει τα χαρακτηριστικά της ποτενσιομετρικής απόκρισης του EHI. Με στόχο τη βελτιστοποίηση των αναλυτικών χαρακτηριστικών του αισθητήρα έγιναν μελέτες όσον αφορά την επίδραση του πλαστικοποιητή της μεμβράνης και των φορτισμένων πρόσθετων.

8.1.1 Η επίδραση του πλαστικοποιητή

Με σκοπό να βελτιστοποιηθεί η ποτενσιομετρική απόκριση του EHI που βασίζεται στον ιονομεταφορέα **Cl-8**, μελετήθηκε η επίδραση του πλαστικοποιητή της μεμβράνης στα αναλυτικά χαρακτηριστικά της ποτενσιομετρικής απόκρισης του EHI (Εικόνα 33) που βασίζεται στον ιονομεταφορέα **Cl-8**. Οι πλαστικοποιητές που χρησιμοποιήθηκαν φαίνονται στην Εικόνα 32.



Εικόνα 32: Οι δομές των πλαστικοποιητών DOS (dioctyl sebacate), TOP (trioctyl phosphate), FP-NPE (fluorophenylnitrophenyl ether) και o-NPOE (ortho-nitrophenyl octyl ether) που χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή υγρής πολυμερικής μεμβράνης του EHI.

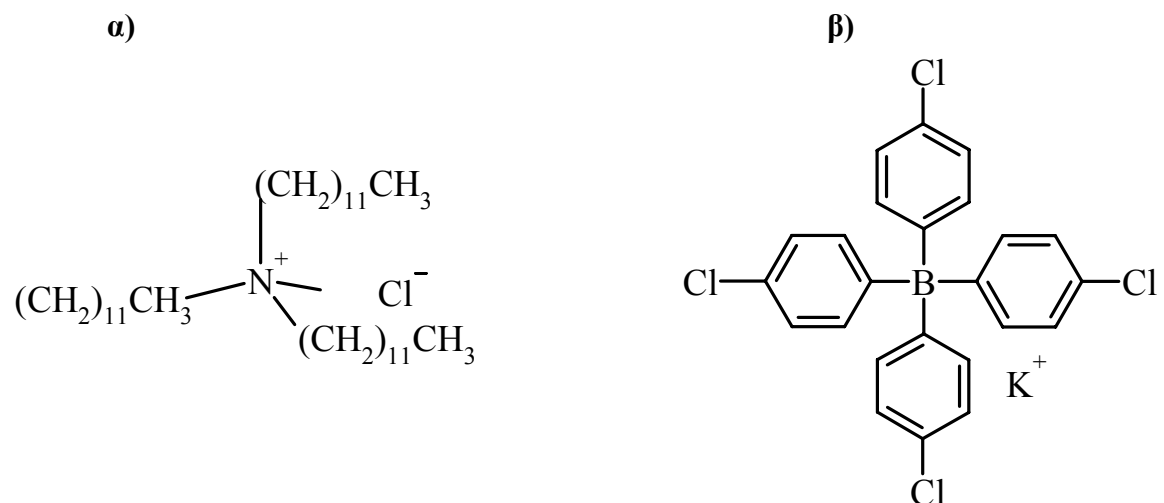


Εικόνα 33: Η επίδραση του πλαστικοποιητή της μεμβράνης στην ποτενσιομετρική απόκριση του EHI στα χλωριούχα ιόντα: ▼ DOS, ◆ o-NPOE, ● TOP, * FP NPE.

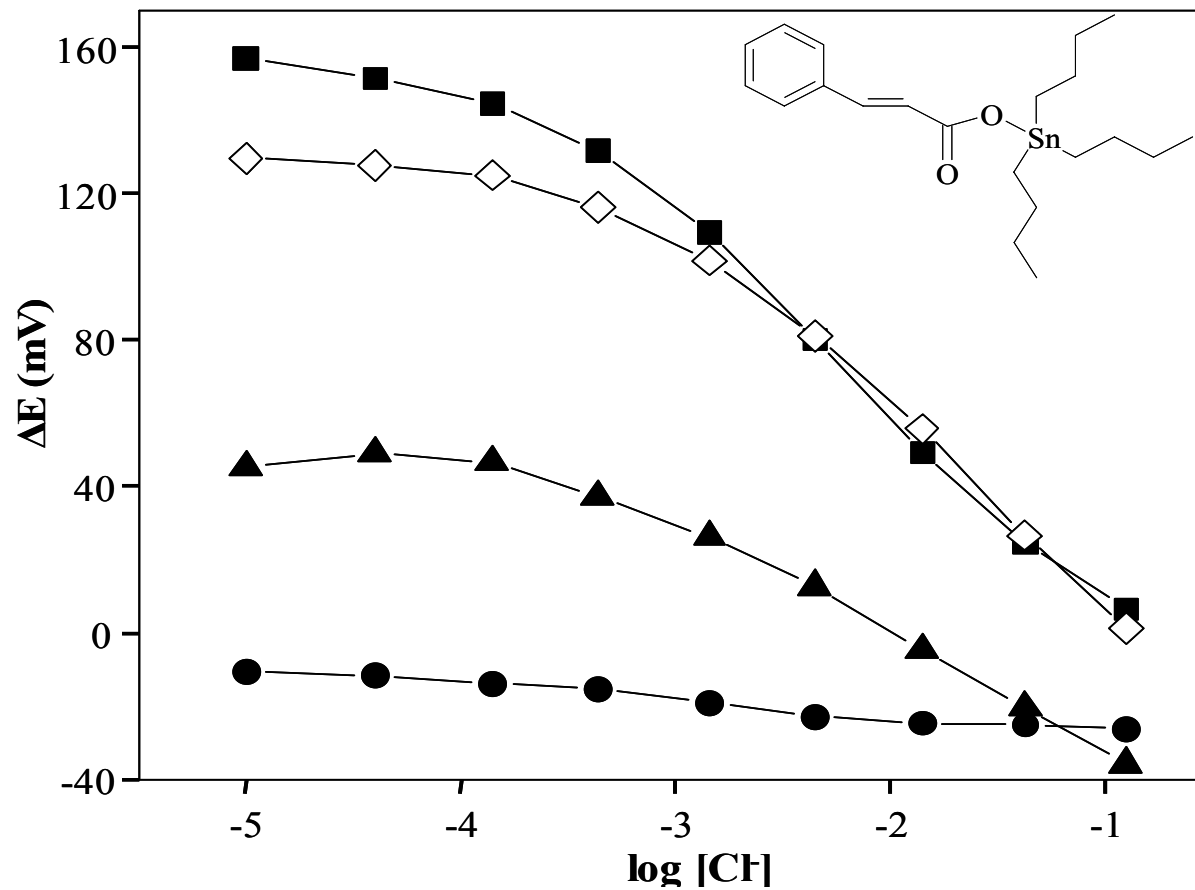
Όπως φαίνεται από την εικόνα 33, η χρήση του πλαστικοποιητή FP-NPE μειώνει δραματικά την ευαισθησία της ποτενσιομετρικής απόκρισης του EHI, ενώ η χρήση των TOP, και o-NPOE επιδρά αρνητικά στο γραμμικό εύρος όσο και στο όριο ανίχνευσης της ποτενσιομετρικής απόκρισης στο χλωριούχο ανιόν. Ως εκ τούτου, ο πλαστικοποιητής DOS δίνει τα βέλτιστα αναλυτικά χαρακτηριστικά στον αισθητήρα που βασίζεται στον ιονομεταφορέα **CI-8**.

8.1.2 Η επίδραση των φορτισμένων πρόσθετων

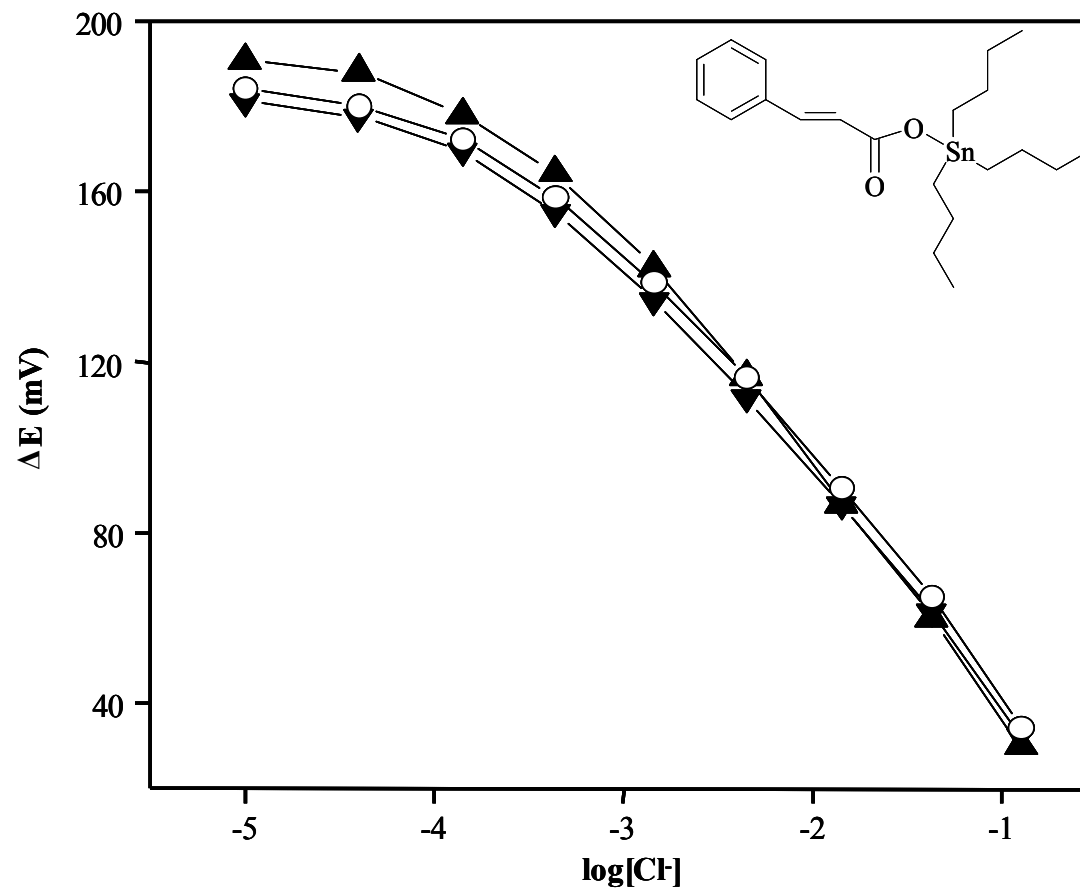
Η χρήση των φορτισμένων πρόσθετων έχει μελετηθεί σε EHI υγρής πολυμερικής μεμβράνης και έχει αποδειχθεί ευεργετική σε ορισμένες περιπτώσεις.^{39, 202, 203,201, 204} Σε αυτή την εργασία έγινε προσπάθεια βελτιστοποίησης της επιλεκτικότητας και των υπολοίπων αναλυτικών χαρακτηριστικών του EHI που βασίζεται στον ιονομεταφορέα **CI-8**. Τα φορτισμένα πρόσθετα που χρησιμοποιήθηκαν σε διάφορα ποσοστά στη μεμβράνη είναι το θετικά φορτισμένο TDMACl (tridodecyl methyl ammonium chloride) και το αρνητικά φορτισμένο KtPCIPB (potassium tetrakis 4 p-chlorophenyl borate) και φαίνονται στην Εικόνα 34. Όλες οι μεμβράνες είχαν πλαστικοποιητή DOS, πολυμερές PVC και τον ιονομεταφορέα σε ποσοστό κατά βάρος 65:33:2 % αντίστοιχα.



Εικόνα 34: Τα λιπόφιλα φορτισμένα πρόσθετα που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή υγρής πολυμερικής μεμβράνης α) TDMACl και β) KtPCIPB.



Εικόνα 35: Η επίδραση του θετικά φορτισμένου πρόσθετου TDMACl στην ποτενσιομετρική απόκριση του EHI στο χλωριούχο ανιόν. Επί τοις εκατό μοριακή συγκέντρωση του πρόσθετου σε σχέση με τον ιονομεταφορέα ■ 0%, ● 2,5 %, ▲ 5 %, ◇ 10 %. Η καμπύλες βαθμονόμησης έγιναν σε διάλυμα ρυθμισμένο με MES (pH 5,5).



Εικόνα 36: Η επίδραση του αρνητικά φορτισμένου πρόσθετου KTrCIPB στην ποτενσιομετρική απόκριση του EHI στο χλωριούχο ανιόν. Επί τοις εκατό μοριακή συγκέντρωση του πρόσθετου σε σχέση με τον ιονομεταφορέα: ▲ 0%, ▼ 5% ○ 10 %. Η καμπύλες βαθμονόμησης έγιναν σε διάλυμα ρυθμισμένο με MES (pH 5,5).

Η χρήση του αρνητικά φορτισμένου πρόσθετου TDMACl (Εικόνα 35) δεν επέφερε καμία βελτίωση στην ποτενσιομετρική απόκριση του EHI στο χλωριούχο ανιόν. Σε μικρές μοριακές συγκεντρώσεις η ποτενσιομετρική απόκριση μειώνεται δραματικά, όπως επίσης το γραμμικό εύρος και το χαμηλό όριο ανίχνευσης. Λόγω της πολύ μικρής σταθεράς σχηματισμού του ιονομεταφορέα με το χλωρανιόν η σειρά επιλεκτικότητας ομοιάζει με αυτή του Hofmeister ήδη με τη χρήση μικρής ποσότητας θετικά φορτισμένου πρόσθετου (5 % mole TDMACl). Η χρήση του αρνητικά φορτισμένου πρόσθετου KTrCIPB σε μικρές μοριακές συγκεντρώσεις στη μεμβράνη δεν είχε καμία επίδραση στα αναλυτικά χαρακτηριστικά του αισθητήρα (Εικόνα 36). Σε μοριακές συγκεντρώσεις άνω του 25% αρχίζει σημαντική μείωση στην συνολική ποτενσιομετρική απόκριση στο χλωριούχο ανιόν και η επιδείνωση της επιλεκτικότητας. Η χρήση των φορτισμένων πρόσθετων δεν επέφερε καμία βελτίωση στην επιλεκτικότητα στα χλωριούχα, ούτε συμφωνεί με το μοντέλο που παρουσιάστηκε στην παράγραφο 3.1.3.1.

8.2 Ποτενσιομετρικές μελέτες EHI στερεάς επαφής

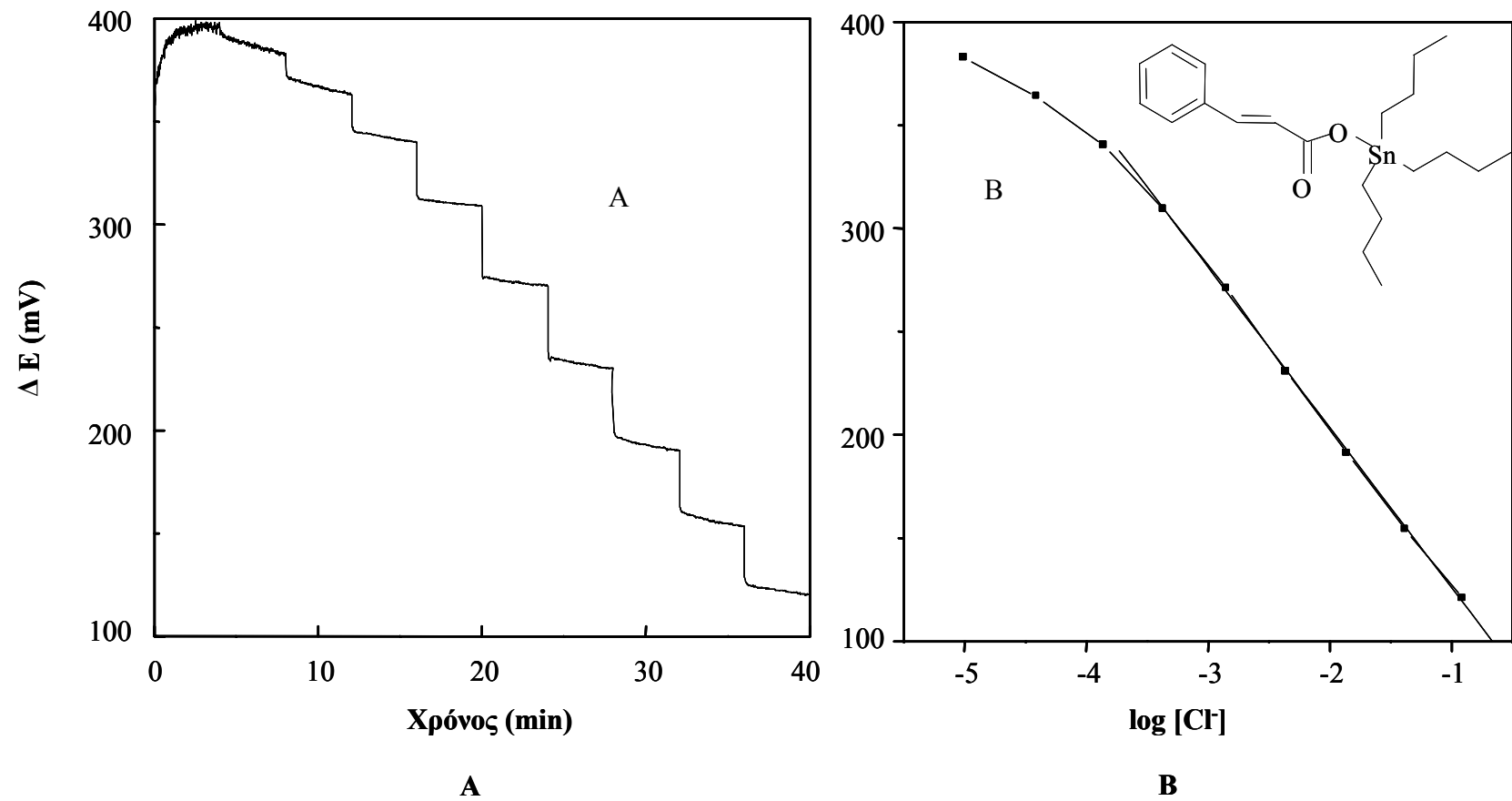
Η χρήση λιπόφιλων τριοργανοκασιτερικών ενώσεων ως ιονομεταφορείς σε EHI υγρής πολυμερικής μεμβράνης δεν επέφερε την αναμενόμενη αύξηση του χρόνου ζωής του EHI. Για αυτό το λόγο προχωρήσαμε σε μία άλλη τεχνική επίλυσης του παραπάνω προβλήματος.

Δεδομένου ότι τα συμβατικά EHI (με εσωτερικό αναφορικό διάλυμα ηλεκτρολύτη) που βασίζονται σε οργανοκασιτερικές ενώσεις έχουν δείξει μικρούς χρόνους ζωής και περιορισμένη σταθερότητα σήματος¹⁷⁴ χρησιμοποιήσαμε την πρόσφατα ανεπτυγμένη τεχνολογία των EHI στερεάς επαφής¹⁴ για την κατασκευή του EHI. Στα EHI στερεάς επαφής εξαλείφεται το εσωτερικό αναφορικό διάλυμα και αντικαθίσταται από αγωγίμο άνθρακα, πάνω στον οποίο επιστρώνεται η υγρή πολυμερική μεμβράνη. Στον άνθρακα γίνεται προσρόφιση του ιονομεταφορέα, ο οποίος εκρέει αργά προς τη μεμβράνη και την εμπλουτίζει με τον ιονομεταφορέα, (που λόγω περιορισμένης λιποφιλίας χάνεται προς το διάλυμα του αναλύτη). Με τον τρόπο αυτό αυξάνει σημαντικά ο χρόνος ζωής του EHI και καθίσταται δυνατή η ευκολότερη μελέτη του.

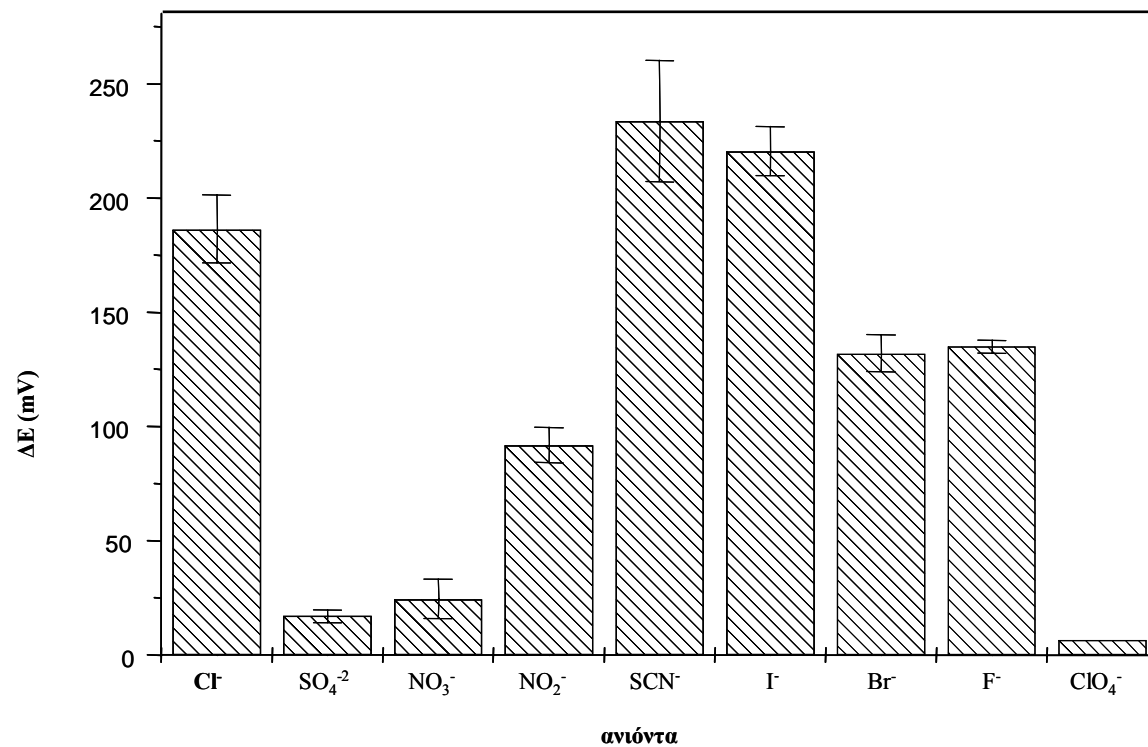
Για την ανάπτυξη του ΕΗΙ στερεάς επαφής χρησιμοποιήθηκε ο ιονομεταφορέας **CI-8**, ο οποίος όπως δείχθηκε έχει καλή επιλεκτικότητα στο χλωριούχο ανιόν όταν εισαχθεί σε υγρή πολυμερική μεμβράνη.

Το γράφημα και η καμπύλη βαθμονόμησης στα χλωριούχα ιόντα του ΕΗΙ στερεάς επαφής που βασίστηκε στον ιονομεταφορέα **CI-8** φαίνονται στην Εικόνα 37. Οι μετρήσεις του σήματος λαμβάνονταν σε χρονικό διάστημα 2 λεπτών. Σε αυτό το χρονικό διάστημα είχε επιτευχθεί σταθεροποίηση του ποτενσιομετρικού σήματος. Από την καμπύλη βαθμονόμησης το άνω όριο ανίχνευσης φάνηκε ότι ήταν μικρότερο από $10^{-4,5}$ M, το γραμμικό εύρος ήταν 4×10^{-4} έως 10^{-1} M [Cl⁻] και η ευαισθησία -77 ± 1 mV.

