

К. КАММАН

**РАБОТА
С ИОНСЕЛЕКТИВНЫМИ
ЭЛЕКТРОДАМИ**

DR. KARL CAMMANN

Universität Ulm
Arbeitsgruppe für Analytische Chemie
Oberer Eselsberg 026
7900 Ulm

**DAS ARBEITEN
MIT IONENSELEKTIVEN
ELEKTRODEN**

Eine Einführung

Zweite, überarbeitete und erweiterte Auflage

SPRINGER-VERLAG
BERLIN-HEIDELBERG-NEW YORK

К. КАММАН

**РАБОТА
С ИОНСЕЛЕКТИВНЫМИ
ЭЛЕКТРОДАМИ**

Перевод с немецкого

канд. хим. наук А. Ф. ЖУКОВА

под редакцией

доктора хим. наук О. М. ПЕТРУХИНА

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»

1980

В книге изложены теоретические основы ионометрического метода анализа, приведены основные типы ионселективных электродов и даны рекомендации по работе с ними. Большое внимание уделено методам анализа с применением ионселективных электродов для решения многих вопросов. Ионселективные электроды находят большое практическое применение.

Предназначена для работников научно-исследовательских институтов и заводских лабораторий различного профиля.

Читатель, так или иначе знакомый с ионселективными электродами, несомненно, сталкивался с утверждением, что ионометрия с ионселективными электродами знаменует собой начало «эпохи возрождения» потенциометрии. Оставляя в стороне эмоциональность оценок, необходимо считаться с тем, что химическая промышленность уже в настоящее время выпускает несколько десятков типов ионселективных электродов на ряд ионов металлов, органических кислот и оснований. Принципиально же можно иметь электроды для определения любых катионов и анионов, будь то катионы металлов, катионные или анионные комплексы металлов, органические кислоты и основания. Следует отметить, что ионометрия позволяет определять активность частиц, а это для некоторых исследований имеет принципиальное значение. Использование же ионселективных электродов для определения эквивалентной точки титрования еще более расширяет возможности ионометрии за счет создания косвенных аналитических методов (например, фторидный электрод порождает целую гамму титриметрических методов определения металлов, образующих устойчивые фторидные комплексы). В общем, по-видимому, недалеко то время, когда рИон-метрия будет таким же распространенным и в хорошем смысле слова рутинным методом, как рН-метрия. К настоящему моменту уже издано несколько книг, посвященных ионометрии.

Отличительная особенность книги К. Каммана, вышедшей в ФРГ уже вторым изданием, заключается в следующем. Автор уделяет очень много внимания электрометрической стороне ионометрии. Дело в том, что многие исследователи, особенно начинающие работать в этой области, склонны переоценивать роль ионоселективного электрода; однако последний — это всего лишь часть (конечно, не самая незначительная, но все же всего лишь часть) электрохимического устройства, и результат измерения зависит от хорошей работы всего устройства в целом. Проблеме собственно измерения э.д.с., вспомогательным электродам посвящена существенная часть книги, и это очень важно. Вряд ли многие из начинающих работать в ионометрии задумываются о влиянии цепей возврата на точность анализа или о том, что при измерении в потоке необходимо учитывать влияние геометрии ячейки на поток; эти и другие вопросы, связанные с техникой измерения, подробно рассмотрены в данной монографии. В то же время в книге

Редакция литературы по химии

1804000000

К $\frac{20503-087}{041(01)-80}$ 87—80

© by Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1973, 1977 All Rights Reserved. Authorized translation from German language edition published by Springer-Verlag, Berlin — Heidelberg — New York

© Перевод на русский язык, «Мир», 1980

систематически и на высоком уровне обсуждаются вопросы теории ионометрии, методы расчета результатов измерений. Приведено множество примеров использования ионометрии для решения тех или иных задач, в том числе, например, для измерения внутриклеточной активности ряда ионов, автоматического контроля содержания цианидов в промышленных сточных водах. Читатель найдет данные по новым направлениям, таким, как создание газочувствительных, ферментных электродов, а также электродов, совмещающих электрохимические свойства ионселективных мембран и эффект поля полупроводниковых устройств.