Έγινε εκτίμηση του ΕΗΙ στερεάς επαφής όσον αφορά την ποτενσιομετρική του απόκριση σε διάφορα ανιόντα σε ρυθμισμένα υδατικά διαλύματα. Η ποτενσιομετρική απόκριση σε κάθε ανιόν μετρήθηκε τρεις διαδοχικές φορές και υπολογίστηκε η σταθερή απόκλιση για κάθε σετ μετρήσεων (Εικόνα 38). Η σειρά της επιλεκτικότητας που λαμβάνεται με αυτόν τον αισθητήρα είναι πολύ διαφορετική από αυτή που λαμβάνεται με τη χρήση ιονανταλλακτών ανιόντων. Η επιλεκτικότητα στο χλωριούχο ανιόν είναι σημαντικά βελτιωμένη, ιδιαίτερα όσον αφορά τα λιπόφιλα υπερχλωρικά και νιτρικά ανιόντα. Τα αποτελέσματα αυτά υποδηλώνουν ότι μπορεί να επιτευχθεί η εφαρμογή αυτού του αισθητήρα σε δείγματα βιολογικής προέλευσης.



Εικόνα 37: Γράφημα (A) του δυναμικού (mV) σε συνάρτηση με το χρόνο και καμπύλη βαθμονόμησης (B) του EHI στερεάς επαφής που βασίζεται στον ιονομεταφορά 3 σε συνάρτηση με το λογάριθμο της συγκέντρωσης των χλωριούχων ιόντων. Η καμπύλη βαθμονόμησης έγινε σε διάλυμα ρυθμισμένο με MES (pH 5,5).



Εικόνα 38: Ποτενσιομετρική απόκριση του EHI στερεάς επαφής που βασίζεται στον ιονομεταφορέα Cl-8 σε ρυθμισμένα υδατικά διαλύματα διαφόρων ανιόντων. (MES 10^{-3} M, pH 5,5).

Αυτό φαίνεται από τα δεδομένα στον πίνακα 3, όπου παρουσιάζονται οι ποτενσιομετρικοί συντελεστές επιλεκτικότητας του ΕΗΙ στερεάς επαφής για μερικά βιολογικώς σημαντικά ανιόντα

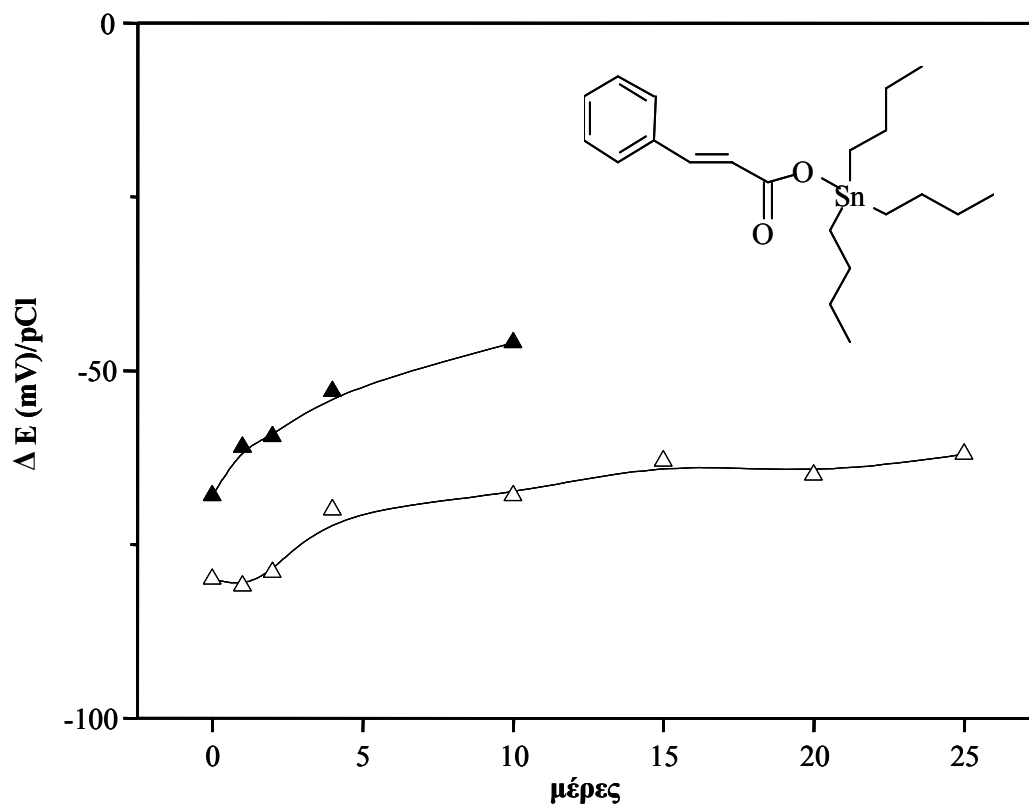
Πίνακας 3: Λογάριθμοι των ποτενσιομετρικών συντελεστών επιλεκτικότητας $\log K_{Cl,j}^{pot}$ του ΕΗΙ στερεάς επαφής που βασίζεται στον ιονομεταφορέα Cl-8, και των ΕΗΙ που περιέχουν TDMACl και Oc_3SnCl και οι απαιτούμενοι συντελεστές επιλεκτικότητας για μέγιστη παρεμπόδιση 1 % από άλλα ανιόντα στο αίμα.

ανιόν	$\log K_{Cl,j}^{pot}$			Απαιτούμενοι συντελεστές επιλεκτικότητας για μετρήσεις στο αίμα
	Ιονομεταφορέας Cl-8	TDMACl	Oc_3SnCl	
Cl^-	0,0	0,0	0,0	0,0
SO_4^{2-}	-4,1	-0,9	-5	<-1,3
SCN^-	+0,7	+3,8	+2	<+1,7
Br^-	-0,1	+1,4	+0,3	<+0,7
$H_2PO_4^-$	-	+1,3	-	<+0,9

Οι συντελεστές επιλεκτικότητας που έχουν αναφερθεί για ΕΗΙ που βασίζονται στον ιονανταλλάκτη TDMACl¹⁴¹ και στον τριοκτυλοχλωριούχο κασσίτερο¹⁵⁸ παρατίθενται στον ίδιο πίνακα για λόγους σύγκρισης. Επίσης, στον ίδιο πίνακα αναγράφονται οι ποτενσιομετρικοί συντελεστές επιλεκτικότητας που απαιτούνται για μετρήσεις χλωριούχων ιόντων στο αίμα, με μέγιστο σφάλμα 1% εξαιτίας των παρεμποδίζοντων ανιόντων.¹⁵⁸ Από τις τιμές που παρουσιάζονται φαίνεται ότι το ΕΗΙ που βασίζεται στην ένωση Cl-8 όχι μόνο ικανοποιεί τις προϋποθέσεις για μετρήσεις στο αίμα αλλά ταυτόχρονα δείχνει ποτενσιομετρικούς συντελεστές επιλεκτικότητας καλύτερους από αυτούς που δίνουν οι εμπορικά διαθέσιμοι αισθητήρες χλωριούχων.

Η δυνατότητα εφαρμογής αυτού του EHI σε μετρήσεις σε πραγματικά δείγματα έχει αξιολογηθεί με τον προσδιορισμό των χλωριούχων ιόντων σε τεχνητό ορό αίματος.²⁰⁵ Η ανάκτηση που επιτεύχθηκε με τη χρήση αυτού του EHI για συγκεντρώσεις 2×10^{-2} και $12 \times 10^{-3} \text{ M } [\text{Cl}^-]$ ήταν 115 και 102 % αντίστοιχα.²⁰⁵

Ο χρόνος ζωής του EHI στερεάς επαφής ήταν μεγαλύτερος από ένα μήνα, κατά τη διάρκεια του οποίου η ευαισθησία του EHI δεν έπεσε κάτω από 55 mV/pCl. Για λόγους σύγκρισης παρουσιάζεται την Εικόνα 39 η μεταβολή της ευαισθησίας της ποτενσιομετρικής απόκρισης στα χλωριούχα με το χρόνο, ενός συμμετρικού κι ενός EHI στερεάς επαφής, που περιέχουν τον ιονομεταφορέα Cl-8. Είναι φανερό ότι η χρήση της διάταξης του EHI στερεάς επαφής δίνει λύση στο πρόβλημα του περιορισμένου χρόνου ζωής της μεμβράνης που περιέχει τον ιονομεταφορέα αυτό.



Εικόνα 39: Μεταβολή της ευαισθησίας της ποτενσιομετρικής απόκρισης στα χλωριούχα των EHI που περιέχουν τον ιονομεταφορέα Cl-8 σαν συνάρτηση του χρόνου. Συμμετρικό EHI▲, EHI στερεάς επαφής Δ.

8.2.1 Εφαρμογή του EHI στερεάς επαφής σε σύστημα συνεχούς ροής

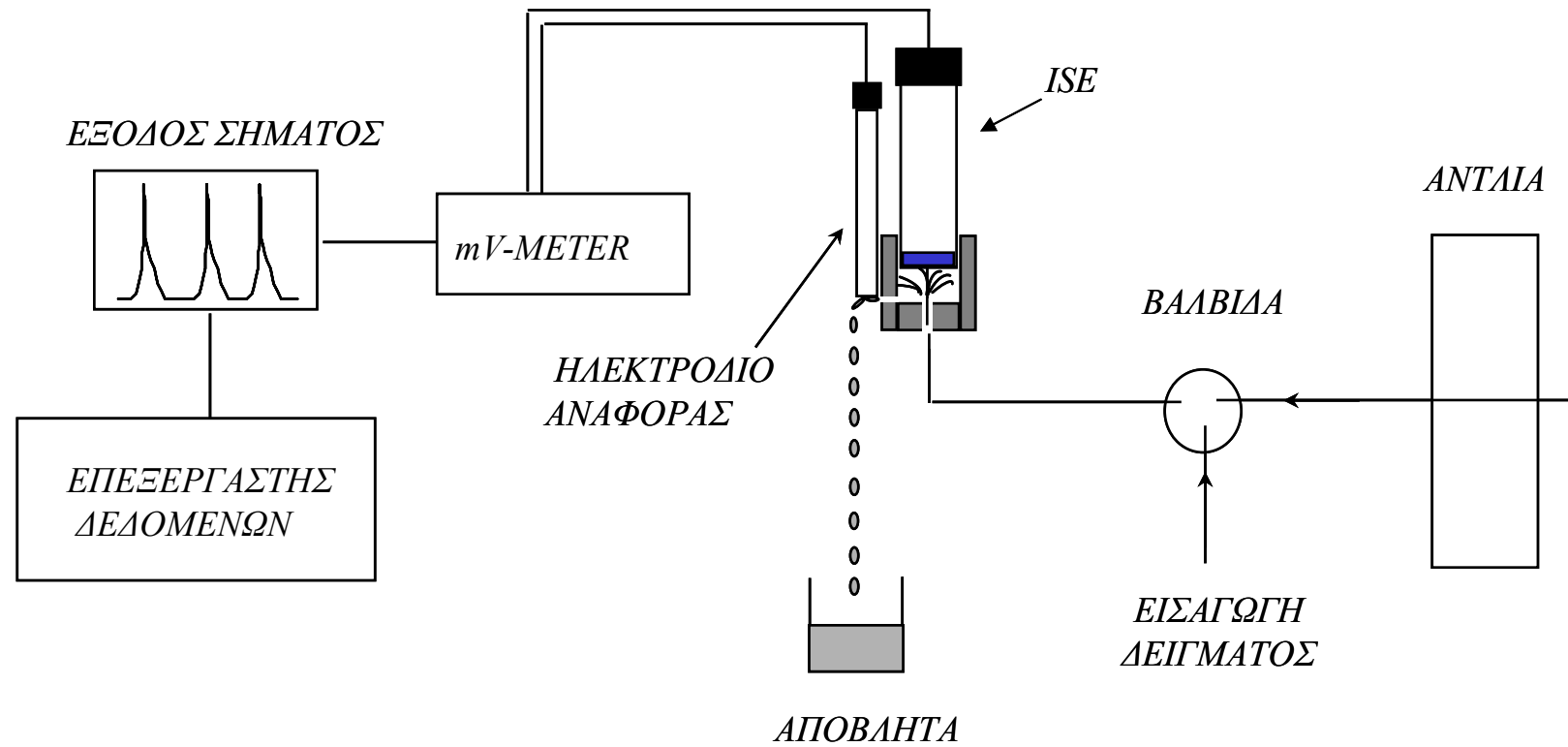
Το ηλεκτρόδιο που βασίζεται στον ιονομεταφορέα **CI-8** χρησιμοποιήθηκε ως αισθητήρας σε σύστημα συνεχούς ροής (Εικόνα 40). Το σύστημα συνεχούς ροής περιγράφεται αναλυτικά αλλού.²³³ Συνοπτικά αναφέρουμε ότι ο ρυθμός ροής του διαλύματος του ηλεκτρολύτη προς τη μεμβράνη του ηλεκτροδίου ήταν 1 ml ανά λεπτό και ο όγκος εισαγωγής του δείγματος ήταν 300 μl.

Έγινε καμπύλη βαθμονόμησης με διάλυμα χλωριούχου καλίου (MES 0,001 M, pH 5,5). Στην Εικόνα 41 φαίνεται το γράφημα της ποτενσιομετρικής απόκρισης του EHI με τον ιονομεταφορέα **CI-8**. Το δυναμικό της βάσης είναι σταθερό, ενώ η επιστροφή στο σήμα της βάσης είναι γρήγορη. Η ευαισθησία του αισθητήρα στο σύστημα συνεχούς ροής είναι -57 ± 3 mV/p[Cl⁻] και ο συντελεστής μεταβλητότητας για κάθε ομάδα μετρήσεων δεν είναι μεγαλύτερος από 6%. Επομένως, με αυτό τον τρόπο μπορεί να επιτευχθεί γρήγορη ανάλυση με ρυθμό 20-30 δείγματα την ώρα.

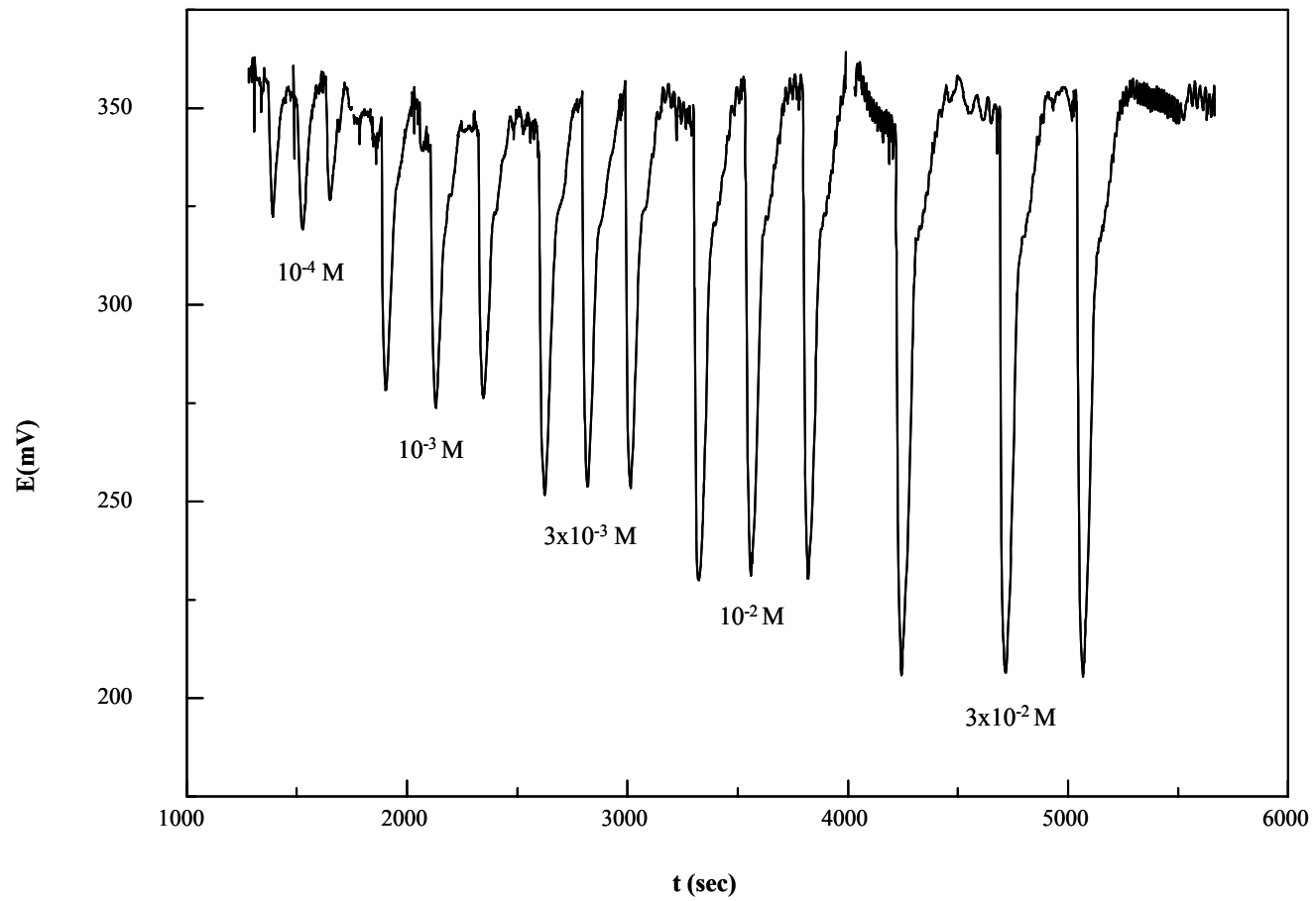
8.3 Συμπεράσματα

Η τριβουτυλο-κασσιτερική ένωση **CI-8** που χρησιμοποιήθηκε σε αυτή την εργασία έχει ορισμένα χαρακτηριστικά που την καθιστούν καλύτερο ιονομεταφορέα χλωριούχων ιόντων σε σχέση με τον εμπορικά διαθέσιμο τριόκτυλο-χλωριούχο κασσίτερο. Η ικανότητα του καρβονυλικού οξυγόνου να συναρμόζεται ενδομοριακά με το άτομο του κασσίτερου¹⁶⁴ μειώνει την οξύτητα κατά Lewis του κασσίτερου. Αυτός ο δεσμός οδηγεί σε ένα πιο σταθερό και αντιστρεπτό σύστημα, κι επομένως σε ένα καλύτερο ιονομεταφορέα EHI.

Η εφαρμογή του EHI σε σύστημα συνεχούς ροής έδειξε ότι η απόκρισή του στο χλωριούχο ανιόν είναι γρήγορη, αντιστρεπτή και επαναλήψιμη. Η επιλεκτικότητα που επιτεύχθηκε με αυτόν τον αισθητήρα είναι τέτοια που επιτρέπει την εφαρμογή του σε αναλύσεις αίματος, ενδεχομένως και σε άλλα υδατικά διαλύματα.



Εικόνα 40: Σύστημα συνεχούς ροής.



Εικόνα 41: Γράφημα της ποτενσιομετρικής απόκρισης του EHI στερεάς επαφής σε υδατικά διαλύματα του χλωριούχου ανιόντος διαφόρων συγκεντρώσεων, σε σύστημα συνεχούς ροής.

9 Διοργανο-δικασσιτερικές ενώσεις ως ιονομεταφορείς σε EHI υγρής πολυμερικής μεμβράνης

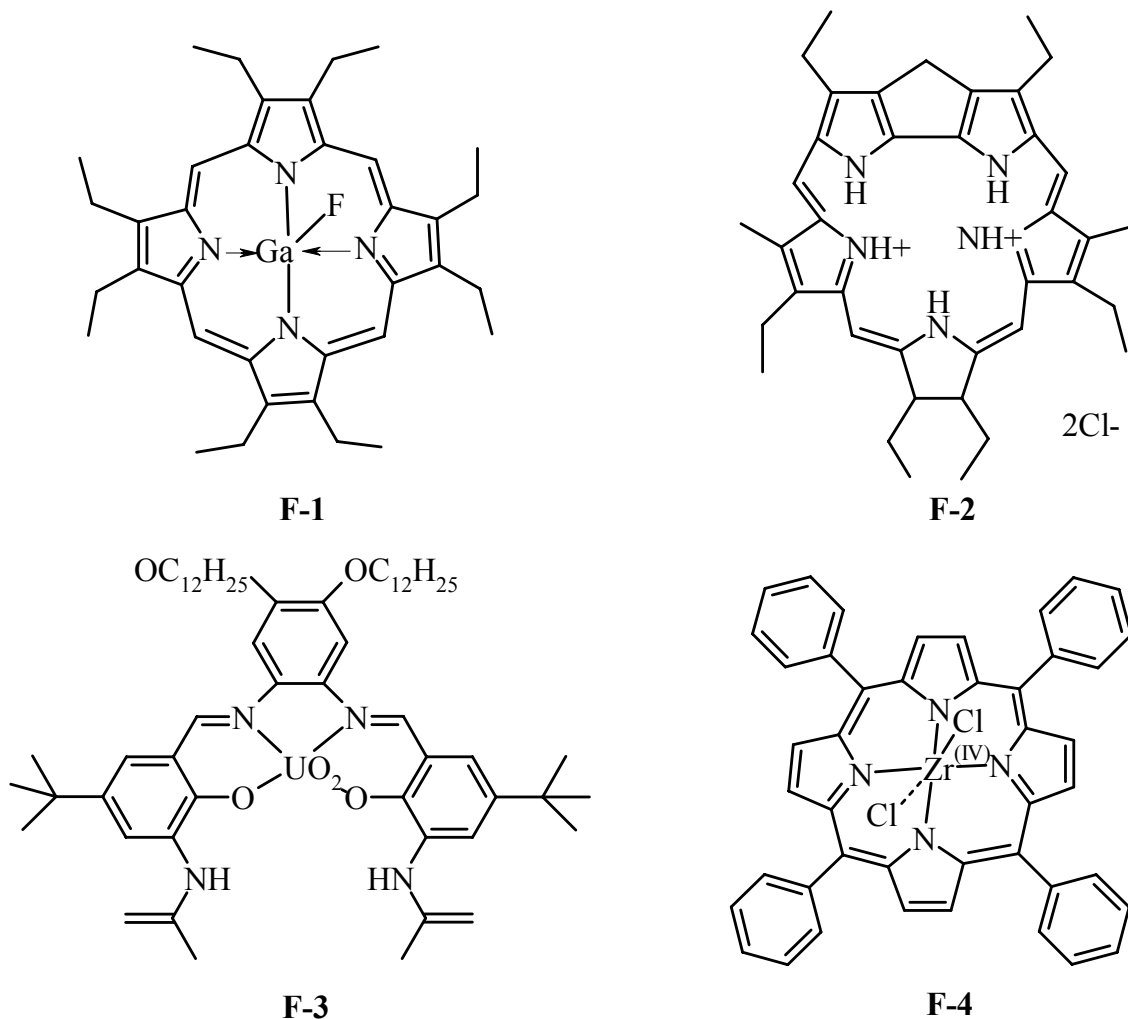
Η χημική αναγνώριση των ανιόντων από διοργανο-δικασσιτερικές ενώσεις έχει μελετηθεί αρκετά μέχρι σήμερα. Έχει δειχθεί κυρίως με φασματοσκοπία NMR μεταβαλλόμενης θερμοκρασίας και περίθλαση ακτίνων X (variable temperature NMR spectroscopy, single crystal X ray diffraction analysis) ότι τόσο οι κυκλικές όσο και οι ανοιχτής αλυσίδας διοργανο-δικασσιτερικές ενώσεις με ανόργανους υποκαταστάτες αλογόνα, δρουν ως διδοντικά οξέα κατά Lewis ως προς τις βάσεις κατά Lewis, όπως είναι το φθοριούχο ανιόν.²⁰⁶⁻²¹²

Το φθοριούχο ανιόν εξαιτίας της πολύ μεγάλης (αρνητικής) ελεύθερης ενέργειας ενυδάτωσής του δύσκολα ανιχνεύεται με EHI υγρής πολυμερικής μεμβράνης. Το πιο συχνά χρησιμοποιούμενο ηλεκτρόδιο για τον προσδιορισμό των φθοριούχων είναι το ηλεκτρόδιο κρυστάλλου που βασίζεται σε LaF_3 που περιέχει EuF_2 .²¹³ Αυτό το ηλεκτρόδιο έχει πολύ καλά αναλυτικά χαρακτηριστικά όσον αφορά τόσο την επιλεκτικότητα όσο και το γραμμικό εύρος απόκρισης αλλά και το χρόνο ζωής. Το κυριότερο μειονέκτημά του είναι το υψηλό κόστος αγοράς του και η δυσκολία μικροποίησής του. Σήμερα γίνονται προσπάθειες για την εύρεση ιονομεταφορέων που αλληλεπιδρούν επλεκτικά με το ιόν του φθορίου για την ανάπτυξη του απλούστερου ηλεκτροδίου υγρής πολυμερικής μεμβράνης.

Στη βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί αρκετά μόρια για την χημική αναγνώριση των φθοριούχων²¹⁴⁻²¹⁸ αλλά δεν έχουν εξεταστεί ως προς την καταλληλότητά τους για την ανάπτυξη EHI φθοριούχων. Πρόσφατα έχουν αναφερθεί μερικοί ιονομεταφορείς οι οποίοι όταν εισαχθούν σε υγρές πολυμερικές μεμβράνες δίνουν αισθητήρες με επιλεκτικότητα διαφορετική από αυτή που υπαγορεύει η σειρά επιλεκτικότητας του Hofmeister^{219,66,220} (Εικόνα 42). Μία πορφυρίνη με γάλλιο (**F-1**)⁶⁶ χρησιμοποιήθηκε ως ιονομεταφορέας σε EHI με επιλεκτικότητα στο φθοριούχο ανιόν μεγαλύτερη από αυτή στα νιτρικά, ιωδιούχα και χλωριούχα ιόντα. Ένα EHI που βασίζεται σε σαμφειρίνη (**F-2**)²²⁰ έδωσε επιλεκτικότητα στα φθοριούχα διαφορετική από αυτή της σειράς του Hofmeister με το φθοριούχο ανιόν να προτιμάται έναντι του χλωριούχου και βρωμιούχου ιόντος. Οργανομεταλλικές ενώσεις του ουρανίου (**F-3**)²¹⁹ που χρησιμοποιήθηκαν σε αισθητήρες επαγόμενου πεδίου παρουσίασαν προτίμηση στο ανιόν του φθορίου έναντι άλλων ανιόντων που εξετάστηκαν. Σε αυτή την περίπτωση

το φθοριούχο ανιόν συμπλέκεται από το όξινο κατά Lewis κέντρο UO^+ ενώ ταυτόχρονα σχηματίζει δεσμό υδρογόνου με τους αμιδικούς υποκαταστάτες.

Τελευταία αναφέρθηκε πορφυρίνη με ζirkόνιο Zr (IV) (F-4), η οποία σε υγρή πολυμερική μεμβράνη έδωσε πολύ καλή επιλεκτικότητα στα φθοριούχα έναντι των λιπόφιλων υπερχλωρικών, θειοκυανιούχων, ιωδιούχων και των νιτρικών ιόντων.²²¹



Εικόνα 42: Δομή των ενώσεων που έχουν μελετηθεί ως ιονομεταφορείς φθοριούχων σε υγρές πολυμερικές μεμβράνες.

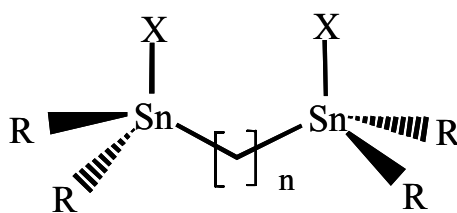
Οι πολυδοντικές ενώσεις του κασσίτερου είναι πολύ ελκυστικά μόρια για την χημική αναγνώριση υδρόφιλων ανιόντων όπως τα φωσφορικά και τα φθοριούχα.^{222,162,223} Συγκεκριμένα, οργανοδικασσιτερικές ενώσεις με ένα ηλεκτρωνητικό υποκαταστάτη και δύο φαινύλια έχουν δώσει εξαιρετική επιλεκτικότητα στο φθοριούχο ανιόν, έναντι άλλων ανιόντων συμπεριλαμβανομένων

και των φωσφορικών^{162,163} Σύμφωνα με μελέτες ¹¹⁹Sn- NMR και ¹⁹F-NMR αυτές οι ενώσεις έχουν την ικανότητα να συμπλέκουν αλογονούχα ιόντα με προτίμηση στα φθοριούχα έναντι των χλωριούχων και των βρωμιούχων.

Σε αυτή την ενότητα χρησιμοποιήθηκαν διοργανο-δικασσιτερικές ενώσεις οι οποίες διερευνήθηκαν ως προς την ικανότητά τους να δράσουν ως ιονομεταφορείς φθοριούχων σε EHI υγρής πολυμερικής μεμβράνης.

9.1 Δομή των ιονομεταφορέων και αλληλεπίδραση με το φθοριούχο ανιόν

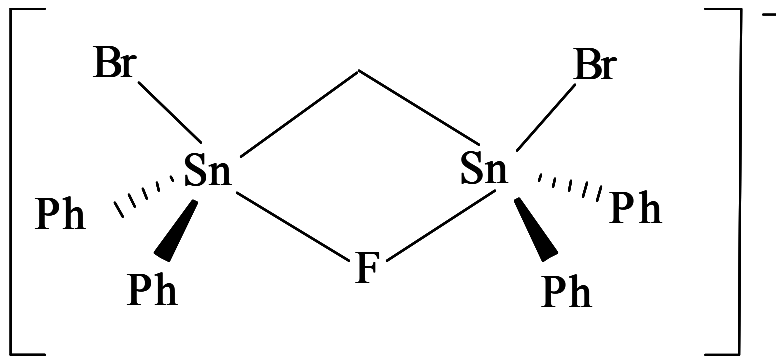
Οι διοργανοκασσιτερικές ενώσεις **F-5** έως **F-12** που μελετήθηκαν περιέχουν ένα ηλεκτραρνητικό υποκαταστάτη και δύο φαινύλια ή αλκύλια (οκτυλο ή δωδεκυλο ομάδες) ανά κασσιτερικό άτομο και φαίνονται στην Εικόνα 43. Ο ηλεκτροαρνητικός υποκαταστάτης X και η απόσταση ανάμεσα στους δύο κασσίτερους μεταβάλλονται με σκοπό να διερευνηθεί ο μηχανισμός της χημικής αναγνώρισης του φθοριούχου ανιόντος. Η σύνθεση των δικασσιτερικών ενώσεων **F-5** έως **F-10** περιγράφεται αλλού.^{209, 224-226}



ιονομεταφορέας	X	n	R
F-5	-Cl	1	Ph
F-6	-Br	1	Ph
F-7	-OCOCH ₃	1	Ph
F-8	-Cl	2	Ph
F-9	-Cl	3	Ph
F-10	-Cl	4	Ph
F-11	-F	1	C ₈ H ₁₇
F-12	-F	1	C ₁₂ H ₂₅

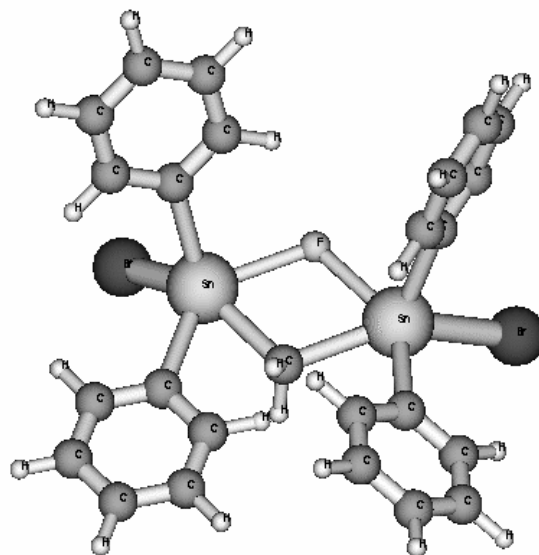
Εικόνα 43: Δομή των διοργανοκασσιτερικών ενώσεων που εξετάστηκαν.

Στην Εικόνα 44 φαίνεται η μοριακή δομή του συμπλόκου του ιονομεταφορέα **F-6** με το φθοριούχο ανιόν. Πειράματα ^{119}Sn and ^{19}F NMR έδειξαν ότι το φθοριούχο ανιόν συμπλέκεται με τα δύο κασσιτερικά άτομα με στοιχειομετρία 1:1 σχηματίζοντας το σύμπλοκο $(\text{Ph}_2\text{BrSn})_2\text{CH}_2\text{F}^{-208}$



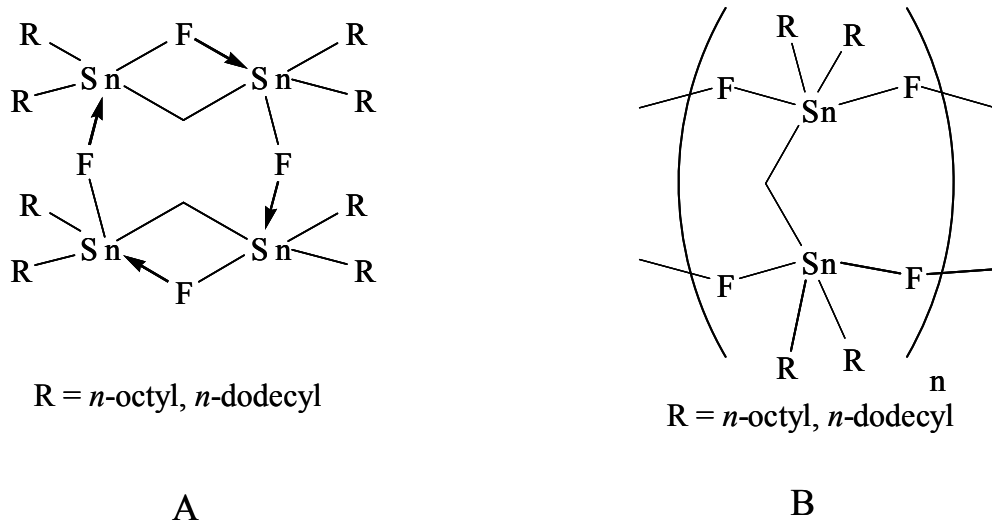
Εικόνα 44: Μοριακή δομή του συμπλόκου του ιονομεταφορέα **F-6** με το φθοριούχο ανιόν.

Στην Εικόνα 45 φαίνεται η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου του ιονομεταφορέα **F-6** με το φθοριούχο ανιόν.²⁰⁸



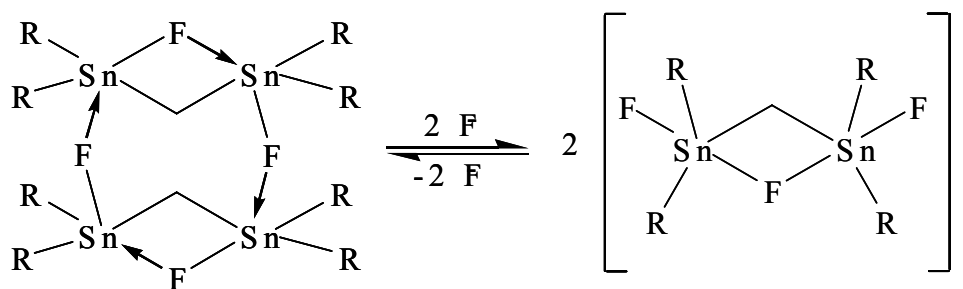
Εικόνα 45: Η κρυσταλλική δομή του του συμπλόκου του ιονομεταφορέα **F-6** με το φθοριούχο ανιόν. Η γεωμετρία του κασσίτερου είναι παραμορφωμένη τριγωνική διπυραμίδα. Το ισημερινό επίπεδο καθορίζεται από τα άτομα του άνθρακα.

Η σύνθεση των ενώσεων **F-11** και **F-12** έχει περιγραφεί από τους Jurkschat et al.²²⁷ Με βάση δεδομένα από φασματοσκοπία ¹⁹F NMR ¹¹⁹Sn NMR και από φασματοσκοπία μάζας με ηλεκτροψεκάσμο οι ενώσεις **F-11** και **F-12** μοιάζουν να υιοθετούν την δομή διμερούς σε διάλυμα²²⁷ όπως φαίνεται στην Εικόνα 46A ενώ στη στερεή κατάσταση έχει τη δομή πολυμερούς όπως φαίνεται Εικόνα 46B.



Εικόνα 46: Δομή των ιονομεταφορέων F-11 και F-12 σε διάλυμα (A) και στη στερεή κατάσταση (B).

Περαιτέρω μελέτες με φασματοσκοπία NMR έδειξαν ότι η αλληλεπίδραση του φορτίου με τον κασσίτερο γίνεται σύμφωνα με την Εικόνα 47.

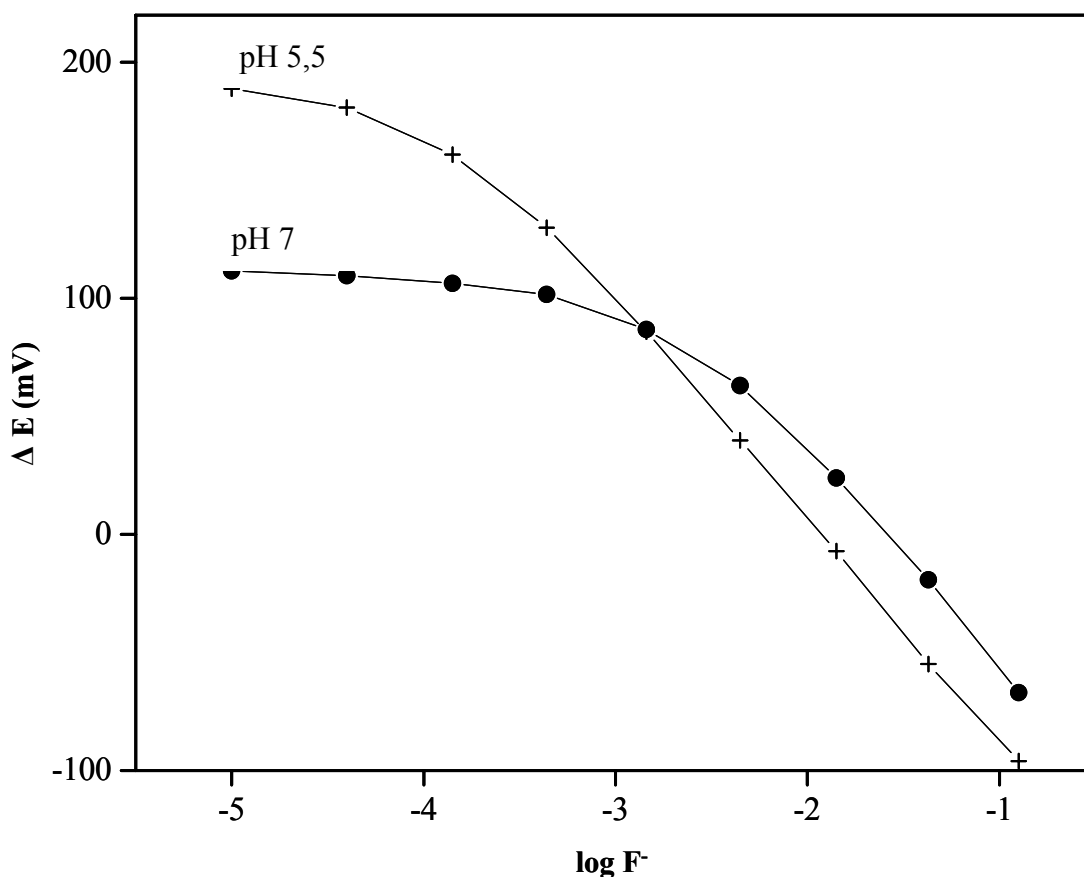


Εικόνα 47: Αλληλεπίδραση του ιονομεταφορέα F-11 με το φορτιούχο ανιόν.

9.2 Ποτενσιομετρικές μελέτες-Η επίδραση του pH

Επειδή το υδρόφιλο ανιόν του υδροξυλίου έχει παρόμοιο μέγεθος με το ανιόν του φθορίου και επομένως είναι δυνητικά παρεμποδίζον ιόν, μελετήθηκε χωριστά η λειτουργία του EHI σε συνάρτηση με το pH με μεμβράνη που περιείχε τον ιονομεταφορέα F-5 σε ποσοστό 2%, πλαστικοποιητή DOS 65% και PVC 33% w/w.

Έγιναν καμπύλες βαθμονόμησης σε pH 4 με ρυθμιστικό διάλυμα MES 10^{-2} M και σε pH 7 με ρυθμιστικό MOPS 10^{-2} M (morpholinopropane sulphonic acid). Όπως φαίνεται από την Εικόνα 48 σε pH 7 υπάρχει παρεμπόδιση από τα υδροξυλιόντα, ειδικότερα στις χαμηλότερες συγκεντρώσεις των φθοριούχων. Επίσης, η παρεμποδιστική ικανότητα των υδροξυλιόντων έχει ως συνέπεια τη μείωση της ευαισθησίας του EHI και του γραμμικού εύρους απόκρισης. Για το λόγο αυτό όλες οι ακόλουθες μελέτες έγιναν σε pH 5,5.



Εικόνα 48: Η επίδραση του pH στην ποτενσιομετρική απόκριση του EHI που περιέχει τον ιονομεταφορέα F-5. pH 7(+), pH 5,5 (●).

9.3 Η επίδραση των ανόργανων υποκαταστατών

Η δομή του ιονομεταφορέα είναι πολύ σημαντικός παράγοντας για την χημική αναγνώριση του προς ανάλυση ιόντος. Οι υποκαταστάτες στον κασσίτερο καθορίζουν την οξύτητα κατά Lewis του κασσίτερου και η απόσταση μεταξύ τους καθορίζει το διδοντικό φαινόμενο.

Η εύρεση του βέλτιστου ιονομεταφορέα εκτιμήθηκε με τη χρήση του σε EHI και με βάση την ποτενσιομετρική του απόκριση στα φθοριούχα. Αρχικά έγινε συσχέτιση της δομής των ιονομεταφορέων που περιέχουν φαινύλια ως οργανικούς υποκαταστάτες με την ποτενσιομετρική τους απόκριση στα φθοριούχα. Οι ιονομεταφορείς **F-11** και **F-12** με αλκυλομάδες ως οργανικούς υποκαταστάτες μελετήθηκαν χωριστά.

Η συνολική ποτενσιομετρική απόκριση (mV) σε διάφορα ανιόντα των EHI που βασίζονται στους ιονομεταφορείς **F-5** έως **F-7** δίνεται στον πίνακα 4. Η επιλεκτικότητα των EHI που βασίζονται στους ιονομεταφορείς αυτούς εξαρτάται από το είδος των ηλεκτραρνητικών υποκαταστατών στο άτομο του κασσίτερου.^{162, 166} Οι ηλεκτραρνητικοί υποκαταστάτες μπορούν να έχουν επίδραση στην οξύτητα κατά Lewis του κασσίτερου ή μπορούν επίσης να προκαλούν παράλληλα στερική παρεμπόδιση κι επομένως επιδρούν στο μηχανισμό της χημικής αναγνώρισης του προς ανάλυση ιόντος από τον ιονομεταφορέα. Το χλώριο είναι μικρότερο και πιο ηλεκτρονιόφιλο από το βρώμιο και το οξικό ανιόν κι επιφέρει αύξηση στην οξύτητα κατά Lewis των κασσίτερων, καλύτερη επιλεκτικότητα και μεγαλύτερη ποτενσιομετρική απόκριση στο φθοριούχο ανιόν.

Πίνακας 4: Συνολική ποτενσιομετρική απόκριση (mV) σε διάφορα ανιόντα (συγκέντρωσης 10^{-2} M) των ΕΗΙ που βασίζονται στους ιονομεταφορείς **F-5** έως **F-7**, σε υδατικά διαλύματα ρυθμισμένα με MES (pH 5,5).

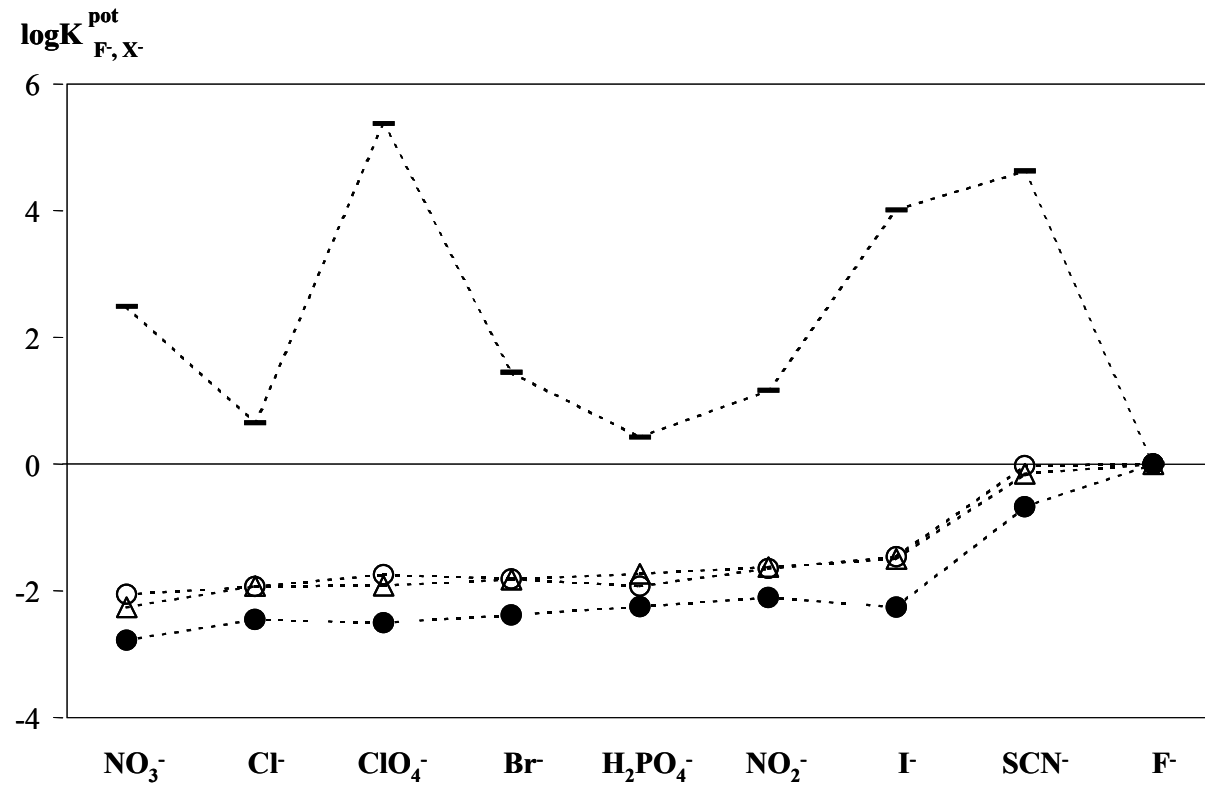
ανιόν	Ιονομεταφορείς		
	F-5	F-6	F-7
Cl ⁻	-29	-30	-16
NO ₃ ⁻	-10	-10	-9
ClO ₄ ⁻	-26	-30	-27
H ₂ PO ₄ ⁻	-41	-36	-23
Br ⁻	-33	-41	-16
NO ₂ ⁻	-50	-47	-33
I ⁻	-41	-55	-44
SCN ⁻	-134	-135	-129
F ⁻	-174	-144	-131

Στην Εικόνα 49 φαίνονται οι ποτενσιομετρικοί συντελεστές επιλεκτικότητας $\log K_{F^-,X^-}^{pot}$ των υγρών πολυμερικών μεμβρανών που περιέχουν τους ιονομεταφορείς **F-5** έως **F-7**. Για λόγους σύγκρισης δείχνονται στο ίδιο γράφημα οι ποτενσιομετρικοί συντελεστές επιλεκτικότητας μίας υγρής πολυμερικής μεμβράνης που περιέχει τον ιονανταλλάκτη TDMACl.