Химические аспекты ионометрии, особенно в той ее части, которая касается избирательности жидкостных и пластифицированных электродов, изложены в книге довольно кратко. В связи с этим следует упомянуть книгу «Ионселективные электроды в аналитической химии»*, в которой именно эти вопросы рассмотрены более детально.

Книга К. Каммана будет полезна специалистам по ионометрии, а также всем работающим в смежных областях и использующим ионселективные электроды или желающим ознакомиться с этой проблемой; книгу можно рекомендовать также в качестве учебного пособия студентам и аспирантам.

О. Петрухин

ПРЕДИСЛОВИЕ КО ВТОРОМУ ИЗДАНИЮ

Относительно короткий промежуток времени, в течение которого разошлось первое издание, свидетельствует об интересе, с которым относятся к данному электрохимическому методу анализа. Во втором издании по сравнению с первым увеличен материал по газовым датчикам, ферментным электродам и промышленному применению ионселективных электродов.

Значение, которое приобрели с 1973 г. ионселективные электроды, показывает и тот факт, что во втором издании вместо 162 литературных публикаций приведено 447. Номенклатура соответствует рекомендациям IUPAC.

За предоставление данных следует выразить благодарность всем упомянутым в книге фирмам. Особую признательность я хочу выразить проф., доктору Р. П. Баку (Университет, шт. Северная Каролина, Чепел Хилл) за интересную дискуссию, а также проф., доктору С. Мадуре (Чикагский университет) за дружеское приглашение в его лабораторию, которое позволило провести некоторые основные измерения. За составление предметного указателя я благодарю С. Шульца (Чикагский университет).

Мюнхен

Январь 1977 г.

* Ion-selective electrodes in Analytical Chemistry, ed. H. Freiser, Plenum Press, 1978.

ПРЕДИСЛОВИЕ К ПЕРВОМУ ИЗДАНИЮ

Ионселективные электроды позволяют специфически и количественно определять очень большое число веществ, в том числе простые неорганические ионы, аминокислоты и сложные органические соединения. Поэтому в данной книге необходимо показать, насколько ионселективные электроды отвечают *идеалу и мечте всех аналитиков*. Широкие возможности применения, небольшой расход исследуемого вещества, а также простота процесса измерения ставят ионселективные электроды не только в центр внимания, но и позволяют использовать их в качестве вспомогательного средства в исследованиях по физиологии, медицине, биологии, геологии, при изучении окружающей среды и т. д. Применению ионселективных электродов в этих областях особенно должно помочь данное руководство.

Эта книга может быть полезна студентам, которые в процессе обучения изучают химический анализ. С одной стороны, в книге имеются разные упрощенные варианты анализа, удобные для практических занятий; с другой – студенты могут ознакомиться с областью современной аналитической химии, которая рассматривается пока еще не во всех учебниках. Специалисты же, имеющие опыт работы с новейшими датчиками, найдут в книге указания на новые методы исследования с ионселективными электродами.

Данная книга не может и не должна быть набором лабораторных методик для специального анализа с применением ионселективных электродов: во-первых, ведущие фирмы, изготавливающие ионселективные электроды, прилагают к ним соответствующие инструкции; во-вторых, такая книга могла бы помочь только относительно небольшому кругу исследователей, которые случайно интересуются определением конкретных ионов в какой-либо конкретной матрице. Однако читатель найдет в книге основные примеры и рекомендации по применению ионселективных электродов.

Главная задача книги – ознакомить широкий круг читателей, интересующихся этим методом измерения, с его важными *основами и практическими советами* способствовать решению интересующей проблемы исследования. Изложение теоретических принципов работы ионселективных электродов может быть не понято читателем, если он не будет непосредственно работать с ними.

Специалист, который по роду работы сталкивается с необходимостью разработки электродов на основе определенных представлений и тонкого понимания эксперимента, должен быть в состоянии самостоятельно изготовить функционирующие эффективные электроды, что особенно важно для области физиологии, так как в настоящее время не производятся ни микроэлектроды, ни датчики, пригодные для определения важных аминокислот.

В процессе многолетней работы в Отделе по техническому применению измерительных приборов автор мог наблюдать, что неудачи по применению ионселективных электродов большей частью объясняются несовершенством самого измерительного прибора, а не недостаточным пониманием эксперимента.