Η επιλεκτικότητα που επιτυγχάνεται με τις μεμβράνες που περιέχουν τους διοργανοκασσιτερικούς ιονομεταφορείς είναι πολύ διαφορετική από αυτή που δίνει ο γνωστός ανιονταλλάκτης TDMACl και η οποία δεν είναι άλλη από τη σειρά επιλεκτικότητας του Hofmeister.

Οι μεμβράνες με τους οργανοκασσιτερικούς ιονομεταφορείς είναι πιο επιλεκτικές στο υδρόφιλο ανιόν του φθορίου, έναντι σχεδόν όλων των υπολοίπων ανιόντων, συμπεριλαμβανομένων των πολύ λιπόφιλων νιτρικών και υπερχλωρικών.

Η αντικατάσταση του χλωρίου του ιονομεταφορέα **F-5** με βρώμιο ή οξικό προκαλεί μείωση στην συνολική ποτενσιομετρική απόκριση και επιλεκτικότητα των ΕΗΙ που βασίζονται στους ιονομεταφορείς **F-6** και **F-7** αντίστοιχα, στο ανιόν του φθορίου. Επομένως, το χλώριο είναι ο βέλτιστος ηλεκτραρνητικός υποκαταστάτης.



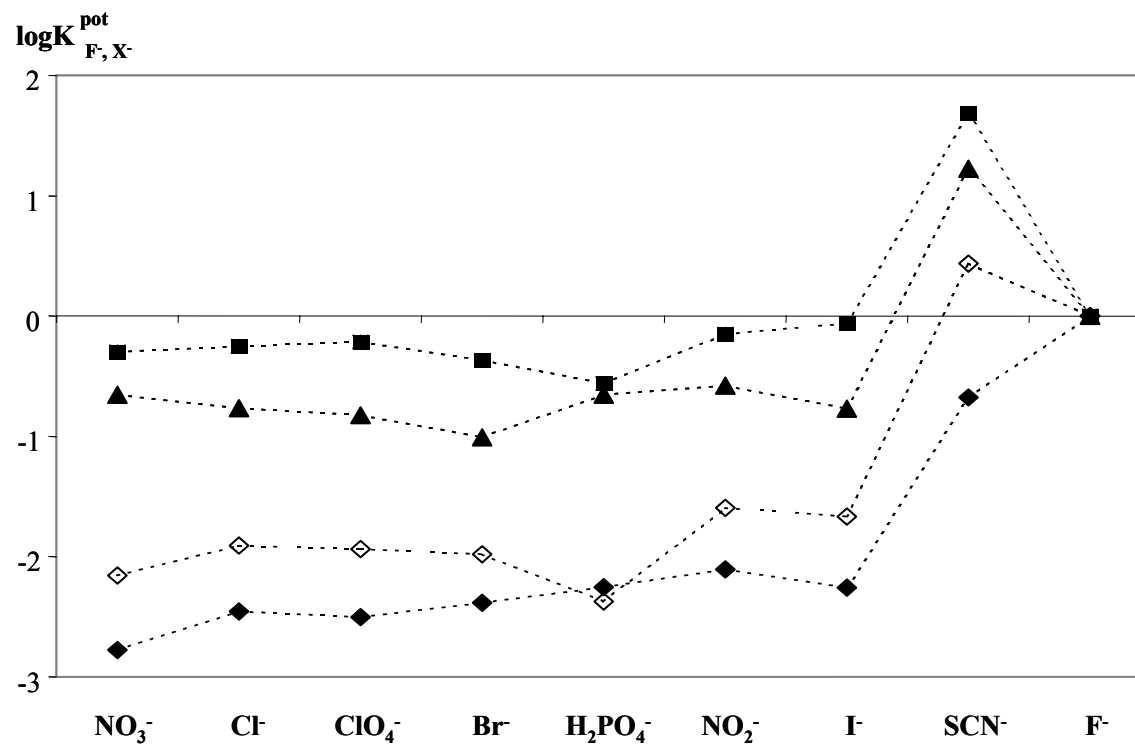
Εικόνα 49: Ποτενσιομετρικοί συντελεστές επιλεκτικότητας των ΕΗΙ με μεμβράνη DOS-PVC που βασίζονται στους ιονομεταφορείς F-5 (●), F-6 (△), F-7 (○) και σε TDMACl (-).

9.4 Επίδραση της απόστασης των κασσιτερικών ατόμων

Οι οργανοκασσιτερικές ενώσεις **F-5**, **F-8**, **F-9** και **F-10** με απόσταση ένα, δύο, τρία και τέσσερα μεθυλένια ανάμεσα στους κασσίτερους, εισήχθηκαν σε υγρές πολυμερικές μεμβράνες με σκοπό να μελετηθεί η επίδραση της απόστασης των ατόμων του κασσιτέρου στην επιλεκτικότητα της μεμβράνης του EHI.¹⁶²

Η απόσταση ανάμεσα στα άτομα του κασσίτερου καθορίζει το μέγεθος της «κοιλότητας» όπου θα φιλοξενηθεί το ανιόν του φθορίου για να αλληλεπιδράσει με τα μεταλλικά κέντρα. Η βέλτιστη απόσταση θα έχει ως αποτέλεσμα την βέλτιστη αλληλεπίδραση και θα παρέχει την βέλτιστη επιλεκτικότητα της μεμβράνης.

Όπως φαίνεται από την Εικόνα 50 η βέλτιστη επιλεκτικότητα δίνεται από την ένωση **F-5**. Η αλληλεπίδραση των φθοριούχων με τους κασσίτερους είναι βέλτιστη όταν η απόσταση των κασσίτερων είναι ένα μεθυλένιο και φθίνει με την αύξηση της απόστασης αυτής.



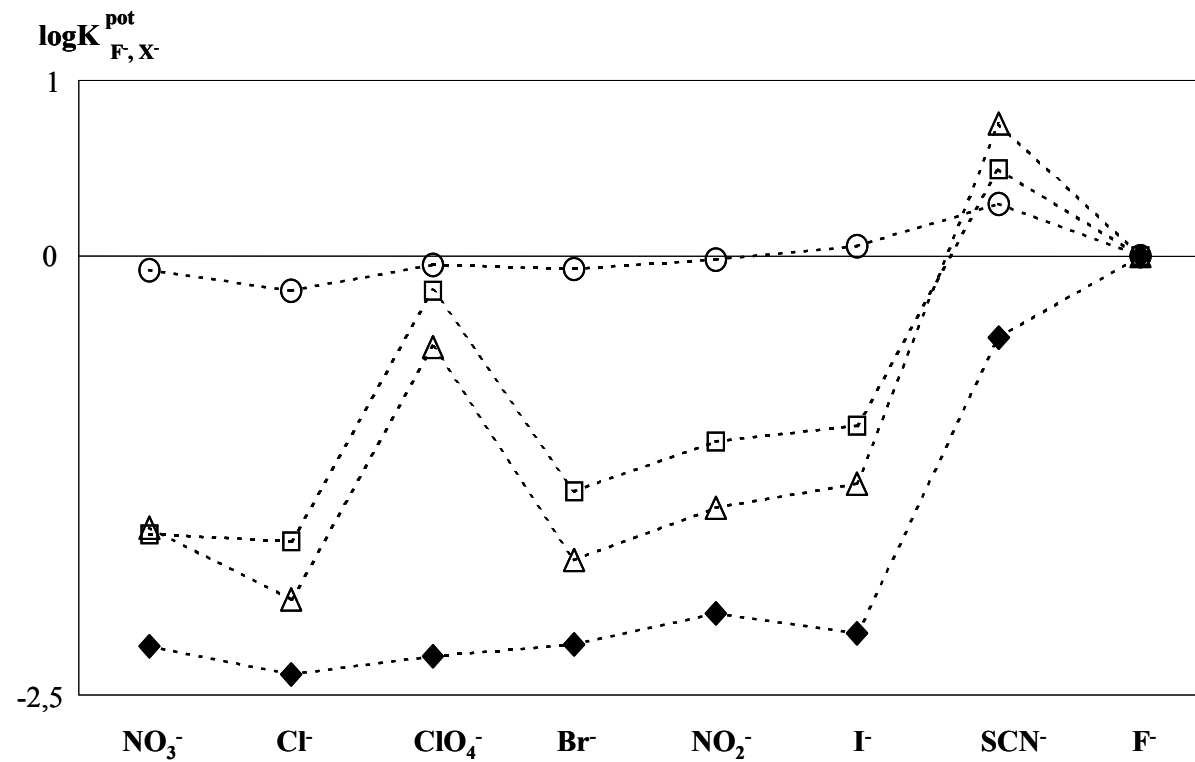
Εικόνα 50: Ποτενσιομετρικοί συντελεστές επιλεκτικότητας των ΕΗΙ με μεμβράνη DOS-PVC που βασίζονται στους ιονομεταφορείς F-5 (◆), F-8 (◇), F-9 (▲) και F-10 (■).

9.4.1 Βελτιστοποίησης της μεμβράνης του EHI

Βασισμένοι στα προηγούμενα αποτελέσματα η ένωση **F-5** κρίθηκε η καλύτερη ως ιονομεταφορέας φθοριούχων και επιλέχθηκε για περαιτέρω μελέτες που αφορούν τα βελτιστοποίησης της σύστασης της μεμβράνης για την επίτευξη καλύτερης επιλεκτικότητας ως προς το φθοριούχο ανιόν.

9.4.1.1 Επίδραση του πλαστικοποιητή

Ο πλαστικοποιητής επηρεάζει τις ποτενσιομετρικές ιδιότητες της υγρής πολυμερικής μεμβράνης μέσω διαφόρων ταυτόχρονων επιδράσεων/φαινομένων. Έτσι, μπορεί να επηρεάσει την κατανομή των ιόντων στην φάση της μεμβράνης²²⁸ μπορεί να αλλάξει τη σταθερά σύμπλεξης του ιόντος-ιονομεταφορέα,²²⁹ μπορεί να επηρεάσει την επιδιалύτωση του ιονομεταφορέα στη μεμβράνη¹²⁷ ή μπορεί να συναγωνιστεί τον ιονομεταφορέα στη δέσμευσή του με το προς ανάλυση ιόν.²⁹ Σε αυτή τη μελέτη χρησιμοποιήθηκαν οι πλαστικοποιητές DOS, TEHP, o-NPOE και FPNPE για την κατασκευή υγρών πολυμερικών μεμβρανών που περιείχαν τον ιονομεταφορέα **F-5**. Όπως φαίνεται από την Εικόνα 51 η βέλτιστη επιλεκτικότητα επιτεύχθηκε με τον πλαστικοποιητή DOS. Η χρήση των υπολοίπων πλαστικοποιητών είχε ως αποτέλεσμα αυξημένη παρεμπόδιση από τα λιπόφιλα υπερχλωρικά, ιωδιούχα και θειοκυανιούχα ιόντα. Επομένως, ο πλαστικοποιητής DOS χρησιμοποιήθηκε για όλες τις επόμενες μελέτες.



Εικόνα 51: Ποτενσιομετρικοί συντελεστές επιλεκτικότητας των EHI που βασίζονται στον ιονομεταφορέα F-5 με μεμβράνη πλαστικοποιημένη με DOS (♦), TEHP (○), o-NPOE (△) και FP-NPE (□).

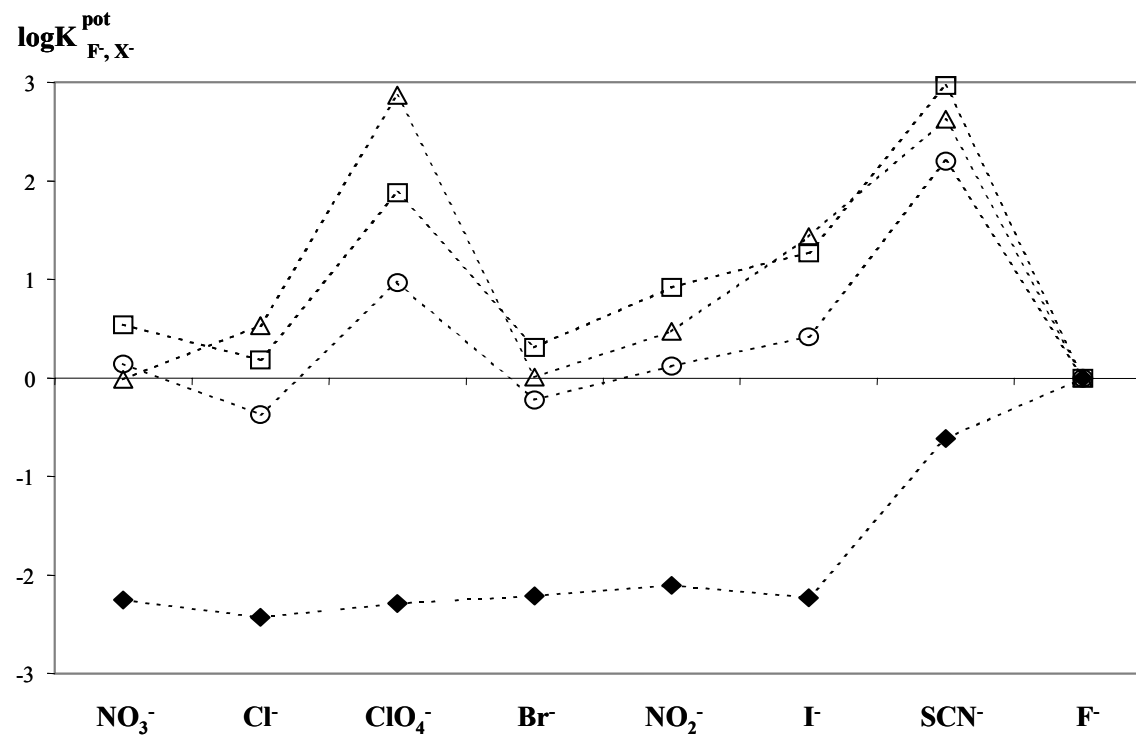
9.4.1.2 Επίδραση των φορτισμένων πρόσθετων

Η προσθήκη στη μεμβράνη ιοντικών πρόσθετων έχει αποδειχτεί ότι μπορεί να βελτιώσει τα λειτουργικά χαρακτηριστικά της υγρής πολυμερικής μεμβράνης και να βελτιώσει την επιλεκτικότητα στο πρωτεύον ανιόν.^{35,39,18} Το είδος και η ποσότητα των πρόσθετων που χρησιμοποιούνται εξαρτάται από το μηχανισμό απόκρισης του ιονομεταφορέα αλλά και από τη σταθερά σύμπλεξης ιονομεταφορέα-ιόντος. Συνήθως, η βέλτιστη συγκέντρωση του πρόσθετου στη μεμβράνη βρίσκεται πειραματικά.

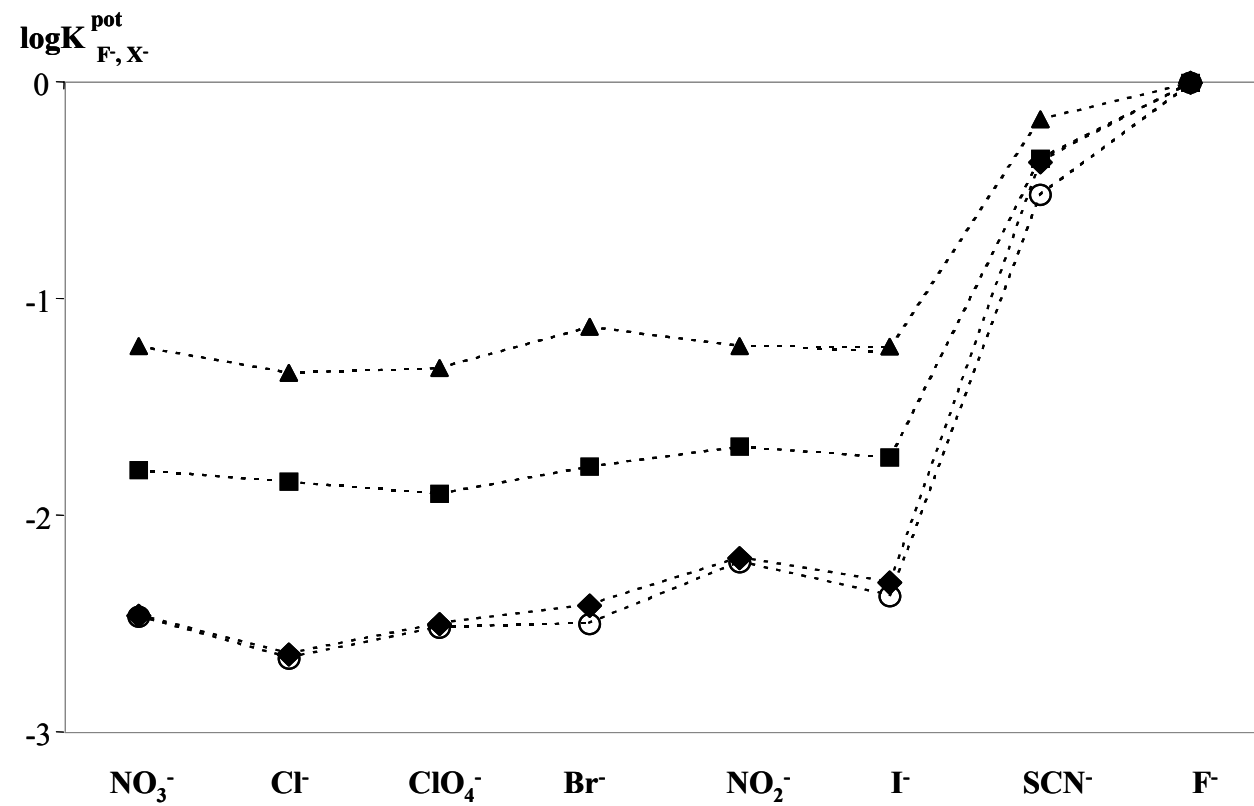
Σε αυτή τη μελέτη διερευνήθηκε η επίδραση τόσο των θετικά όσο και των αρνητικά φορτισμένων πρόσθετων. Μεμβράνες με τον ιονομεταφορέα **F-5** και διάφορες μοριακές συγκεντώσεις του θετικά φορτισμένου πρόσθετου εξετάστηκαν ως προς την επιλεκτικότητά τους προς το φθοριούχο ανιόν. Η χρήση μικρής ποσότητας TDMACI έχει ως αποτέλεσμα μια δραστική μείωση της επιλεκτικότητας της μεμβράνης με τον ιονομεταφορέα **F-5**. Σημαντική παρεμπόδιση από τα υπερχλωρικά, τα θειοκυανιούχα και τα ιωδιούχα είναι εμφανής με τη χρήση 10% mol TDMACI (Εικόνα 52).

Η επίδραση των αρνητικά φορτισμένων πρόσθετων στη μεμβράνη μελετήθηκε παρομοίως. Μεμβράνες που περιείχαν τον ιονομεταφορέα **F-5** και διάφορους μοριακούς λόγους του πρόσθετου KTrCIPB μελετήθηκαν ως προς την επιλεκτικότητά τους στο φθοριούχο ανιόν. Οι ποτενσιομετρικοί συντελεστές επιλεκτικότητας φαίνονται στην Εικόνα 53. Η χρήση 10% mol του παραπάνω πρόσθετου είχε ως αποτέλεσμα μια σημαντική βελτίωση στη σταθεροποίηση του δυναμικού βάσης. Η επιλεκτικότητα είναι ουσιαστικά η ίδια με αυτή της μεμβράνης χωρίς το φορτισμένο πρόσθετο. Η παρεμπόδιση από το αντισταθμιστικό ιόν είναι εμφανής σε αυτές τις μεμβράνες όταν το αρνητικά φορτισμένο πρόσθετο είναι πάνω από 50% mol σε σχέση με τον ιονομεταφορέα.

Η χρήση των φορτισμένων πρόσθετων δεν έδωσε καμία πληροφορία σχετικά με τη δράση του ιονομεταφορέα στη μεμβράνη. Θεωρητικά αν ο ιονομεταφορέας ήταν ουδέτερος στη φάση της μεμβράνης θα περίμενε κανείς βελτίωση της επιλεκτικότητας στο πρωτεύον ανιόν με τη χρήση των θετικά φορτισμένων πρόσθετων. Ωστόσο κάτι τέτοιο δεν παρατηρήθηκε, όπως φάνηκε και στην περίπτωση των μονοδοντικών ιονομεταφορέων των χλωριούχων ιόντων.



Εικόνα 52: Επίδραση στην επιλεκτικότητα του EHI με τον ιονομεταφορέα F-5, του φορτισμένου πρόσθετου TDMACl 0 (◆), 10 (○), 25 (△) και 50 (□)% mol σε σχέση με τον ιονομεταφορέα.