В первой главе приведена электрохимическая терминология, необходимая для понимания литературы по ионселективным электродам, объяснены общие принципы работы всех электродов.

Во второй обсуждаются проблемы, которые встречаются на практике при любом точном измерении электродного потенциала. В этой главе отмечаются важнейшие электроды сравнения с точки зрения их применимости в качестве внутренних полуэлементов для ионселективных электродов. Опыт показывает, что почти 75% трудностей при работе с ионселективными электродами связано с применением электродов сравнения.

После того как читатель познакомится с теоретическими основами работы ионселективных электродов, с важнейшими электродами сравнения, в третьей главе он найдет материал по специальным ионселективным электродам, их свойствам, изготовлению в том числе и в лабораторных условиях. При этом электроды расположены не в последовательности описываемого элемента, а в зависимости от типа конструкции. С этой точки зрения характеристические свойства электродов в значительной степени близки, и при таком делении достаточно только раз привести практические рекомендации для данного типа электродов.

В четвертой главе описаны измерительные усилители. Обсуждаются проблемы высокоомного измерения э.д.с., такие, как уровень шума, изоляция, статические заряды, цепи возврата.

Пятая глава посвящена методам расчета измеряемых величин. В ней даны некоторые схемы и примеры для установления оптимальных методик измерения и дискутируется достигаемая точность.

В последней, шестой главе описаны специальные измерительные установки, такие, как клиническая проточная установка, микроэлектроды для измерения внутриклеточной ионной активности, промышленная проточная измерительная техника, непрерывные показывающие детекторы для контроля окружающей среды.

Автор надеется, что чтение книги и некоторый опыт читателя по работе с этими электродами могут привести к объективной и реалистической оценке на сегодня еще новых возможностей измерения, и будет благодарен за все замечания и дополнения. Если в данной книге

некоторые наиболее сложные электрохимические процессы понятны и неэлектрохимикам, то это в первую очередь заслуга большого специалиста в этой области — моего многоуважаемого учителя, профессора, доктора Н. Геришера, директора Института Фритца Хабера (Общество Макса Планка), который ознакомил меня с современной электрохимией. Своими критическими замечаниями он поддержал меня при написании первой главы. Я благодарен также правлению Института минералогии и петрографии, профессору, доктору Н. Г. Хукенхольцу за передачу мне способов исследования электродов и интересную дискуссию. Я благодарен, кроме того, за ценные указания и просмотр рукописи профессору, доктору С. Скорка (Кафедра экспериментальной физики), доктору Н. Кёлеру и сотруднику Д. Мюллер-Зониус (Институт минералогии и петрографии Мюнхенского университета), доктору Е. Нехеру (Институт Макса Планка, кафедра биофизической химии, Гёттинген), доктору В. Рихеру (фирма «Metrohm»), Г. Оеме (фирма «Polymetron») и доктору Р. А. Дарсту, который предоставил мне шкалу активностей фторидов. Особую благодарность следует выразить госпоже Линде Дудевик за перепечатку рукописи. Автор не может также не воспользоваться случаем еще раз поблагодарить издательство «Springer-Verlag» за полное взаимопонимание, которое позволило сохранить эту книгу на актуальном уровне в процессе печати.

Мюнхен

Май, 1973 г.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

A	— работа
Å	— ангстрем (10^{-8} см)
a_B	— активность компонента В
b	— ширина полосы усилителя
C	— емкость
c_B	— концентрация компонента В
d	— расстояние
E	— э.д.с., электрическая напряженность (вектор)
e	— электрон
e_0	— элементарный заряд
F	— постоянная Фарадея
f	— частота, коэффициент активности
G	— свободная энтальпия реакции
$G^\#$	— энтальпия активации
H_a	— внешняя поверхность Гельмгольца
H_i	— внутренняя поверхность Гельмгольца
h	— постоянная Планка
I	— ионная сила
i	— плотность тока
i_0	— плотность тока обмена
i_m	— ток измерительного контура
K_L	— произведение растворимости
K_{KB}	— константа комплексообразования
K_{M-S}	— коэффициент селективности
k	— постоянная Больцмана
N_L	— число Лошмидта
n	— число молей
p	— давление
q	— электрический заряд
R	— газовая постоянная, сопротивление
S	— крутизна электродной функции (тангенс углового коэффициента э.д.с.)
s	— путь (вектор)
T	— абсолютная температура
t_i	— число переноса ионов вида i
u	— электрическое напряжение