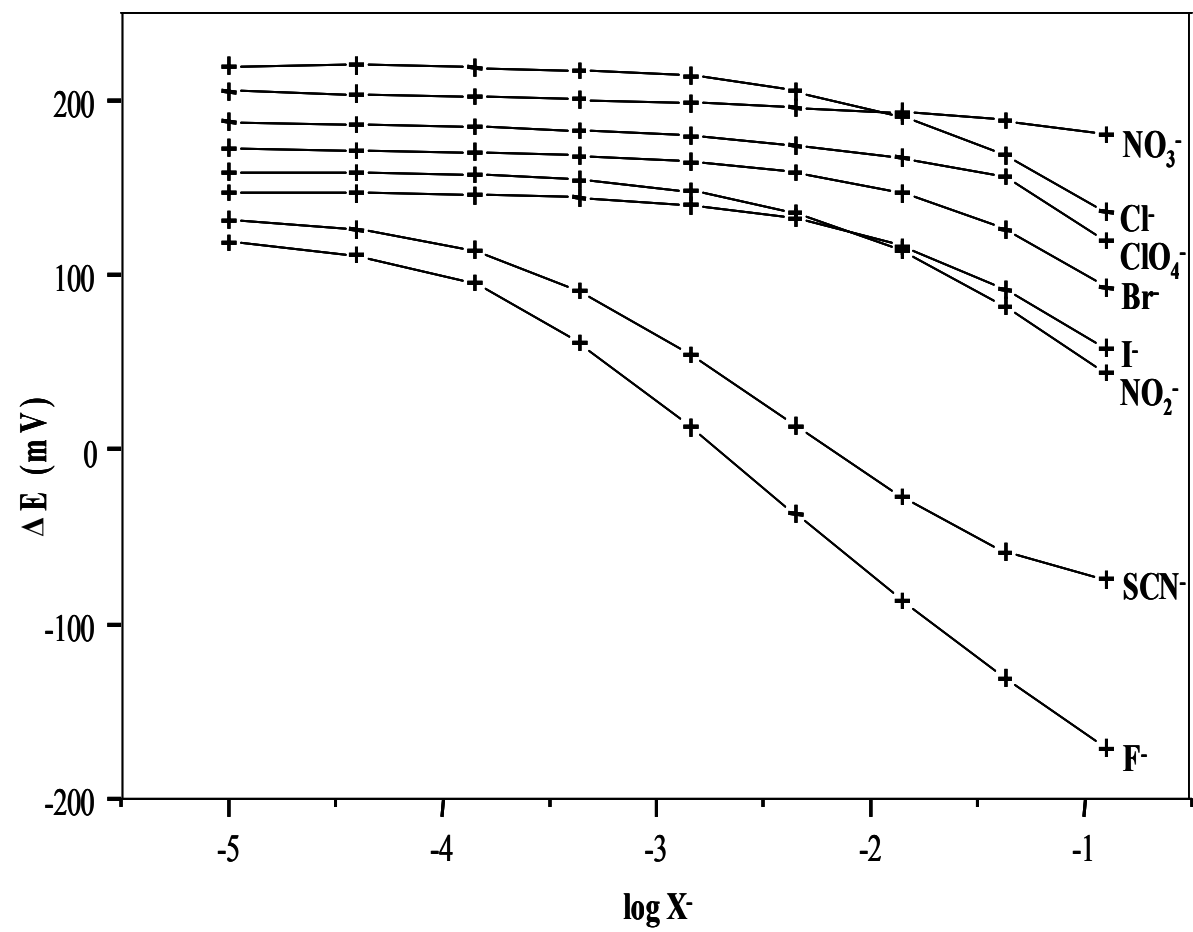
Εικόνα 53: Επίδραση στην επιλεκτικότητα του EHI με τον ιονομεταφορέα F-5, του φορτισμένου πρόσθετου KTrCIPB 0 (◆), 10 (◇), 25 (■) και 50 (▲) % mol σε σχέση με τον ιονομεταφορέα.

9.4.2 Καμπύλες βαθμονόμησης

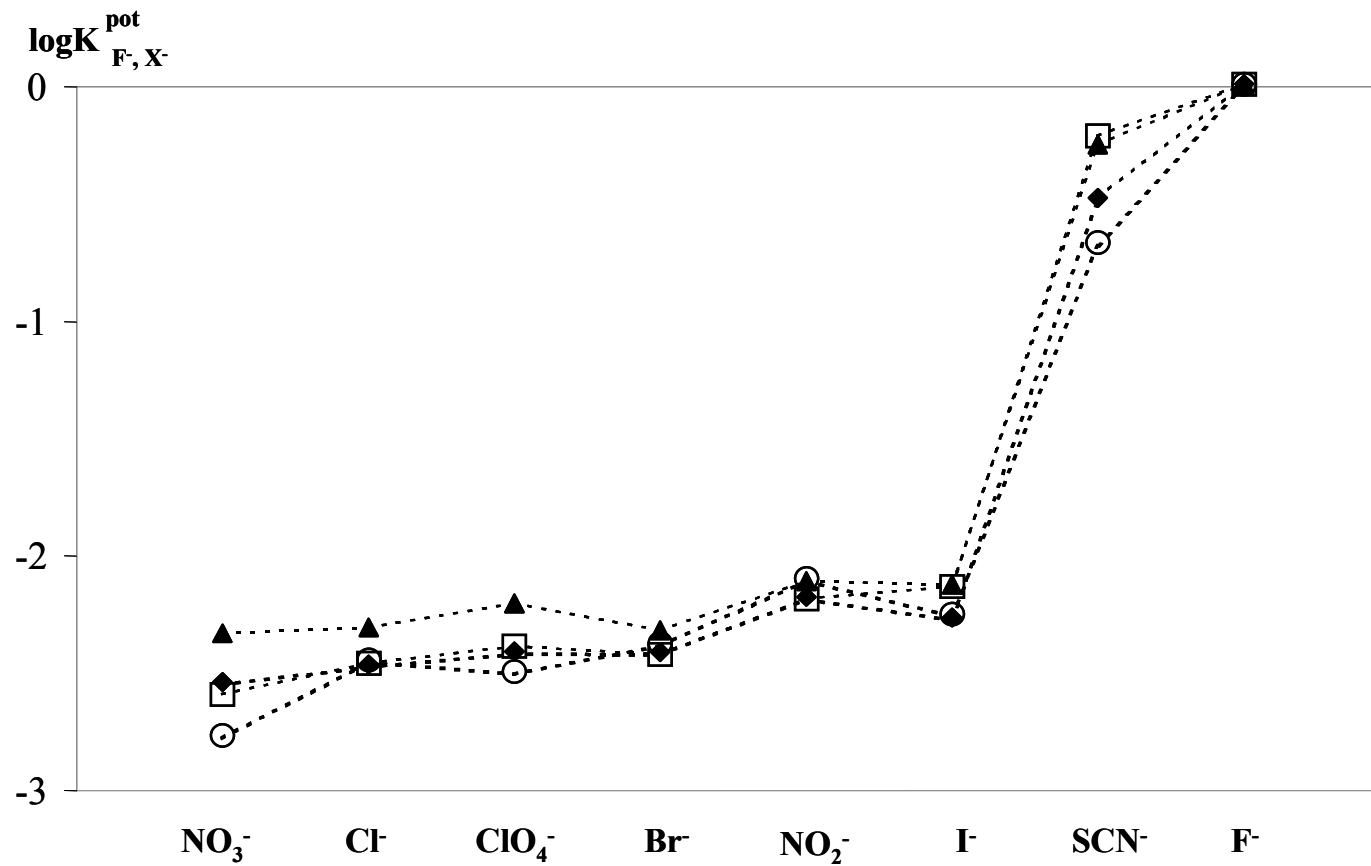
Στην Εικόνα 54 απεικονίζονται οι καμπύλες βαθμονόμησης της μεμβράνης με τον ιονομεταφορέα **F-5** και 10% mol KTrCIPB σε διάφορα ανιόντα. Η ευαισθησία στο θειοκυανιούχο και φθοριούχο ανιόν είναι πάνω από την θεωρητική -77 ± 2 , -95 ± 1 mV/p[anion] αντίστοιχα. Αυτή η συμπεριφορά, η οποία αποκλίνει από τη θεωρητικά προβλεπόμενη έχει παρατηρηθεί και με άλλες οργανομεταλλικές ενώσεις^{66,139-141,230} όταν ο ιονομεταφορέας μετέχει σε παράπλευρες αντιδράσεις μέσα στη φάση της μεμβράνης.

9.4.3 Μελέτες χρόνου ζωής

Τα EHI που βασίζονται σε υγρές πολυμερικές μεμβράνες με οργανοκασσιτερικές ενώσεις συνήθως έχουν μικρούς χρόνους ζωής. Αυτό οφείλεται στην εκροή του ιονομεταφορέα από τη μεμβράνη ή και την ταυτόχρονη υδρόλυσή του. Στην Εικόνα 55 φαίνεται η μεταβολή των ποτενσιομετρικών συντελεστών επιλεκτικότητας με το χρόνο ενός EHI που βασίζεται στον ιονομεταφορέα **F-5** με 10% mol KTrCIPB. Ο αισθητήρας μελετήθηκε πέντε συνεχόμενες ημέρες με στόχο να εκτιμηθούν οι μεταβολές που μπορεί να επιφέρει ο χρόνος στην επιλεκτικότητά του. Ανάμεσα στις μετρήσεις ο αισθητήρας διατηρήθηκε σε υδατικό διάλυμα φθοριούχου καλίου 0,01 M. Κατά τη διάρκεια αυτού του χρονικού διαστήματος ο αισθητήρας έδειξε καλή σταθερότητα σήματος και το μοτίβο της επιλεκτικότητας παρέμεινε σταθερό όπως φαίνεται από την Εικόνα 55. Από αυτά τα δεδομένα είναι φανερό ότι η επιλεκτικότητα του EHI δεν επηρεάζεται από την φύλαξή του για ένα χρονικό διάστημα τουλάχιστον τεσσάρων ημερών.



Εικόνα 54: Καμπύλες βαθμονόμησης του ΕΗΙ με τον ιονομεταφορέα F-5 και 10 % mol ΚΤρCPB, σε διάφορα ανιόντα.



Εικόνα 55: Επίδραση του χρόνου λειτουργίας του ΕΗΙ που βασίζεται στον ιονομεταφορέα F-5 με 10 % mol ΚΤρCIPB στην επιλεκτικότητα του. 0 (○), 24 (◆), 48 (▲) και 96 ώρες (□).

9.5 Η επίδραση των οργανικών υποκαταστατών

Σε αυτή τη μελέτη η ένωση **F-5** με δύο φαινύλια και ένα άτομο χλωρίου ανά κασσίτερο και με απόσταση ένα μεθυλένιο ανάμεσα στους κασσίτερους, αποδεικνύεται ότι είναι ένας πολύ επιλεκτικός ιονομεταφορέας φθοριούχων ιόντων, όταν εισαχθεί σε υγρή πολυμερική μεμβράνη. Τόσο οι ανόργανοι υποκαταστάτες, όσο και η απόσταση των κασσιτερικών ατόμων παρέχουν σημαντικές πληροφορίες για την χημική αναγνώριση του φθοριούχου ιόντος και τη βέλτιστη επιλεκτικότητα του αισθητήρα που βασίζεται σε ενώσεις αυτής της μορφής. Η χρήση του DOS ως πλαστικοποιητή και 10% mol KTrCIPB σε σχέση με τον ιονομεταφορέα, αποτελεί τη βέλτιστη σύσταση της υγρής πολυμερικής μεμβράνης, η οποία με τη σειρά της παρέχει τη βέλτιστη σταθερότητα σήματος και επιλεκτικότητα στα φθοριούχα.

Ωστόσο οι ιονομεταφορείς αυτοί παρουσιάζουν ορισμένα μειονεκτήματα όταν χρησιμοποιηθούν σε EHI υγρής πολυμερικής μεμβράνης. Τα μειονεκτήματα αυτά είναι η διολίσθηση σήματος και η μείωση της ευαισθησίας και του ορίου ανίχνευσης με την πάροδο του χρόνου και μετά από επαναλαμβανόμενη χρήση. Αυτή η επιδείνωση των λειτουργικών χαρακτηριστικών του αισθητήρα που βασίζεται σε αυτές τις ενώσεις μπορεί να οφείλεται είτε σε διάσπαση του ιονομεταφορέα, είτε σε ανταλλαγή υποκαταστατών, είτε σε κορεσμό του ιονομεταφορέα λόγω ισχυρής δέσμευσης με το προς ανάλυση ιόν.²²³ Αν και η αστάθεια του ιονομεταφορέα στη φάση της μεμβράνης δεν είναι καλά κατανοητή, έχει υποτεθεί ότι στην περίπτωση του ιονομεταφορέα των φωσφορικών $(\text{PhCl}_2\text{Sn})_2\text{CH}_2$ αυτό οφείλεται στην υδρόλυσή του. Επίσης είναι πιθανόν στην περίπτωση των ενώσεων $(\text{Ph}_2\text{ClSn})_2\text{CH}_2$ (**F-5**) και $(\text{PhCl}_2\text{Sn})_2\text{CH}_2$ να συμβάλλει σε αυτό και η ανταλλαγή του ανόργανου υποκαταστάτη -Cl με άλλα ιόντα που βρίσκονται στο διάλυμα. Επίσης, το πρόβλημα της σταθερότητας μπορεί να προέρχεται από μετανάστευση του οργανικού υποκαταστάτη²³¹ και λόγω της μικρής λιποφιλίας του ιονομεταφορέα, εξαιτίας της οποίας ευνοείται η εκροή του ιονομεταφορέα από την οργανική φάση της μεμβράνης προς το διάλυμα του δείγματος, με αποτέλεσμα να επηρεάζονται τα λειτουργικά χαρακτηριστικά του αισθητήρα.

Σε αυτή την ενότητα θα εξεταστούν οι ενώσεις $(\text{R}_2\text{FSn})_2\text{CH}_2$ (**F-11**, R = *n*-octyl; **F-12**, R = *n*-dodecyl) και θα αναλυθεί η εφαρμογή τους σε υγρές πολυμερικές

μεμβράνες ως ιονομεταφορείς φθοριούχων ιόντων. Οι παραπάνω ενώσεις σχεδιάστηκαν με σκοπό να ξεπεραστούν τα προβλήματα στεθερότητας και χρόνου ζωής που αναφέρθηκαν παραπάνω.

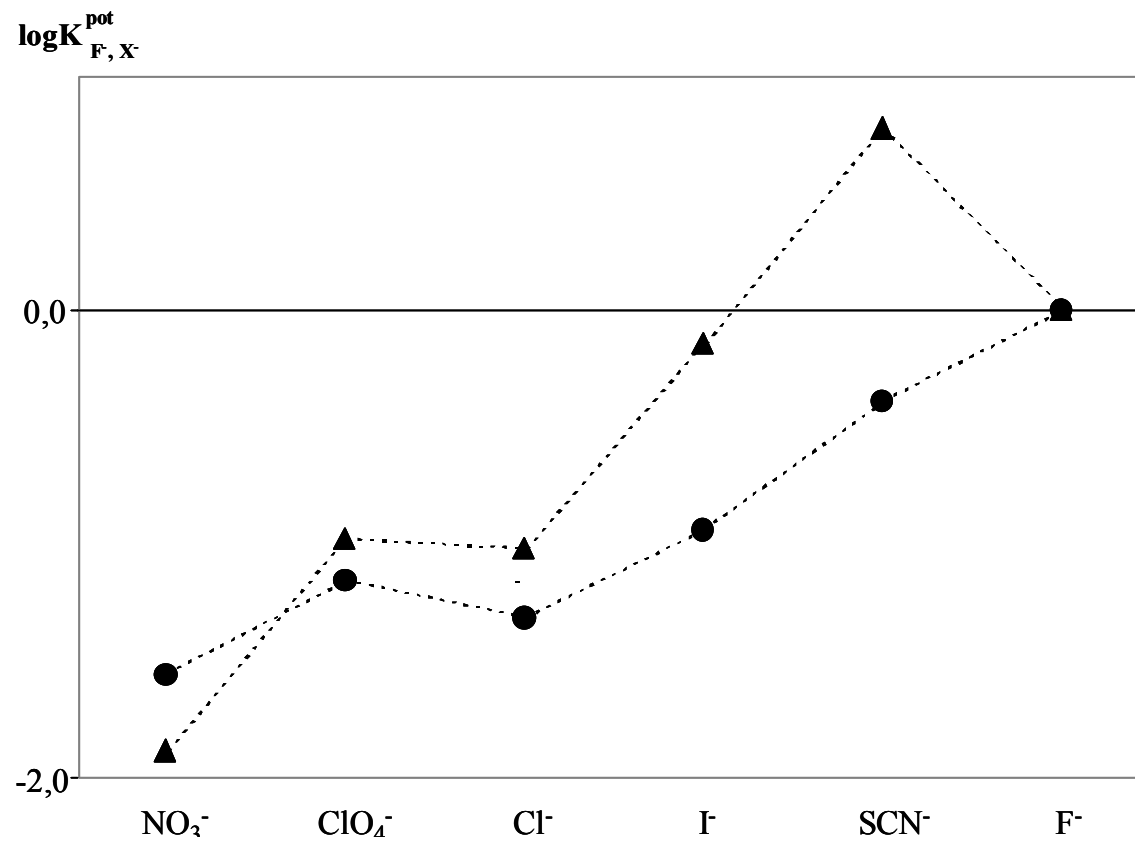
9.5.1 Ποτενσιομετρικές μελέτες -Επιλεκτικότητα

Οι διοργανο-δικασσιτερικές ενώσεις **F-11** (*n*-octyl₂F_{Sn})₂CH₂ και **F-12** (*n*-dodecyl₂F_{Sn})₂CH₂ με όκτυλο- και δωδεκυλομάδα ως οργανικό υποκαταστάτη χρησιμοποιήθηκαν ως ιονομεταφορείς για την δημιουργία υγρών πολυμερικών μεμβρανών, οι οποίες μελετήθηκαν σε επιλεκτικά ηλεκτρόδια ιόντων ως προς την επιλεκτικότητα, την ευαισθησία τους ως προς το φθοριούχο ανιόν και το χρόνο ζωής τους. Τα αποτελέσματα συγκρίθηκαν με αυτά του ιονομεταφορέα **F-5** ο οποίος περιέχει φαινύλια ως οργανικούς υποκαταστάτες. Οι ενώσεις **F-11** και **F-12** είναι περισσότερο λιπόφιλες και δεν ευνοούν την ανταλλαγή των αλογόνων. Γι αυτό οι αισθητήρες που βασίζονται σε αυτές τις ενώσεις αναμένεται να διατηρήσουν την επιλεκτικότητά τους στο φθοριούχο ανιόν αλλά επιπρόσθετα αναμένεται σημαντική βελτίωση στο χρόνο ζωής του αισθητήρα σε σχέση με αυτόν που περιέχει την λιγότερο λιπόφιλη ένωση (Ph₂SnCl)₂CH₂ (**F-5**). Γι αυτό το λόγο έγιναν ποτενσιομετρικές μελέτες με υγρές πολυμερικές μεμβράνες που περιείχαν τις ενώσεις **F-11** και **F-12**. Οι καμπύλη βαθμονόμησης, η συνολική ποτενσιομετρική απόκριση και οι συντελεστές επιλεκτικότητας, όπως επίσης και ο χρόνος ζωής της μεμβράνης μελετήθηκαν και παρουσιάζονται αναλυτικά παρακάτω.

Στον πίνακα 5 φαίνεται η συνολική ποτενσιομετρική απόκριση (ΔE σε mV) των αισθητήρων με υγρές πολυμερικές μεμβράνες που περιέχουν τους ιονομεταφορείς **F-11** και **F-12** αντίστοιχα σε διάφορα ανιόντα. Με βάση τα δεδομένα της συνολικής ποτενσιομετρικής απόκρισης υπολογίστηκαν οι ποτενσιομετρικοί συντελεστές επιλεκτικότητας $\log K_{F,J}^{pot}$ με τη μέθοδο των ξεχωριστών διαλυμάτων και φαίνονται στην Εικόνα 56.

Πίνακας 5: Συνολική ποτενσιομετρική απόκριση (mV) σε διάφορα ανιόντα (συγκέντρωσης 10^{-2} M) των ΕΗΙ που βασίζονται στους ιονομεταφορείς F-11 και F-12, σε υδατικά διαλύματα ρυθμισμένα με MES (pH 5,5).

ανιόν	Συνολική ποτενσιομετρική απόκριση σε mV	
	Ιονομεταφορέας F-11	Ιονομεταφορέας F-12
NO_3^-	24.6	12.3
Cl^-	75.7	26.6
F^-	136	104.4
ClO_4^-	78.1	36.1
I^-	127.5	48.9
SCN^-	182	81.3



Εικόνα 56: Ποτενσιομετρικοί συντελεστές επιλεκτικότητας των EHI που βασίζονται στους ιονομεταφορείς F-11 (▲) και F-12 (■) με μεμβράνη πλαστικοποιημένη με DOS. Όλες οι μετρήσεις έγιναν σε ρυθμισμένα υδατικά διαλύματα (MES 0,001 M, pH 5,5).

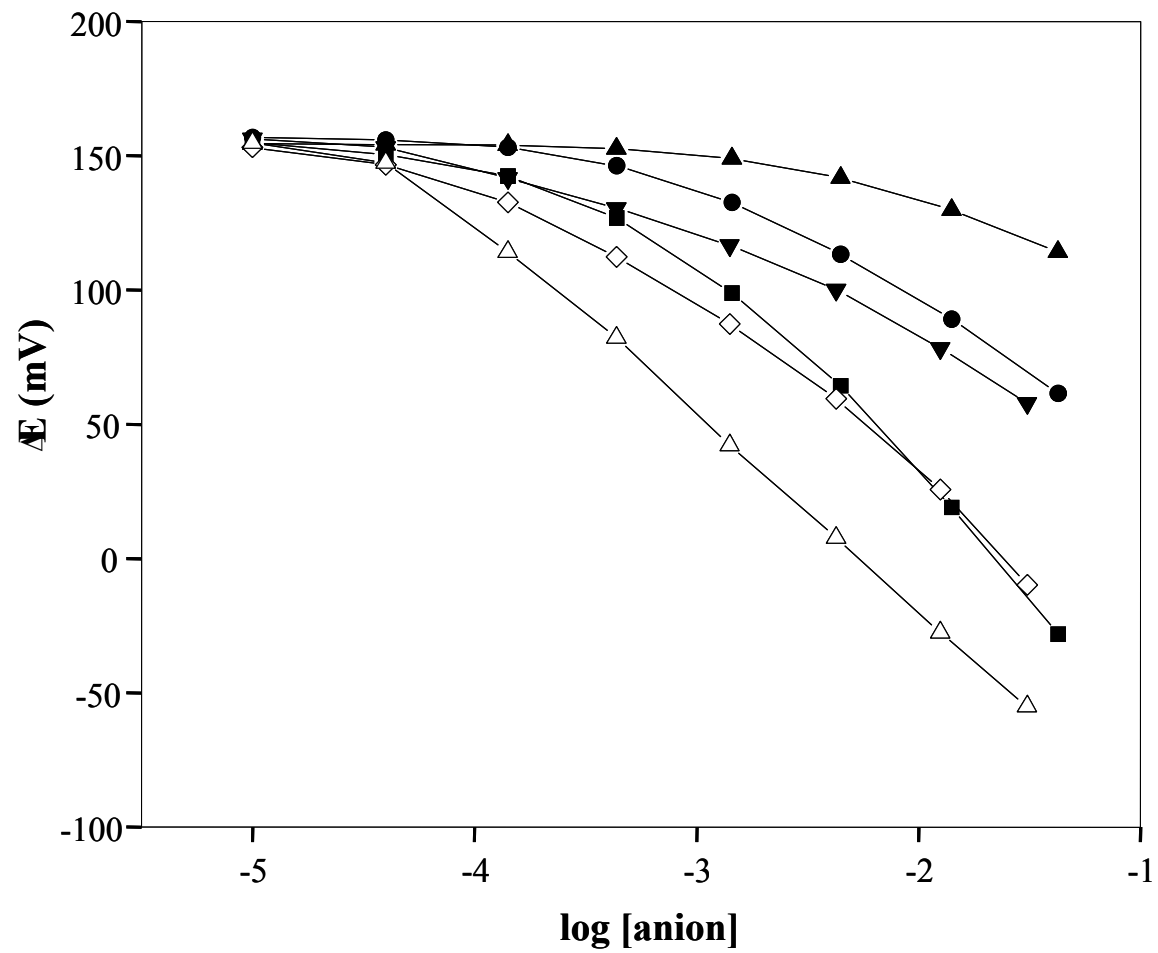
Η σειρά επιλεκτικότητας όπως προκύπτει από το παραπάνω σχήμα για τους ιονομεταφορείς **F-11** και **F-12** είναι αντίστοιχα: $\text{SCN}^- > \text{F}^- > \text{I}^- > \text{ClO}_4^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$ και $\text{F}^- > \text{SCN}^- > \text{I}^- > \text{ClO}_4^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$. Για λόγους σύγκρισης παρατίθενται οι ποτενσιομετρικοί συντελεστές επιλεκτικότητας όπως προκύπτουν από επιλεκτικό ηλεκτρόδιο ιόντων βασισμένο σε τεταρτοταγές άλας του αμμωνίου: $\text{ClO}_4^- > \text{SCN}^- > \text{I}^- > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{F}^- >$

Επομένως, με βάση την συνολική ποτενσιομετρική απόκριση και τους ποτενσιομετρικούς συντελεστές επιλεκτικότητας το φθοριούχο ανιόν έρχεται πρώτο στη σειρά επιλεκτικότητας έναντι άλλων πολύ λιπόφιλων ανιόντων, όπως τα υπερχλωρικά, τα νιτρικά και τα ιωδιούχα. Η σειρά επιλεκτικότητας που επιτεύχθηκε με τους ιονομεταφορείς **F-11** και **F-12** είναι παρόμοια με αυτή που λήφθηκε με τον ιονομεταφορέα **F-11**.²²⁷ Επίσης με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα φαίνεται ότι ο ιονομεταφορέας **F-12** υπερτερεί έναντι του ιονομεταφορέα **F-11** όσον αφορά την επιλεκτικότητα.

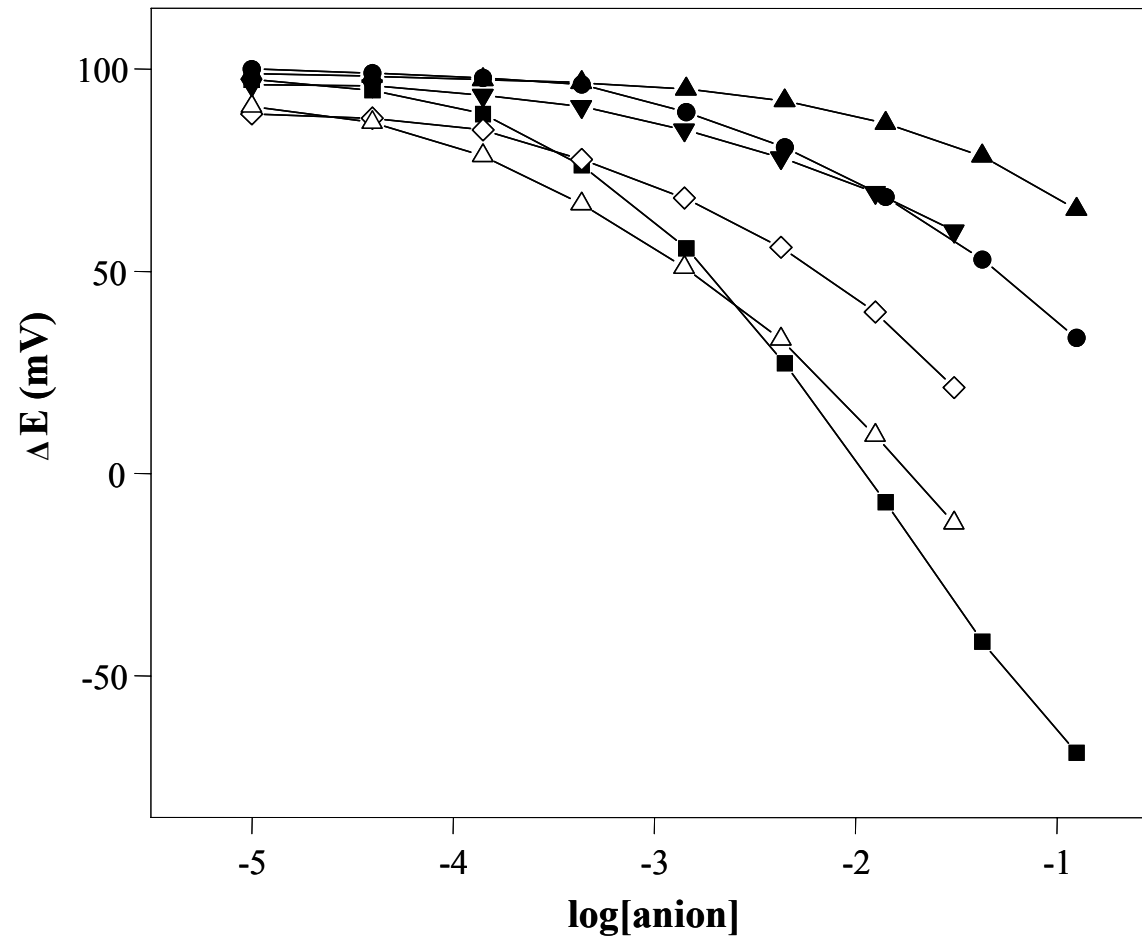
9.5.2 Καμπύλες βαθμονόμησης

Στις εικόνες 60 και 61 απεικονίζονται οι καμπύλες βαθμονόμησης της μεμβράνης με τους ιονομεταφορείς **F-11** και **F-12** σε διάφορα ανιόντα.

Όπως φαίνεται από αυτές τις εικόνες τα αναλυτικά χαρακτηριστικά των αισθητήρων με τους ιονομεταφορείς **F-11** και **F-12** δεν είναι τα ίδια: Η ευαισθησία των αισθητήρων με τους ιονομεταφορείς **F-11** και **F-12** ως προς το φθοριούχο ανιόν είναι $-87,8$ και $-68,2$ mV/p(F⁻) αντίστοιχα. Αυτή η συμπεριφορά, η οποία αποκλίνει από τη θεωρητικά προβλεπόμενη έχει παρατηρηθεί και με άλλες οργανομεταλλικές ενώσεις.^{66,139,140,230} Πιθανόν ο ιονομεταφορέας να μετέχει σε παράπλευρες αντιδράσεις μέσα στη φάση της μεμβράνης και να μεταβάλλεται η ενεργότητα του ελεύθερου ιόντος στη μεμβράνη.²³²



Εικόνα 57: Καμπύλες βαθμονόμησης του EHI με τον ιονομεταφορέα F-11 σε διάφορα ανιόντα: NO₃⁻ (▲), Cl⁻ (●), F⁻ (■), ClO₄⁻ (▼), I⁻ (◇), SCN⁻ (△).



Εικόνα 58: Καμπύλες βαθμονόμησης του ΕΗΙ με τον ιονομεταφορέα F-12 σε διάφορα ανιόντα: NO₃⁻ (▲), Cl⁻ (●), F⁻ (■), ClO₄⁻ (▼), I⁻ (◇), SCN⁻ (△).

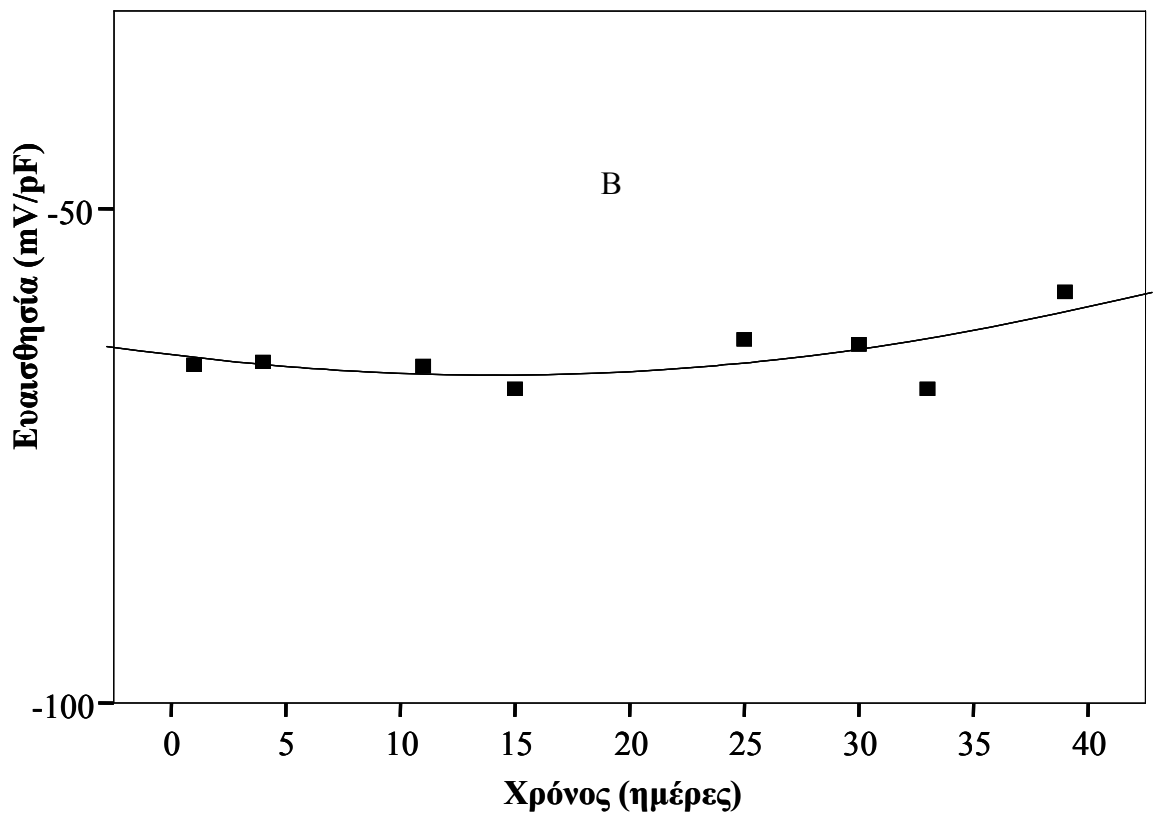
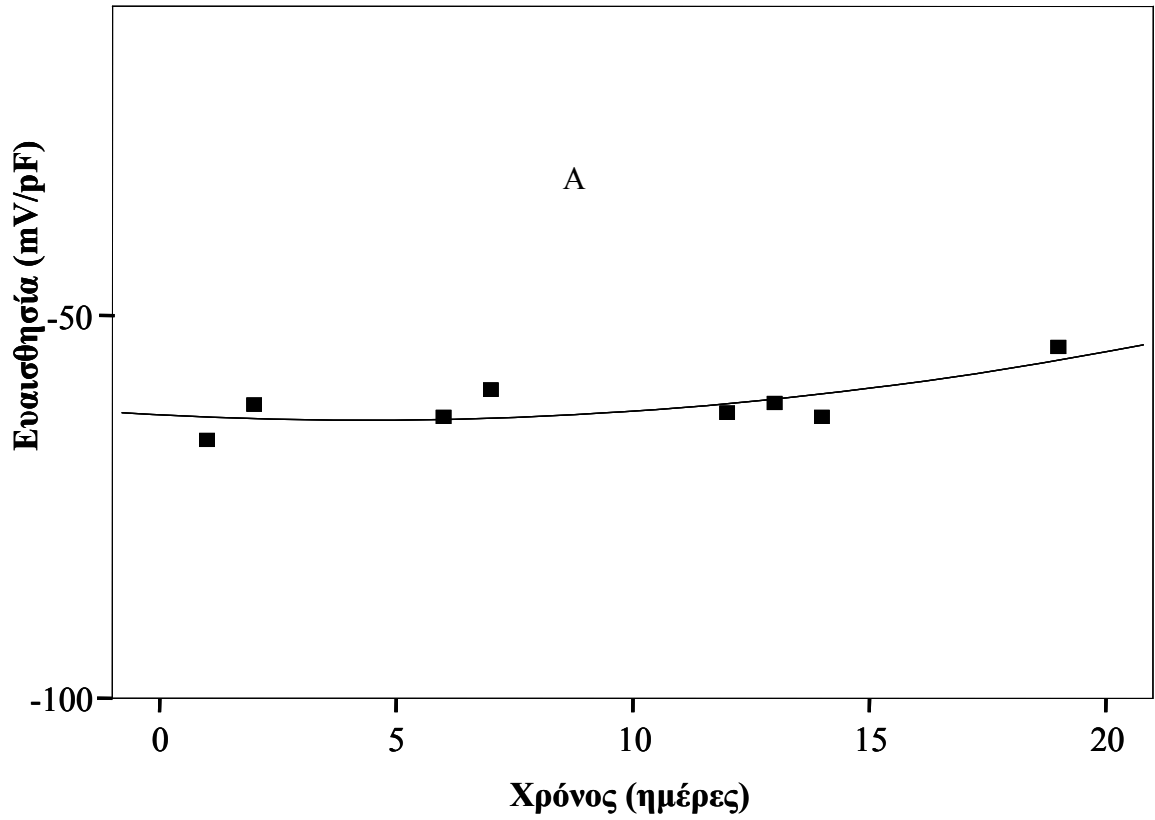
9.5.3 Μελέτες χρόνου ζωής

Ένα πολύ σημαντικό χαρακτηριστικό του ιονομεταφορέα είναι η ικανότητα του να παραμένει στην οργανική φάση της μεμβράνης, με την ταυτόχρονη χημική του σταθερότητα μέσα σε αυτή. Αυτό το χαρακτηριστικό μπορεί να μελετηθεί με τη βοήθεια των ποτενσιομετρικών μετρήσεων. Το δυναμικό στη διεπιφάνεια μεταξύ της οργανικής φάσης της μεμβράνης και της υδατικής φάσης του προς ανάλυση δείγματος εξαρτάται από την κατάσταση του ιονομεταφορέα. Η διολίσθηση σήματος και οι μεταβολή στην ευαισθησία και την επιλεκτικότητα του αισθητήρα με το χρόνο είναι μέτρο της έλλειψης σταθερότητας του ιονομεταφορέα στη φάση της μεμβράνης.

Γι αυτό, οι υγρές πολυμερικές μεμβράνες με τους ιονομεταφορείς **F-11** και **F-12** μελετήθηκαν ως προς την σταθερότητά τους με το χρόνο. Η ευαισθησία των μεμβρανών με τις ενώσεις **F-11** και **F-12** εξετάστηκε επί σαράντα συνεχόμενες ημέρες. Στην Εικόνα 59 φαίνεται η μεταβολή της ευαισθησίας των μεμβρανών σαν συνάρτηση του χρόνου.

Όπως φαίνεται από την Εικόνα 59, η ευαισθησία της μεμβράνης με τον ιονομεταφορέα **F-11** παραμένει ουσιαστικά αμετάβλητη για ένα χρονικό διάστημα 25 ημερών και η τιμή της παραμένει σε επίπεδα άνω των 50 mV/dec. Η σταθερότητα του αισθητήρα με βάση τον ιονομεταφορέα **F-12** ο οποίος έχει δωδεκυλο-ομάδες ως οργανικούς υποκαταστάτες είναι ακόμα μεγαλύτερη. Στην περόπτωση αυτή ο χρόνος ζωής εκτείνεται στις 40 ημέρες. Αυτό αποτελεί σημαντική βελτίωση του χρόνου ζωής της μεμβράνης σε σχέση με τον ιονομεταφορέα **F-11** αλλά κυρίως σε σχέση με προηγούμενο ιονομεταφορέα $\{(Ph_2SnCl)_2CH_2\}$ **F-5** ο οποίος είχε χρόνο ζωής τέσσερις έως πέντε ημέρες.

Ο ιονομεταφορέας **F-11** $\{(n\text{-octyl})F_2Sn\}_2CH_2$ διατίθεται πλέον εμπορικά από τη Fluka ως ιονομεταφορέας φθοριούχων ιόντων (Bis(fluorodioctylstannyl)methane, Selective Ionophore used for the determination of fluoride. Fluka Selectophore, CAS Number 767355-17-9).



Εικόνα 59: Μεταβολή της ευαισθησίας της ποτενσιομετρικής απόκρισης στα φοριούχα των EHI με τους ιονομεταφορείς F-11 (A) και F-12 (B) σαν συνάρτηση του χρόνου.

9.6 Συμπεράσματα

Η σταθερότητα των διοργανο-δικασσιτερικών ιονομεταφορέων με οργανικούς υποκαταστάτες βουτύλια μπορεί να βελτιωθεί δραστικά με τη χρήση πιο λιπόφιλων υποκαταστατών όπως είναι οι όκτυλο- και δωδέκυλομάδες. Οι ποτενσιομετρικές μελέτες έδειξαν ότι η αύξηση του χρόνου ζωής του EHI που βασίζεται σε αυτούς τους ιονομεταφορείς είναι τόσο μεγαλύτερη, όσο πιο λιπόφιλος είναι ο οργανικός υποκαταστάτης. Επίσης, η επιλεκτικότητα του EHI παραμένει ουσιαστικά η ίδια με αυτή των λιγότερο λιπόφιλων διοργανο-δικασσιτερικών ενώσεων που μελετήθηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο. Αυτό επιτρέπει την ανάπτυξη ενός ανθεκτικού EHI με αξιοσημείωτη επιλεκτικότητα στο φθοριούχο ανιόν και μπορεί να βοηθήσει στην βελτιστοποίηση ιονομεταφορέων για την ανάπτυξη βελτιωμένων EHI άλλων ανιόντων.

10 Επίλογος

Οι οργανομονοκασσιτερικές και οργανοδικασσιτερικές ενώσεις που μελετήθηκαν σε αυτή την εργασία έδωσαν πολλές πληροφορίες όσον αφορά τη δράση τους ως ιονομεταφορείς ανιόντων σε EHI υγρής πολυμερικής μεμβράνης.

Η δομή του ιονομεταφορέα είναι καθοριστική για την αλληλεπίδραση του ιονομεταφορέα με το εκάστοτε ανιόν. Όσον αφορά τις μονοδοντικές ενώσεις του κασσίτερου αυτές δεσμεύουν επιλεκτικά και αντιστρεπτά τα χλωριούχα ιόντα. Η ένωση που κρίθηκε πιο κατάλληλη ως ιονομεταφορέας χλωριούχων επιλέχθηκε μέσα από μία σειρά τριβούτυλοκασσιτερικών ενώσεων των οποίων η αλληλεπίδραση με το χλωριούχο ανιόν είναι περισσότερο αντιστρεπτή όσο μικρότερη είναι η σταθερά σύμπλεξης με το ανιόν.

Η τροποποίηση της δομής του ιονομεταφορέα που επιλέχθηκε είχε ως κυριότερο στόχο την αύξηση της λιποφιλίας του με στόχο την αύξηση του χρόνου παραμονής του στη μεμβράνη με ταυτόχρονη διατήρηση της επιλεκτικής αλληλεπίδρασης του με το χλωριούχο ανιόν. Αυτό δεν έγινε κατορθωτό, αντίθετα με τις προσδοκίες μας, ωστόσο βοήθησε στην κατανόηση της συμπεριφοράς των ενώσεων αυτών στη φάση της λιπόφιλης μεμβράνης. Η ευκινησία του ιονομεταφορέα στη μεμβράνη και η ευχερής πρόσβαση του ανιόντος στο κέντρο συναρμογής είναι εξίσου σημαντικό κριτήριο μαζί με τη λιποφιλία για την καταλληλότητα μίας ένωσης να δράσει ως ιονομεταφορέας ιόντων.

Η αύξηση στο χρόνο ζωής της μεμβράνης δεν επιτεύχθηκε με την αύξηση της λιποφιλίας του ιονομεταφορέα αλλά με τη χρήση της διάταξης του EHI στερεάς επαφής, η οποία εξασφαλίζει μία συνεχή ροή του ιονομεταφορέα προς τη μεμβράνη και αναπληρώνει την απώλεια του ιονομεταφορέα λόγω της περιορισμένης λιποφιλίας του.

Οι οργανοδικασσιτερικές ενώσεις έχουν το πλεονέκτημα της διδοντικής αλληλεπίδρασης, η οποία σε συνδυασμό με μικρές μεταβολές στην δομή της ένωσης μπορεί να οδηγήσει σε πολύ επιλεκτική αλληλεπίδραση, όπως δείχτηκε με τα φθοριούχα ιόντα σε αυτή την εργασία, ή με τα φωσφορικά σε παλαιότερη εργασία. Αυτό αποτελεί τη μεγαλύτερη συμβολή μέχρι σήμερα των συγκεκριμένων ενώσεων στον τομέα της χημικής αναγνώρισης των πλέον υδρόφιλων ανιόντων, των οποίων η ανίχνευση με EHI δεν ευνοείται ευθύς εξαρχής, λόγω της λιπόφιλης μεμβράνης.

Η χρήση μεγάλων αλκυλομάδων στο μόριο των δικασσιτερικών ενώσεων αύξησε την λιποφιλία των ενώσεων, διατήρησε την επιλεκτικότητά τους και πολλαπλασίασε το χρόνο ζωής της μεμβράνης, σε αντίθεση με την προηγούμενη προσέγγιση του πολυμερισμού των μονοκασσιτερικών ενώσεων.

Η χρήση των φορτισμένων πρόσθετων δεν έδωσε καμία εξήγηση όσον αφορά τον τρόπο δράσης τόσο των μονοκασσιτερικών όσο και των δικασσιτερικών ενώσεων, οι οποίες δεν υπακούν στο μοντέλο που υπαγορεύει η θεωρία των φορτισμένων πρόσθετων της μεμβράνης.

Η χημική αναγνώριση των ανιόντων με τελικό στόχο την εφαρμογή της για την ανάπτυξη αισθητήρων δεν έχει διερευνηθεί πλήρως. Οι οργανοκασσιτερικές ενώσεις συνεχίζουν να αποτελούν αντικείμενο έρευνας προς αυτή την κατεύθυνση και έχουν πρόσφατα δώσει αισιόδοξα αποτελέσματα όσον αφορά την ανίχνευση και άλλων ιόντων.

Συμπερασματικά μπορούμε να πούμε ότι ο σχεδιασμός και η σύνθεση των οργανοκασσιτερικών ενώσεων που προορίζονται για την ανάπτυξη αισθητήρων ιόντων πρέπει να γίνονται με γνώμονα τα ακόλουθα χαρακτηριστικά του υποψήφιου ιονομεταφορέα.: λιποφιλία, ευκινησία στην οργανική φάση της μεμβράνης, έλεγχος της οξύτητας κατά Lewis του μεταλλικού κέντρου μέσω των οργανικών και ανόργανων υποκαταστατών, έλεγχος της σταθεράς σύμπλεξης με το προς ανάλυση ιόν, καλή γνώση των δομικών χαρακτηριστικών του και κυρίως ακριβής γνώση της συμπεριφοράς του υποψήφιου ιονομεταφορέα στη φάση της μεμβράνης.

Μία πιο ολοκληρωμένη προσέγγιση θα μπορούσε να αποτελέσει η ανάπτυξη ενός μαθηματικού μοντέλου το οποίο λαμβάνει υπόψιν του όλες τις χημικές ισοροπίες που λαμβάνουν χώρα στη μεμβράνη του αισθητήρα. Αυτό επιτυγχάνεται σε συνδυασμό με φασματοσκοπικές τεχνικές που δίνουν πληροφορίες για τη σταθερά σύμπλεξης, τη στοιχειομετρία του συμπλόκου ιονομεταφορέα/ιόντος, τα δομικά χαρακτηριστικά του συμπλόκου, την ύπαρξη παράπλευρων αντιδράσεων όπως υδρόλυση, πολυμερισμός του ιονομεταφορέα και αλληλεπίδραση του ιονομεταφορέα με τον πλαστικοποιητή, που είναι καθοριστικοί παράγοντες για την ποτενσιομετρική απόκριση της μεμβράνης.