V	— объем
ν	— стехиометрический коэффициент
x	— мольная доля
z	— заряд иона
α	— коэффициент диффузии
β	— постоянная
ε	— диэлектрическая проницаемость, электродный потенциал
ζ	— электрокинетический потенциал
κ	— радиус ионного облака или обратная длина волны Дебая — Хюккеля
μ	— химический потенциал
$\bar{\mu}$	— электрохимический потенциал
ϕ	— электростатический потенциал
ϕ	— гальвани-потенциал
χ	— поверхностный потенциал
Ψ	— потенциал Вольта
\ominus	— электрон в проводящей зоне полупроводника
\oplus	— дырка в валентной зоне полупроводника

ВВЕДЕНИЕ

Ионселективные электроды представляют собой электрохимические полуэлементы, в которых разность потенциалов на границе раздела фаз электродный материал — электролит зависит от концентрации (точнее, активности) определяемого иона в растворе. По существу, ионселективные электроды подобны хорошо известным стеклянным электродам для измерения рН. Простая измерительная схема с ионселективными электродами приведена на рис. 1.1. Техника измерения такими электродами совершенно аналогична измерению рН. Для этого не-обходим только рН-метр и соответствующий электрод сравнения. Таким образом можно определить ионную шкалу, например pNa^+ , pCa^{2+} , pCu^{2+} , $pSCN^-$ и т. д., так же как и шкалу рН ($pH \equiv -\lg a_{H^+}$), а соответствующие электроды можно назвать pNa^- , pCa^- (и т. д.) электродами.

Нельзя точно указать, сколько ионов можно определить при помощи коммерческих ионселективных электродов, так как число их непрерывно возрастает. Если учесть только те катионы и анионы, к которым эти электроды более или менее специфичны, то можно назвать цифру ~ 30 . К этому можно добавить те катионы и анионы, которые можно определить косвенно при помощи этих же 30 электродов, используя, например, химические реакции комплексообразования, осаждения или биохимические реакции, в результате которых меняется активность определяемых ионов. Модифицированные электроды позволяют непосредственно определять также газы, например NH_3 , CO_2 , NO_x , SO_2 и т. д., органические соединения, такие, как аминокислоты, амигдалин, холестерин, мочевины, пенициллин и др. В приводимом на рис. 1.2 обзоре в рамках периодической системы кривой штриховкой отмечены те элементы, которые непосредственно можно определить ионселективными электродами. Элементы, которые в настоящее время можно определить только косвенно, отмечены горизонтальной чертой, делящей клетку пополам. В нижней части такой клетки приведены ионные формы элементов или химические реакции, при помощи которых можно определить концентрацию ионов. Остальные элементы пока еще никто не пытался определить ионселективными электродами.

Возможность прямого и селективного определения большого числа элементов, иногда даже с дифференциацией по валентности (NH_4^+ и

устройств (начиная с ~ 1000 нем. марок) и точность (<1%), достигаемую при их использовании в качестве индикаторных электродов при определении конечной точки титрования. Кроме того, при анализе объектов, связанных с охраной окружающей среды, несомненный интерес представляет тот факт, что при помощи ионселективных электродов можно установить форму соединения измеряемых ионов.

По сравнению с другими методами анализа ионселективные электроды практически уникальны и имеют преимущества при физиологических исследованиях непосредственно в биологических клетках, когда необходимо получить данные о распределении Na, K, Ca, т. е. элементов, важных для передачи внутриклеточной информации. При помощи другой техники такую информацию получить трудно вследствие необратимого воздействия на объект исследования. В связи с этим, несомненно, ценным является разработка микроэлектродов для определения некоторых аминокислот, так как электроды непосредственно определяют не концентрацию, а активность соответствующих ионов в измеряемой жидкости. И это не является недостатком, так как в последнее время было обнаружено, что при физиологических процессах именно различие в активностях является движущей силой того или иного процесса. Кроме того, появляется технически простая возможность определения коэффициента активности какого-либо элемента по концентрации, что в свою очередь открывает новые широкие возможности физико-химических исследований.

Во многих случаях при использовании ионселективных электродов удается сэкономить время, так как исключаются такие трудоемкие операции, как фильтрование, дистилляция или экстракция. С точки зрения аппаратного оформления можно обойтись без дорогостоящих интеграторов, преобразователей и т. д. После соответствующей калибровки с высокоомного вольтметра можно непосредственно снимать значения концентрации.

Измерение э.д.с. при помощи ионселективных электродов не требует большой затраты энергии для электрометрических усилителей. Преимуществом использования ионселективных электродов является также и то, что легко осуществляется миниатюризация измерительных электродов и усилителя, что позволяет проводить измерения в полевых условиях, используя усилитель на батареях. Учитывая это, такие электроды можно использовать в качестве датчиков при анализе объектов, связанных с охраной окружающей среды. При анализах на открытой местности (например, при исследовании почвы, воздуха и растений) относительная точность составляет 1–10%, что в большинстве случаев бывает достаточным. Ионселективные электроды могут быть полезны при отборе проб в качестве анализаторов, что вообще-то не так легко осуществить другими техническими средствами.

Пределы обнаружения ионселективных электродов колеблются в интервале 10^{-5} – 10^{-19} моль·л⁻¹, а минимальное количество пробы, необходимое для одного измерения, составляет 0,05–1 мл. Процесс

измерения в этом случае не связан с разрушением и расходом пробы, а это раскрывает новые аспекты в области анализа следовых количеств вещества. Ионы, которые датчиками с ионселективными электродами в данном растворе не определяются, можно исследовать при помощи другой измерительной техники, например методом атомной абсорбции.

Эти новые аналитические датчики имеют неоспоримое преимущество по сравнению с другими методами анализа при проведении непрерывных измерений в потоке, например послеоперационный контроль pH, рNa- и рK-значений крови, и при кинетических измерениях. При использовании в промышленности (контроль за технологическим процессом, промывными водами) особенно ценны такие свойства ионселективных электродов, как быстрдействие и возможность работы в широком интервале концентраций ($3-10^{-10}$ моль·л⁻¹). Быстрдействие объясняется высокой скоростью достижения равновесных значений э.д.с. (менее секунды).

Однако не стоит и переоценивать этот метод. Пока еще селективность всех электродов не так велика, чтобы проводить непосредственные измерения определяемых ионов в присутствии почти всех основных ионов. Состав анализируемого раствора должен быть иногда приблизительно известен, чтобы оценить посторонние примеси, на которые данный электрод дает отклик, или предупредить это влияние использованием соответствующих реакций комплексообразования, осаждения или ионного обмена. Обычно это не приводит к большим затруднениям, так как эти операции легко комбинируются с отбором пробы, подготовкой и разбавлением и не требуют дополнительного времени.

Возможность создания специальных электродов для определения многозарядных ионов ограничена точностью измерения э.д.с. Так, при десятикратном изменении активности для однозарядных ионов потенциал изменяется приблизительно на 59 мВ, для двухзарядных ~ 29, для трехзарядных ~ 19 и для четырехзарядных ~ 14,5 мВ. При точности измерения, связанной с применением электрохимической цепи от 0,1 до 0,5 мВ (существенно большая точность отсчета показывающих приборов не оправдывает себя), для многозарядных ионов ошибка более значительна, и поэтому точные данные получить очень трудно. Однако это вовсе не значит, что все многозарядные ионы, приведенные в обзоре, такие, как Al³⁺, La³⁺, Zr⁴⁺, Th⁴⁺ и т. д., могут быть определены только с большой ошибкой. Их можно определить косвенно, обычным титрованием определенными реагентами. В случае объемного метода анализа можно получить обычную точность в пределах 0,1–0,5%.

В принципе вообще не существует лучшего или худшего метода определения. Для каждого иона имеется оптимальный способ анализа, зависящий от состава анализируемого вещества (при достаточной точности это самый простой метод анализа и поэтому недорогой). Найти его — прямая задача аналитика.