Η χρήση όλων αυτών των δεδομένων σε συνδυασμό με την πειραματική επαλήθευση του μοντέλου μπορεί να προβλέψει την καταλληλότητα της ένωσης ως υποψήφιου ιονομεταφορέα να βοηθήσει στην βελτιστοποίηση του ή και στην εύρεση άλλων μορίων που θα είναι κατάλληλα για τον ίδιο σκοπό.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Αντιδραστήρια

Ιονομεταφορείς: Οι τριοργανο-μονοκασσιτερικές ενώσεις ελήφθησαν από τον Prof. R. Willem (High Resolution NMR Centre (HNMR), Free University of Brussels (VUB), Pleinlaan 2, B-1050 Brussels Belgium).

Οι διοργανο-δικασσιτερικές ενώσεις ελήφθησαν από τον Prof. K Jurkschat (University of Dortmund, Chair for Inorganic Chemistry II, Otto-Hahn Strasse 6, D-44227 Dortmund, Germany).

Παρασκευή των μεμβρανών: Χρησιμοποιήθηκαν (α)τα πολυμερή PVC (high molecular weight, Selectophore[®], Fluka) (β) Οι πλαστικοποιητές DOS (Selectophore[®], Fluka), TEHP (Selectophore[®], Fluka), FP-NPE (Selectophore[®], Fluka) και o-NPOE (Selectophore[®], Fluka), (γ) τα φορτισμένα πρόσθετα KtpClPB και TDMACl (Selectophore[®], Fluka) και (δ) για την παρασκευή των μεμβρανών THF (Selectophore[®], Fluka).

Παρασκευή διαλυμάτων: Για τα διαλύματα των ηλεκτρολυτών διαλύθηκαν σε νερό (nanopure, 18.3 Ω) άλατα καλίου υψηλής καθαρότητας (p.a.; Fluka, p.a.; Merck). Για τη ρύθμιση του pH χρησιμοποιήθηκε το MES (morpholino ethane sulphonic acid) (Merck). Το ηλεκτρόδιο του pH ρυθμιζόταν με πρότυπα ρυθμιστικά διαλύματα 4.01, 7.00 και 10.00 (Merck).

Οργανολογία

Οι ποτενσιομετρικές μετρήσεις ελήφθησαν με ηλεκτρόμετρο CI-317 8 καναλιών της XENON (Χαλάνδρι, Αθήνα) ως προς ηλεκτρόδιο αναφοράς διπλής γέφυρας 900200 της Orion Research (Beverly, MA, USA). Τα δεδομένα λαμβάνονταν από PC με πρόγραμμα γραμμένο σε BASIC, αποθηκεύονταν και χρησιμοποιούνταν για περαιτέρω επεξεργασία.

Για τη ρύθμιση και παρακολούθηση του pH των διαλυμάτων χρησιμοποιήθηκαν το ηλεκτρόδιο pH 81-72 και ο αυτόματος αναλυτής ιόντων Ion analyzer E940 της ORION (Beverly, MA, USA).

Για τις μετρήσεις συνεχούς ροής χρησιμοποιήθηκε σύστημα που έχει ήδη περιγραφεί αλλού.²³³ Το σύστημα αποτελούνταν από αντλία με σύριγγες Sage Model

M 362 της ORION (Beverly, MA, USA), μία βαλβίδα εισαγωγής δείγματος και μία κυψελίδα ροής κατασκευασμένη από PTFE (κατασκευασμένη στο εργαστήριο).

Κατασκευή συμβατικών EHI:

Μεμβράνες: Παρασκευάζονται μίγματα μεμβρανών σε φιαλίδιο παρασκευής μεμβρανών των 4 ml (Chromacol, Trumbull, USA) με τη ζύγιση συνολικά 100 mg από τα συστατικά της μεμβράνης και τη διάλυσή τους σε 1,5 ml THF. Το κοκτέιλ εκχύνεται σε γυάλινο δακτύλιο εσωτερικής διαμέτρου 17 mm, που είναι τοποθετημένος σε γυάλινη πλάκα και αφήνεται να εξατμιστεί αργά ο διαλύτης. Όλα τα γυαλικά που χρησιμοποιούνται εκπλένονται πολύ καλά με ακετόνη και THF. Οι μεμβράνες σχηματίζονται μετά την πλήρη εξάτμιση του διαλύτη (~8 ώρες) κι έχουν πάχος ~ 200 nm.

EHI: Κόβονται κυκλικά τεμάχια διαμέτρου 7 mm και τοποθετούνται σε σώμα ηλεκτροδίου τύπου IS 561 της Philips (N.V. Philips Gloeilampen Fabrieken, Eindhoven, Holland). Ως εσωτερικό αναφορικό διάλυμα χρησιμοποιείται KCl 10 mM.

Ποτενσιομετρικές μετρήσεις

Επιλεκτικότητα: Οι συνολικές ποτενσιομετρικές μετρήσεις των EHI λαμβάνονταν με τη διαδοχική εμφύσηση του EHI σε 50 ml ρυθμιστικού διαλύματος (MES 10 mM) και σε 50 ml διαλύματος ανιόντος 10 mM του ίδιου ρυθμιστικού διαλύματος και καταγραφή των δυναμικών. Οι διαφορές στα δυναμικά μεταξύ των δύο διαλυμάτων χρησιμοποιούνται για την εξαγωγή των ποτενσιομετρικών συντελεστών επιλεκτικότητας με βάση τη εξίσωση 7, παράγραφος 3.3.5.

Εναλλακτικά η επιλεκτικότητα του EHI δόθηκε με καμπύλες βαθμονόμησης στα διάφορα ανιόντα σε ρυθμιστικό διάλυμα (MES 10 mM).^{77, 234}

Βαθμονόμηση EHI: Τα EHI εμφύονται σε 50 ml διαλυμάτων ανιόντων καθορισμένων συγκεντρώσεων, ρυθμισμένων με ρυθμιστικό διάλυμα σε κατάλληλο pH και καταγράφονται οι μεταβολές του δυναμικού.

BIBΛIOΓΡΑΦΙΑ

1. Hulanicki, A., S. Glab, and F. Ingman, *IUPAC, Discussion paper, Commission, V. I.*, **1989**.
2. Stetter, J.R., W.R. Penrose, and S. Yao, *J. Electrochem. Soc.*, **2003**. 150(2): p. 11.
3. Eggins, B.R., *Electrochemical sensors and biosensors*, in *Chemical Sensors and Biosensors*. **2002**, John Wiley and Sons.
4. Harris, D.C., *Quantitative Chemical Analysis*. 6th edition ed. **2002**: W. H. Freeman.
5. Skoog, D.A., F.J. Holler, and T.A. Nieman, *Principles of Instrumental analysis*. 5th edition ed. **1997**: Brooks Cole.
6. Kulpmann, W.R., in *Encyclopedia of Analytical Science*, A.T. Sr, Editor. **1995**, Academic Press: London. p. 1003.
7. Lewenstam, A. and A. Hulanicki, *Selective Electrode Rev.*, **1990**. 12: p. 161.
8. Spichiger-Keller, U.E., *Anal. Chim. Acta*, **1999**. 400: p. 65.
9. Bakker, E., D. Diamond, A. Lewenstam, and E. Pretsch, *Anal. Chim. Acta*, **1999**. 393: p. 11.
10. Meyerhoff, M.E., B. Fu, E. Bakker, J.-H. Yun, and V.C. Yang, *Anal. Chem.*, **1996**. 68: p. 168 A.
11. Sokalski, T., A. Ceresa, T. Zwickl, and E. Pretsch, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**. 119(46): p. 11347.
12. Mathison, S. and E. Bakker, *Anal. Chem.*, **1998**. 70: p. 303.
13. Mi, Y., S. Mathison, R. Goines, A. Logue, and E. Bakker, *Anal. Chim. Acta*, **1999**. 397: p. 103.
14. Vamvakaki, M. and N.A. Chaniotakis, *Anal. Chim. Acta*, **1996**. 320: p. 53.
15. Freiser, H., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **1986**. 82: p. 1217.
16. Wang, J., *Potentiometry*, in *Analytical Electrochemistry*. **1994**, Wiley-VCH. p. 124.
17. Thomas, J.D.R., *Anal. Chim. Acta*, **1986**. 180: p. 298.
18. Bakker, E., P. Bühlmann, and E. Pretsch, *Chem. Rev.*, **1997**. 97: p. 3083.

19. Pick, J., K. Tóth, M. Vasák, E. Pungor, and W. Simon, *Ion selective Electrodes*, ed. E. Pungor and E. Buzas. **1973**, Budapest: Akademiai Kiado.
20. Lindner, E., V.V. Cosofret, S. Ufer, R.P. Buck, W.J. Gao, M.R. Neuman, and J.M. Anderson, *J. Biomed. Mater. Res.*, **1994**. 28: p. 591.
21. Reinhoudt, D.N., J.F.J. Engbersen, Z. Brózka, H.H.v.d. Vlekkert, G.W.N. Honig, H.A.J. Holterman, and U.H. Verkerk, *Anal. Chem.*, **1994**. 66: p. 3618.
22. Armstrong, R.D. and G. Horvai, *Electrochimica Acta*, **1990**. 35(1): p. 1.
23. Berg, A.v.d., P.D.v.d. Wal, M. Skowronska-Ptasinska, E.J.R. Sudhölter, and D.N. Reinhoudt, *Anal. Chem.*, **1987**. 59: p. 2827.
24. Lindner, E., E. Gräf, Z. Nigreis, K. Tóth, E. Pungor, and R.P. Buck, *Anal. Chem.*, **1988**. 60: p. 295.
25. Nägele, M. and E. Pretsch, *Microchimica Acta*, **1995**. 121: p. 269.
26. Fiedler, U. and J.J. Ruzicka, *Anal. Chim. Acta*, **1973**. 67: p. 179.
27. Craggs, A., G.C. Moody, and J.D.R. Thomas, *J. Chem. Edu.*, **1974**. 51: p. 541.
28. Simon, M.A. and R.P. Kusy, *Polymer*, **1993**. 34: p. 5106.
29. Eugster, R., T. Rosatzin, B. Rusterholz, B. Aebersold, U. Pedrazza, D. Rüegg, A. Schmidt, U.E. Spichiger, and W. Simon, *Anal. Chim. Acta*, **1994**. 289: p. 1.
30. Igarashi, I., T. Ito, T. Taguchi, O. Tabata, and H. Inagaki, *Sensors and Actuators B*, **1990**. 1: p. 8.
31. Harrison, D.J., A. Teclemariam, and L.L. Cunningham, *Anal. Chem.*, **1989**. 61: p. 246.
32. Morf, W.E., G. Kahr, and W. Simon, *Anal. Sci.*, **1974**. 7(1): p. 9.
33. Yajima, S., K. Tohda, P. Bühlmann, and Y. Umezawa, *Anal. Chem.*, **1997**. 69(10): p. 1919.
34. Thomas, R.C., W. Simon, and M. Oehme, *Nature*, **1975**. 258: p. 754.
35. Bakker, E., E. Malinowska, R.D. Schiller, and M.E. Meyerhoff, *Talanta*, **1994**. 41(6): p. 881.
36. Amemiya, S., P. Bühlmann, E. Pretsch, B. Rusterholz, and Y. Umezawa, *Anal. Chem.*, **2000**. 72: p. 1618.
37. Malinowska, E. and M.E. Meyerhoff, *Anal. Chim. Acta*, **1995**. 300: p. 881.
38. Huser, M., P.M. Gehrig, W.E. Morf, W. Simon, E. Lindner, J. Jeney, K. Toth, and E. Pungor, *Anal. Chem.*, **1991**. 63: p. 1380.

39. Schaller, U., E. Bakker, U.E. Spichiger, and E. Pretsch, *Anal. Chem.*, **1994**. 66: p. 391.
40. Umezawa, Y., *Handbook of Ion Selective Electrodes: Selectivity Coefficients*, ed. B.R. CRC Press. **1990**, Ann Arbor, Boston.
41. Ammann, D., P. Anker, P.C. Meier, W.E. Morf, E. Pretsch, and W. Simon, *Ion-Sel. Electrode Rev.*, **1983**. 5: p. 3.
42. Janata, J., M. Josowicz, and D.M. DeVaney, *Anal. Chem.*, **1998**. 70: p. 179R.
43. Hofmeister, F., *Arch. Exp. Pathol. Pharmacol.*, **1888**. 14: p. 247.
44. Bakker, E., P. Bühlmann, and E. Pretsch, *Electroanalysis*, **1999**. 11(13): p. 915.
45. Boshenska, M., *Journal of Molecular Structure*, **1998**. 450: p. 107.
46. Chaniotakis, N.A., I. Tsagatakis, K. Jurkschat, and R. Willem, *Reactive and Functional Polymers*, **1997**. 34: p. 183.
47. Bakker, E., M. Willer, M. Lerchi, K. Seiler, and E. Pretsch, *Anal. Chem.*, **1994**. 66: p. 516.
48. Wuthier, U.. 1987, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich: Zürich.
49. Daunert, S. and L.G. Bachas, *Anal. Chem.*, **1990**. 62: p. 1428.
50. Lindner, E., V.V. Cosofret, R.P. Kusy, R.P. Buck, T. Rosatzin, U. Schaller, W. Simon, J. Jeney, K. Tóth, and E. Pungor, *Talanta*, **1993**. 40: p. 957.
51. Rosatzin, T., P. Holy, K. Seiler, B. Rusterholz, and W. Simon, *Anal. Chem.*, **1992**. 64: p. 2029.
52. Tohda, K., Y. Umezawa, S. Yoshiyagawa, S. Hashimoto, and M. Kawasaki, *Anal. Chem.*, **1995**. 67: p. 570.
53. Morf, W.E. and W. Simon, *Helv. Chim. Acta*, **1986**. 69: p. 1120.
54. Buck, R.P. and P. Vanysek, *J. Electroanal. Chem.*, **1990**. 292: p. 73.
55. Berg, A.V.d., P.D.v.d. Wal, M. Skowronska-Ptasinska, E.J.R. Südhölter, P. Bergvelt, and D.N.J. Reinhoudt, *Electroanal. Chem.*, **1990**. 284: p. 1.
56. Kakiuchi, T., *Anal. Chem.*, **1996**. 68: p. 3658.
57. Egorov, V.V., N.D. Borisenko, E.M. Rakhman'ko, Y.F. Luschik, and S.S. Kakarsky, *Talanta*, **1997**. 44: p. 1735.
58. Nägele, M., E. Bakker, and E. Pretsch, *Anal. Chem.*, **1999**. 71: p. 1041.
59. Meyer, K. and J.-F. Sievers, *Helv. Chim. Acta.*, **1936**. 19: p. 649.

60. Theorell, T., *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, **1935**. 33: p. 282.
61. Theorell, T., *Trans. Faraday. Soc.*, **1937**: p. 1053.
62. Pungor, E., *Pure and Appl. Chem.*, **1992**. 64: p. 503.
63. Bakker, E., M. Nägele, U. Schaller, and E. Pretsch, *Electroanalysis*, **1995**. 7(9): p. 817.
64. Rakhman'ko, E.M., V.V. Yegorov, A.L. Gulevich, and Y.F. Lushchik, *Sel. Electrode. Rev.*, **1991**. 13: p. 5.
65. Bühlmann, P. and Y. Umezawa, *Electroanalysis*, **1999**. 11(10-11): p. 687.
66. Steinle, E.D., S. Amemiya, P. Bühlmann, and M.E. Meyerhoff, *Anal. Chem.*, **2000**. 72: p. 5766.
67. Zhang, W., E. Malinowska, P. Parzuchowski, and M.E. Meyerhoff, *Anal. Chem.*, **2002**. 74: p. 4548.
68. Armstrong, R.D. and M. Todd, *J. Electroanal. Chem.*, **1988**. 257: p. 161.
69. Cobben, P.L.H.M., R.J.M. Egberink, J.G. Bommer, P. Bergveld, and D.N. Reinhoudt, *J. Electroanal. Chem.*, **1994**. 368: p. 193.
70. Lindner, E., K. Tóth, E. Pungor, F. Behm, P. Oggenfuss, D.H. Welti, D. Ammann, W.E. Morf, E. Pretsch, and W. Simon, *Anal. Chem.*, **1984**. 56: p. 1127.
71. Amemiya, S., P. Bühlmann, and Y. Umezawa, *Anal. Chem.*, **1998**. 70(3): p. 445.
72. Guilbault, G.G., R.A. Durst, M.S. Frant, H. Freiser, E.H. Hansen, T.S. Light, E. Pungor, G. Rechnitz, N.M. Rice, T.J. Rom, W. Simon, and J.D.R. Thomas, *Pure and Appl. Chem.*, **1976**. 48: p. 127.
73. Bühlmann, P., S. Yajima, K. Tohda, K. Umezawa, S. Nishizawa, and Y. Umezawa, *Electroanalysis*, **1995**. 7(9): p. 811.
74. Sokalski, T., A. Ceresa, M. Fabioli, T. Zwickl, E. Bakker, and E. Pretsch, *Anal. Chem.*, **1999**. 71: p. 1210.
75. Ceresa, A., T. Sokalski, and E. Pretsch, *J. Electroanal. Chem.*, **2001**. 501: p. 70.
76. Umezawa, Y., K. Umezawa, and H. Sato, *Pure and Appl. Chem.*, **1995**. 67(3): p. 507.
77. Bakker, E., *Electroanalysis*, **1997**. 9(1): p. 7.

78. Bakker, E., E. Pretsch, and P. Bühlmann, *Anal. Chem.*, **2000**. 72: p. 1127.
79. Gupta, K.C. and M.J.D. Arc, *Talanta*, **2000**. 52: p. 1087.
80. Morf, W.E. and W. Simon, *Helv. Chim. Acta.*, **1971**. 54: p. 2683.
81. Guilbault, G.G., *IUPAC Inf. Bull.*, **1978**. 1: p. 69.
82. Buck, R.P. and E. Lindner, *Pure and Appl. Chem.*, **1994**. 66: p. 2527.
83. Oesch, U. and W. Simon, *Anal. Chem.*, **1980**. 52: p. 692.
84. Pedersen, C.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**. 89: p. 2495.
85. Lehn, J.M. and J.P. Sauvage, *J. Chem. Soc., Chem. Com.*, **1971**: p. 440.
86. Dietrich, B., J.M. Lehn, and J.P. Sauvage, *Tetrahedron Letters*, **1969**. 34: p. 2885.
87. Bianchi, A., K. Bowman-James, and E. Garcia-Espany, eds. *Supramolecular Chemistry of Anions.*, ed. W.-V.n. York. **1997**.
88. Graf, E., J.-M. Lehn, and J.L. Moigne, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**. 104: p. 1672.
89. Moss, B., *Chem. Ind.*, **1996**: p. 407.
90. Glidwell, C., *Chem. Br.*, **1990**. 26: p. 137.
91. Kaufmann, D.E. and A. Otten, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1994**. 33(18): p. 1832.
92. Marcus, Y., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1993**. 89(4): p. 713.
93. Schmidtchen, F.P. and M. Berger, *Chem. Rev.*, **1997**. 97: p. 1609.
94. Park, C.H. and H.E. Simmons, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**. 90(9): p. 2431.
95. Dietrich, B., M.W. Hosseini, and J.-M. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**. 103: p. 1282.
96. Dietrich, B., J.-M. Lehn, J. Guilhem, and C. Pascard, *Tetrahedron Letters*, **1989**. 30(4125).
97. Graf, E. and J.-M. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**. 98: p. 6403.
98. Müller, G., J. Riede, and F.P. Schmidtchen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1988**. 27: p. 1516.
99. Valiyaveetil, S., J.F.J. Engbersen, W. Verboom, and D.N. Reinhoudt, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1993**. 32: p. 900.
100. Raposo, C., M. Almaraz, M. Martin, V. Weinrich, L. Mussons, V. Alcazar, C. Caballero, and J.R. Mosan, *Chem. Lett.*, **1995**: p. 759.
101. Newcomb, M., J.H. Horner, and M.T. Blanda, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**. 109: p. 7878.

102. Newcomb, M., J.H. Horner, M.T. Blanda, and P.J. Squattrito, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**. 111(6294).
103. Azuma, Y. and M. Newcomb, *Organometallics*, **1984**. 3: p. 9.
104. Newcomb, M., M.T. Blanda, Y. Azuma, and T.J. Delord, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1984**: p. 1159.
105. Newcomb, M., A.M. Madonik, M.T. Blanda, and J.K. Judice, *Organometallics*, **1987**. 6: p. 145.
106. Newcomb, M., J.H. Horner, and M.T. Blanda, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**. 109: p. 7878.
107. Jung, M.E. and H. Xia, *Tetrahedron Letters*, **1988**. 29: p. 297.
108. Ogawa, K., S. Aoyaki, and Y. Takeuchi, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **1993**. 2: p. 2217.
109. Katz, H.E., *J. Organomet. Chem.*, **1985**. 50: p. 5027.
110. Katz, H.E., *Organometallics*, **1987**. 6: p. 1134.
111. Katz, H.E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**. 108: p. 7640.
112. Beauchamp, A.L., M.J. Olivier, J.D. Wuest, and B.J. Zacharie, *Am. Chem. Soc.*, **1986**. 108(73).
113. Tikhanova, I.A., F.M. Dolgushin, A.I. Yanovsky, Y.T. Struchkov, A.Y. Volkonsky, E.V. Solodova, S.Y. Panov, P.V. Petrovskii, M.E. Vol'pin, and V.B. Shur, *J. Organomet. Chem.*, **1993**. 443: p. C19.
114. Yang, X., C.B. Knobler, and M.F. Hawthorne, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1991**. 30: p. 1507.
115. Yang, X., Z. Zheng, C.B. Knobler, and M.F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**. 115: p. 193.
116. Moore, C. and B.C. Pressmann, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **1964**. 15: p. 562.
117. Stefanac, Z. and W. Simon, *Chimia*, **1966**. 20: p. 436.
118. Stefanac, Z. and W. Simon, *Microchem J.*, **1967**. 12: p. 125.
119. Shatkay, A., *J. Phys. Chem.*, **1967**. 71: p. 3858.
120. Ross, J.W., *Science*, **1967**. 156: p. 1378.
121. Pedersen, C.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**. 92: p. 386.
122. Halder, E., *PhD Thesis*. 1987, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich.