1. ОСНОВЫ ПОТЕНЦИОМЕТРИИ

1.1. Процессы на электродах

Электроды – устройства, посредством которых устанавливают процесс переноса или разделения зарядов, возникающих на поверхности раздела фаз, а также при помощи которых создают и изменяют направление тока. Электродом может служить, например, часть достаточно инертной проволоки (Pt, Ag, Cu и т. д.). При погружении такого электрода в раствор электролита, содержащий одноименный с металлом электрода ион, создается разность потенциалов между электродом и раствором, которая зависит от активности соответствующего иона металла. В этом случае говорят об *электродах первого рода*.

Если электрод, изготовленный из инертного материала (например, платины), находится в растворе, не содержащем ионов платины, и реагирует на процесс окисления-восстановления определенной окислительно-восстановительной системы, то говорят об *окислительно-восстановительном электроде*.

Если металлический электрод покрыть тонким слоем труднорастворимого соединения (например, Ag/AgCl), то разность потенциалов будет зависеть от активности соответствующего аниона в растворе. В этом случае речь пойдет об *электродах второго рода*.

Если же слой труднорастворимого соединения содержит второй катион, который образует с анионом также труднорастворимое соединение, но с большей растворимостью, чем растворимость соединения металла электрода (например, Ag/Ag₂S/CuS), то разность потенциала зависит от активности второго катиона в растворе. Речь тогда идет об *электродах третьего рода*. Между проводящими материалами можно поместить и другие материалы, например полупроводники [1–3] или изоляторы, такие, как стекло (стеклянный электрод) или органические соединения (*ионообменные, сольватные электроды*). На границе раздела фаз в этом случае образуется разность потенциалов, значение которой зависит от активности определяемых ионов, содержащихся в фазе электрода и в растворе, и которые легко обмениваются между собой. Такие электроды в отличие от перечисленных выше позволяют селективно определять какой-либо ион в присутствии других ионов; их называют *ионселективными электродами*.

Для понимания свойств этих электродов электродный процесс необходимо рассмотреть на молекулярном уровне. Представим себе состояние вещества, достаточно удаленного от границы раздела фаз. Внутри гомогенной фазы (электродный материал, раствор электролита) действуют силы взаимодействия (силы притяжения или отталкивания) отдельных заряженных или полярных частиц. Сумма всех сил, действующих на частицы, равна нулю.

В состоянии равновесия катионы и анионы электролита распределены равномерно, так же как и молекулы воды, имеющие большую диэлектрическую проницаемость ($\epsilon = 78$), и если не учитывать молекулярную сферу сольватных оболочек, которые ориентированы в небольшой области, то в целом правило электронейтральности здесь также соблюдается.

Вблизи границы фаз равновесие различных сил, действующих на частицы, нарушается, так как по одну сторону, например со стороны электродной поверхности, находятся ионы с совершенно иными свойствами, чем большая часть других ионов и дипольных молекул электролита по другую сторону поверхности. То же справедливо для электронов и атомов материала электрода. Вследствие этого в непосредственной близости от межфазной поверхности суммарный вектор сил, действующий на частицу, не равен нулю. В результате этой анизотропии на границе раздела фаз происходит соответствующая ориентация или переориентация частиц, расположенных на большем или меньшем расстоянии от раздела фаз под влиянием таких направленных сил. В этом измененном силовом поле частицы стремятся занять состояние с наименьшей энергией. Этот процесс происходит на расстоянии нескольких ионных радиусов и может привести к большей или меньшей дипольной ориентации молекул растворителя вблизи поверхности электрода. Ориентированные диполи на поверхности электрода можно представить как заряженную пластину конденсатора с расстоянием $d_{\text{н}}$ от поверхности. Таким образом, возникает *двойной электрический слой*, который подобен конденсатору. Электрохимики ввели количественное понятие – *емкость двойного электрического слоя*. Так как в электролите молекулы растворителя находятся большей частью в избытке и, кроме того, каждый ион более или менее сольватирован, то, следовательно (например, при термическом движении), вначале ион сталкивается с сольватированной поверхностью электрода. В первом приближении можно считать, что на каждой поверхности электрода образуется мономолекулярный, частично упорядоченный слой молекул растворителя. Плоскость, проведенная через центр тяжести этих молекул, образует так называемую *внутреннюю плоскость Гельмгольца*.