123. Meyerhoff, M.E., E. Pretsch, D.H. Welti, and W. Simon, *Anal. Chem.*, **1987**. 59: p. 144.
124. Lee, H.J., I.J. Yoon, C.L. Yoo, H.-J. Pyun, G.S. Cha, and H. Nam, *Anal. Chem.*, **2000**. 72: p. 4694.
125. Nishizawa, S., P. Bühlmann, K.P. Xiao, and Y. Umezawa, *Anal. Chim. Acta*, **1998**. 358: p. 35.
126. Xiao, K.P., P. Bühlmann, S. Nishizawa, S. Amemiya, and Y. Umezawa, *Anal. Chem.*, **1997**. 69: p. 1038.
127. Berrocal, M.J., A. Cruz, I.H.A. Badr, and L.G. Bachas, *Anal. Chem.*, **2000**. 72: p. 5295.
128. Fibbioli, M., M. Berger, F.P. Schmidtchen, and E. Pretsch, *Anal. Chem.*, **2000**. 72: p. 156.
129. Schulthess, P., D. Ammann, W. Simon, C. Caderas, R. Stepanek, and B. Kräutler, *Helv. Chim. Acta*, **1984**. 67: p. 1026.
130. Schaller, U., E. Bakker, U.E. Spichiger, and E. Pretsch, *Talanta*, **1994**. 41(6): p. 1001.
131. Ammann, D., M. Huser, B. Kräutler, B. Rusterholz, P. Schulthess, B. Lindemann, E. Halder, and W. Simon, *Helv. Chim. Acta*, **1986**. 69: p. 849.
132. Huser, M., W.E. Morf, K. Fluri, K. Seiler, P. Schulthess, and W. Simon, *Helv. Chim. Acta*, **1990**. 73: p. 1481.
133. Hodinar, A. and A. Jyo, *Anal. Chem.*, **1989**. 61: p. 1169.
134. Li, X. and D.J. Harrison, *Anal. Chem.*, **1991**. 63: p. 2168.
135. Chaniotakis, N.A., A.M. Chasser, M.E. Meyerhoff, and J.T. Groves, *Anal. Chem.*, **1988**. 60(2): p. 185.
136. Jyo, A. and H. Egawa, *Anal. Sci.*, **1992**. 8: p. 823.
137. Chaniotakis, N.A., S.B. Park, and M.E. Meyerhoff, *Anal. Chem.*, **1989**. 61(6): p. 566.
138. Kibbey, C.E., S.B. Park, G. DeAdwyler, and M.E. Meyerhoff, *J. Electroanal. Chem.*, **1992**. 335: p. 135.
139. Badr, I.E.A., M.E. Meyerhoff, and S.S.M. Hassan, *Anal. Chim. Acta*, **1996**. 321: p. 11.
140. Rothmaier, M. and W. Simon, *Anal. Chim. Acta*, **1993**. 271: p. 135.

141. Rothmaier, M., U. Schaller, W.E. Morf, and E. Pretsch, *Anal. Chim. Acta*, **1996**. 327: p. 17.
142. Ross, J., in *Chem. Abstr.* 1970: US. p. 38268t.
143. Andreadakis, G.E., A.A. Moschou, K. Matthaioy, G.E. Froudakis, and N.A. Chaniotakis, *Anal. Chim. Acta*, **2001**. 439: p. 273.
144. Badr, I.H.A., M.E. Meyerhoff, and S.S.M. Hassan, *Anal. Chem.*, **1995**. 67: p. 2613.
145. Antonisse, M.G.M., B.H.M. Snellink-Rüel, A.C. Ion, J.F.J. Engbersen, and D.N.J. Reinhoudt, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1999**: p. 1211.
146. Wroblewski, W., K. Wojciechowski, A. Dybko, Z. Brzózka, R.J.M. Egberink, B.H.M.S. Ruel, and D.N. Reinhoudt, *Sensors and Actuators B*, **2000**. 68: p. 313.
147. Wroblewski, W., K. Wojciechowski, A. Dybko, Z. Brzózka, R.J.M. Egberink, B.H.M.S. Ruel, and D.N. Reinhoudt, *Anal. Chim. Acta*, **2001**. 432: p. 79.
148. Shamsipur, M., M. Yousefi, M. Hosseini, M.R. Ganjali, H. Sharghi, and H. Naeimi, *Anal. Chem.*, **2001**. 73: p. 2869.
149. Frant, M.S. and J.W. Ross. 1968: US.
150. Selwyn, M.J., *Organotin Compounds: New Chemistry and Applications.*, ed. J.J. Zuckermann. **1976**, Washington DC: ACS. 204-225.
151. Motais, R., J.L. Cousin, and F. Sola, *Biochem. Biophys. Acta*, **1977**. 467: p. 357.
152. Pham, H.V., *PhD Thesis*. 1987, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich.
153. Pham, H.-V., E. Pretsch, K. Fluri, A. Bezegh, and W. Simon, *Helv. Chim. Acta*, **1990**. 73: p. 1894.
154. Shkinev, V.M., B.Y. Spivakov, G.A. Vorobeva, and Y.A. Zolotov, *Anal. Chim. Acta*, **1985**. 167: p. 145.
155. Frant, M.S. and J.W. Ross, *Chem Abstr.*, **1969**. 70: p. 25474r.
156. Wuthier, U., H.V. Pham, R. Zónd, R.J.J. Funck, A. Bezegh, D. Ammann, E. Pretsch, and W. Simon, *Anal. Chem.*, **1984**. 56: p. 535.
157. Wuthier, U., H.V. Pham, E. Pretsch, D. Ammann, A.K. Beck, D. Seebach, and W. Simon, *Helv. Chim. Acta*, **1985**. 68: p. 1822.

158. Oesch, U., D. Ammann, H.V. Pham, U. Wuthier, R. Zünd, and W. Simon, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **1986**. 82: p. 1179.
159. Fluri, K.H., *PhD Thesis*. 1991, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich.
160. Fluri, K., J. Koudelka, and W. Simon, *Helv. Chim. Acta*, **1992**. 75: p. 1012.
161. Shahrokhian, S., M.K. Amini, R. Kia, and S. Tangestaninejad, *Anal. Chem.*, **2000**. 72: p. 956.
162. Tsagatakis, I., N.A. Chaniotakis, and K. Jurkschat, *Helv. Chim. Acta*, **1994**. 77: p. 2191.
163. Tsagatakis, J.K. and N.A. Chaniotakis, *Quimica Analytica*, **1997**. 16: p. 105.
164. Tsagatakis, J.K., N.A. Chaniotakis, K. Jurkschat, S. Damoun, P. Geerlings, A. Bouhdid, M. Gielen, I. Verbruggen, M. Biesemans, J.C. Martins, and R. Willem, *Helv. Chim. Acta*, **1999**. 82: p. 531.
165. Tsagatakis, I., *PhD Thesis*. 1999, University of Crete: Iraklion.
166. Tsagatakis, I., N. Chaniotakis, R. Altmann, K. Jurkschat, R. Willem, J.C. Martins, Y. Qin, and E. Bakker, *Helv. Chim. Acta*, **2001**. 84: p. 1952-1961.
167. Lieu, D., W.C. Chen, R.H. Yang, G.L. Shen, and R.Q. Yu, *Anal. Chim. Acta*, **1997**. 338: p. 209.
168. Gielen, M., *Coordination Chemistry Reviews*, **1996**. 151: p. 41.
169. Vos, D.d., R. Willem, M. Gielen, K.E. Wingerden, and K. Nooter, *Met Based Drugs*, **1998**. 5: p. 179.
170. Gielen, M., *Chimie Nouvelle*, **2001**. 76: p. 3338.
171. Narayanan, V.L., *Structure-activity relationships of antitumor agents*, D.N. Reinhoudt, et al., Editors. **1983**. p. 16.
172. Barbieri, R., L. Pallerito, G. Ruisi, M.T.L. Guidice, F. Huber, and G. Atassi, *Inorg. Chim. Acta*, **1982**. 66: p. L39.
173. Frant, M.S. and J.W. Ross, *US patent*, **1968**. 3, 406: p. 102.
174. Wuthier, U. and W. Simon, *Microchimika Acta*, **1986**. III: p. 225.
175. Wuthier, U., H. V. Pham, B. Rusterhollz, and W. Simon, *Helv. Chim. Acta*, **1986**. 69: p. 1435.
176. Willem, R., A.Bouhdid, M.Biesemans, J. C.Martins, D.d. Vos, R.T. Tieking, and M. Gielen, *J. Organomet. Chem.*, **1996**. 320: p. 203.

177. Willem, R., A. Bouhdid, M. Biesemans, B. Mahieu, D. Vos, R. T. Tiekink, and M. Gielen, *J. Organomet. Chem.*, **1997**. 531: p. 151.
178. Tiekink, E.R.T., *Appl. Organomet. Chem.*, **1991**. 5: p. 1.
179. Tiekink, E.R.T., *Trends. Organomet. Chem.*, **1994**. 1: p. 71.
180. Dinten, O., U.E. Spichiger, N. Chaniotakis, P. Gehrig, B. Rusterholz, W.E. Morf, and W. Simon, *Anal. Chem.*, **1991**. 63: p. 596.
181. Ma, S.C., N.A. Chaniotakis, and M.E. Meyerhof, *Anal. Chem.*, **1988**. 60: p. 2293.
182. Cosofret, V.V., E. Lindner, R.P. Buck, R.P. Kusy, and J.Q. Whitley, *Electroanalysis*, **1993**. 5: p. 725.
183. Kusy, R.P., J.Q. Whitley, R.P. Buck, V.V. Cosofret, and E. Lindner, *Polymer*, **1994**. 35: p. 2141.
184. Kimura, K., T. Matsuba, Y. Tsujimura, and M. Yokoyama, *Anal. Chem.*, **1992**. 64: p. 2508.
185. Heng, L.Y. and E.A.H. Hall, *Anal. Chem.*, **2000**. 72: p. 42.
186. Malinowska, E., L. Gawart, P. Parzuchowski, G. Rokicki, and Z. Brzozka, *Anal. Chim. Acta*, **2000**. 421: p. 93.
187. Goff, T.L., J. Braven, L. Ebdon, and D. Sholefield, *Anal. Chim. Acta*, **2004**. 510(2): p. 175.
188. Dalil, H., PhD Thesis, *Department of Organic Chemistry*. 2002, Vrije Universiteit Brussel: Brussels: p. 73.
189. Angiolini, L., E. Salatelli, D. Caretti, M. Biesemans, H. Dalil, R. Willem, N.A. Chaniotakis, E. Gouliaditi, and K. Perdikaki, *Macromol. Chem. Phys.*, **2002**. 203(1): p. 219.
190. Costel, S., K. Ksenija, and K. Slavko, *J. Chromatogr.*, **2001**. 917: p. 361.
191. Adjei, A., S. Rao, J. Garren, G. Menon, and M. Vadrere, *Int. J. Pharm.*, **1993**. 90: p. 141.
192. Wegmann, D., H. Weiss, D. Ammann, W.E. Morf, E. Pretsch, K. Sugahara, and W. Simon, *Mikrochimica Acta*, **1984**. 3: p. 1.
193. *Επίσημη Εφημερίδα των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων*. 1998.
194. McConnell, H.H. and J. Lewis, *Environment*, **1972**. 14: p. 38.

195. Tietz, N.W., *Fundamentals of clinical chemistry*. 2nd ed, ed. Saunders. **1976**, Philadelphia. 879.
196. Hartman, H., S. Leterotti, H.F. Osswald, M. Oehme, P.C. Meier, D. Ammann, and W. Simon, *Mikrochimica Acta*, **1978**. 2: p. 235.
197. Park, S.B., W. Matuszewski, M.E. Meyerhoff, Y. Lieu, and K.M. Kadish, *Electroanalysis*, **1991**. 3: p. 909.
198. Tan, S.S.S., P.C. Hauser, K. Wang, K. Fluri, K. Seiler, B. Rusterholtz, G. Suter, M. Króttli, U.E. Spichiger, and W. Simon, *Anal. Chim. Acta*, **1991**. 255: p. 35.
199. Oesch, U., D. Ammann, and W. Simon, *Clin. Chem.*, **1986**. 32: p. 1448.
200. Kondo, Y., T. Bühner, K. Seiler, E. Frömter, and W. Simon, *Pflügers Archive*, **1989**. 414: p. 663.
201. Badr, I.H.A., M. Diaz, M.F. Hawthorne, and L.G. Bachas, *Anal. Chem.*, **1999**. 71: p. 1371.
202. Buck, R.P., K. Toth, E. Graf, G. Horvai, and E. Pungor, *J. Electroanal. Chem.*, **1987**. 223: p. 51.
203. Mi, Y. and E. Bakker, *J. Electrochem. Soc.*, **1997**. 144(2): p. L27.
204. Badr, I.H.A., R.D. Johnson, M. Diaz, M.F. Hawthorne, and L.G. Bachas, *Anal. Chem.*, **2000**. 72: p. 4249.
205. Karametsi, K., MSc *Τμήμα Χημείας*. 2003, Πανεπιστήμιο Κρήτης: Ηράκλειο. p. 43.
206. Altmann, R., K. Jurkschat, M. Schürmann, D. Dakternieks, and A. Duthie, *Organometallics*, **1998**. 17(26): p. 5858-5866.
207. Altmann, R., O. Gausset, D. Horn, K. Jurkschat, M. Schürmann, M. Fontani, and P. Zanello, *Organometallics*, **2000**. 19(4): p. 430-443.
208. Dakternieks, D., K. Jurkschat, H. Zhu, and E.R.T. Tiekink, *Organometallics*, **1995**. 14(5): p. 2512-2521.
209. Jurkschat, K., F. Hesselbarth, M. Dargatz, J. Lehmann, E. Kleinpeter, A. Tzschach, and J. Meunier-Piret, *J. Organomet. Chem.*, **1990**. 381: p. 259-271.
210. Jurkschat, K., H.G. Kuivila, S. Liu, and J.A. Zubieta, *Organometallics*, **1989**. 8(12): p. 2755-2759.

211. Jurkschat, K., A. Rühlemann, and A. Tzschach, *J. Organomet. Chem.*, **1990**. 381: p. C53-C56.
212. Schulte, M., M. Schürmann, and K. Jurkschat, *Chemistry - A European Journal*, **2001**. 7(2): p. 347-355.
213. Frant, M.S. and J. Ross, *Science*, **1966**. 154: p. 1533.
214. Davis, P., J.J. Perry, and R.P. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**. 119: p. 1793.
215. Takeuchi, M., T. Shioya, and T.M. Swager, *Angew. Chem.*, **2001**. 113(18): p. 3476.
216. Hossain, M.A. and K. Ichikawa, *Tetrahedron Letters*, **1994**. 35: p. 8393.
217. Mizuno, T., W.-H. Wei, L.R. Eller, and J.L. Sessler, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**. 124(7): p. 1134.
218. Aldridge, S., C. Bresner, I.A. Fallis, S.J. Coles, and M.B. Hursthouse, *Chem. Commun.*, **2002**: p. 740.
219. Antonisse, M.M.G. and D.N. Reinhoudt, *Electroanalysis*, **1999**. 11(14): p. 1035.
220. Lin, X.M., K. Umezawa, K. Tohda, H. Furuta, J.L. Sessler, and Y. Umezawa, *Anal. Sci.*, **1998**. 14: p. 99.
221. Malinowska, E., L. Gorski, and M.E. Meyerhoff, *Anal. Chim. Acta*, **2002**. 468: p. 133.
222. Chaniotakis, N.A., K. Jurkschat, and A. Rühlemann, *Anal. Chim. Acta*, **1993**. 282: p. 345.
223. Tsagatakis, I., S. Peper, and E. Bakker, *Anal. Chem.*, **2001**. 73: p. 315.
224. Gielen, M. and K. Jurkschat, *J. Organomet. Chem.*, **1984**. 273: p. 303-312.
225. Gielen, M., K. Jurkschat, J. Meunier-Piret, and M.J.v. Meerssche, *Organomet. Chem.*, **1985**. 288: p. 39.
226. Gringas, M., *Tetrahedron Letters*, **1991**. 32: p. 7381.
227. Chaniotakis, N., K. Jurkschat, D. Muller, K. Perdikaki, and G. Reeske, *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2004**. 11: p. 2283.
228. Andredakis, G.E., I. Tsagatakis, and N.A. Chaniotakis, *Electroanalysis*, **1997**. 9: p. 11.
229. Morf, W., *The principles of Ion-Selective Electrodes, and membrane transport*, *Akademiai Kiado, Elsevier, Budapest*. **1981**.

230. Malinowska, E., J. Niedziolka, and M.E. Meyerhoff, *Anal. Chim. Acta*, **2001**. 432: p. 67.
231. Dakternieks, D. and H. Zhu, *Organometallics*, **1992**. 11: p. 3820.
232. Bakker, E., P. Bühlmann, and E. Pretsch, *Talanta*, **2004**. 62: p. 843.
233. Chaniotakis, N.A., J.K. Tsagkatakis, E.A. Moschou, S.J. West, and W.X. Wen, *Anal. Chim. Acta*, **1997**. 356: p. 105.
234. Bakker, E., *Anal. Chem.*, **1997**. 69: p. 1061.

ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

Αικατερίνη Περδικάκη

Οδός Χάνδακος 6, Ηράκλειο Κρήτης

Τηλ.: 2810-284780, 6932 384482

Email: info@brl.gr

ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ

- 1998-σήμερα: Υποψήφια διδάκτωρ Χημείας στο Πανεπιστήμιο Κρήτης, Σχολή Θετικών Επιστημών, Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας
- 1996-1998: Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης, MSc by Research, Dept of Biological and Chemical Sciences, Essex University, Essex, UK.
- 1989-1994: Πτυχίο Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Σχολή Θετικών Επιστημών, Τμήμα Χημείας.

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ

- 12/98-σήμερα: Εκπόνηση Διδακτορικής Διατριβής με τίτλο «Μονοδοντικές και διδοντικές οργανοκασιτερικές ενώσεις ως ιονομεταφορείς ανιόντων σε Επιλεκτικά Ηλεκτρόδια Ιόντων» στο Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας του Τμήματος Χημείας, Πανεπιστημίου Κρήτης. Επιβλέπων καθηγητής: Δρ. Ν. Χανιωτάκης.
Χρηματοδότηση μέσω ερευνητικού προγράμματος ΥΠΕΡ97, ΓΓΕΤ.
- 1/96-2/98: Εργασία για το Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης με θέμα “Highways as sources of heavy metals to streams.”
- 8/93-1/94: Διπλωματική Εργασία στο Ινστιτούτο P.I.K (Privat Institut für Klärtechnik GmbH, Technikzentrum), Lübeck, Γερμανία.
Χρηματοδότηση μέσω COMMET (πρόγραμμα ανταλλαγής φοιτητών)

ΕΠΑΓΓΕΛΜΑΤΙΚΗ ΔΡΑΣΤΗΡΙΟΤΗΤΑ

2002-σήμερα	Τεχνικός Υπεύθυνος στην εταιρία «Βιοερευνητικά Εργαστήρια Α.Ε» με κύρια δραστηριότητα την ανίχνευση παθογόνων σε τρόφιμα και την χημική ανάλυση νερών.
2005-σήμερα	Εγκεκριμένος εκπαιδευτής του Ενιαίου Φορέα Ελέγχου Τροφίμων (ΕΦΕΤ, Αριθμός Μητρώου 576)
1998-2003:	Ωρομίσθια Καθηγήτρια Χημείας στην Πρόσθετη Διδακτική Στήριξη στο 5 ^ο και 8 ^ο Ενιαίο Λύκειο Ηρακλείου.
1994-1995:	Διερχομένη στον 9 ^ο και 10 ^ο Διεθνή Βαρδινογιάννιο Μαραθώνιο Δρόμο.

ΣΕΜΙΝΑΡΙΑ

Επιθεωρητής Συστημάτων Διαχείρισης Ασφάλειας Τροφίμων-HACCP- (αριθμός πιστοποιητικού 05.0897.03/03, ΤΥΨ AUSTRIA HELLAS).

Εκπαίδευση στο νέο διεθνές πρότυπο ISO 22000 για τα συστήματα διαχείρισης ασφάλειας των τροφίμων (αριθμός πιστοποιητικού 06.01.23.018, ΤΥΨ AUSTRIA HELLAS).

Εκπαίδευση στην διαπίστευση εργαστηρίων τροφίμων σύμφωνα με το πρότυπο ISO/IEC 17025.

ΓΝΩΣΕΙΣ Η/Υ

Ευρεία χρήση προγραμμάτων ηλεκτρονικών υπολογιστών (PC).

ΞΕΝΕΣ ΓΛΩΣΣΕΣ

- Αγγλικά (πολύ καλή).
- Γερμανικά (πολύ καλή).

ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ

K. Perdikaki, C. F. Mason. Impact of road run-off on receiving streams in Eastern England. *Water Research* 1999, 33, 7, 1627.

K Perdikaki, J. K. Tsagatakis, N. A. Chaniotakis. Organotin anion carriers and their application in Ion-Selective Electrodes. Conference Proceedings: International Methods of Analysis, Modern Trends and Applications. 1999, 1, 91.

K. Perdikaki, J. K. Tsagatakis, N. A. Chaniotakis. A new chloride-selective carrier and its evaluation in Ion-Selective Electrodes. *Mikrochimica Acta*, 2001, 136, 217.

L. Angiolini, E. Salatelli, D. Caretti, M. Biesemans, H. Dalil, R. Willem, N. A. Chaniotakis, E. Gkouliaditi and **K Perdikaki**. Synthesis, characterization, and electrochemical chloride response of polystyrene derivatives containing grafted triorganotin cinnamates. *Macromolecular Physics and Chemistry* 2002, 203, 219.

H. Dalil, M. Biesemans, R. Willem, L. Angiolini, E. Salatelli, D. Caretti, N. A. Chaniotakis, **K Perdikaki**. Soluble polystyrenes functionalized by triorganotin carboxylates. Synthesis, structure and electrochemical anion response. *Helvetica Chimica Acta*, 2002. 85, 852.

K Perdikaki, J. K. Tsagatakis, N. A. Chaniotakis, K. Jurkschat, R. Altmann. Selective fluoride recognition and potentiometric properties of Ion-Selective Electrodes based on bis(halodiphenyl-stannyl)alkanes. *Analytica Chimica Acta* 467 2002, 197–204.

Nikolas Chaniotakis, Klaus Jurkschat, Dirk Müller, **Katerina Perdikaki**, and Gregor Reeske Bis[di-n-alkyl(fluoro)stannyl]methanes, $(R_2FSn)_2CH_2$ (R: n-octyl, n-dodecyl): Stable Fluoride-Selective Carriers. *European Journal of inorganic Chemistry*, 2004. 11, 2283

ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΕΙΣ

K. Perdikaki, J. K. Tsagatakis, N. A. Chaniotakis. Organotin anion carriers and their application in ion-selective electrodes. International Methods of Analysis, Modern Trends and Applications. Χαλκιδική, 19-22 Σεπτεμβρίου, 1999.

K. Perdikaki, N. A. Chaniotakis, J. K. Tsagatakis, K. Jurkschat, R. Altmann. Selective fluoride recognition based on Bis(halodiphenylstannyl)methanes. Optimization and ISE applications. Pittcon 2000 New Orleans Louisiana, 12-17 Μαρτίου, 2000.

K. Perdikaki, J. K. Tsagatakis, N. A. Chaniotakis, K. Jurkschat, R. Altmann. Bis(halodiphenylstannyl alkanes as fluoride-selective ionophores. Optimization and ISE applications. International Methods of Analysis, Modern Trends and Applications. Χαλκιδική, 5-8 Σεπτεμβρίου, 2001.

N. A. Chaniotakis, **K. Perdikaki**, J. K. Tsagatakis. Anion chemical recognition. Design and optimization of Sn(IV)-based selective carriers. Pittcon 2000, New Orleans Louisiana, 12-17 Μαρτίου 2000.

N. A. Chaniotakis **K. Perdikaki**, J. K. Tsagatakis, Y. Qin, E. Bakker, R. Willem. Selective phosphate recognition based on multifunctional stannyl carriers. Optimization and ISE applications. Pittcon 2000, New Orleans Louisiana, 4-9 Μαρτίου, 2001.

H. Dalil, M. Biesemans, R. Willem, L. Angiolini, D. Caretti, N. A. Chaniotakis, **K. Perdikaki**. Synthesis, structure and electrochemical anionic response of soluble polystyrenes, functionalized by triorganotin carboxylates. Xth International Conference on the Coordination and Organometallic Chemistry of Germanium, Tin and Lead. Bordeaux, 8-12 Ιουλίου, 2001.