Благодаря анизотропии сил на границе раздела фаз концентрация заряженных частиц за первым слоем растворителя может меняться по отношению к средней концентрации их в объеме электролита. Поверхность, которую можно провести через эти ионы, называют

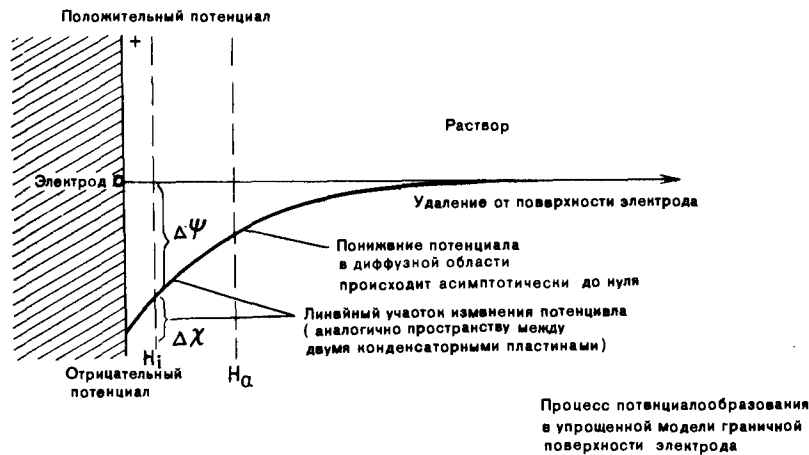
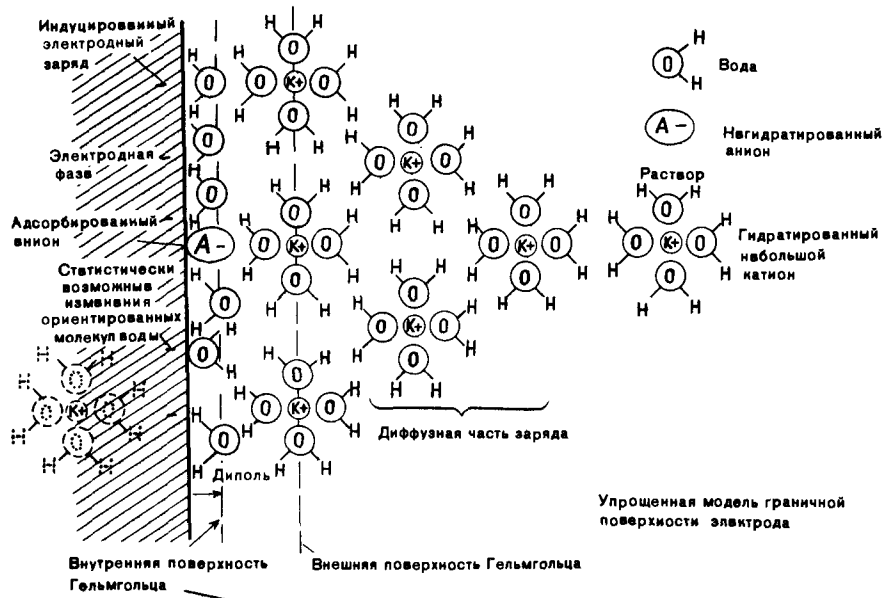


Рис. 1.3. Упрощенная модель граничной поверхности электрода.

Для наглядности анионы, находящиеся в относительно меньшем количестве, почти не показаны. Гидратированные катионы символизируют избыточный заряд.

внешней плоскостью Гельмгольца. Избыток или недостаток заряда в интервале d_{Na} индуцирует равный по величине, но противоположный по знаку слой на поверхности электрода, как это показано на рис. 1.3.

Для практических измерений очень важно совершенствовать эту модель. Избыток ионов за внешней поверхностью Гельмгольца нельзя представить полностью неподвижным и при тепловом случайном соударении их с другими ионами и молекулами растворителя, по крайней мере часть их избыточного заряда более или менее глубоко проникает в пространство электролита. Это «размазывание» избыточного заряда возрастает при уменьшении концентрации ионов. Какое же значение имеет эта модель для практической работы с ионселективными электродами? На практике часто имеют дело с растворами электролитов, перемещающихся по отношению к электроду (например, измерение в потоке перемешиваемых растворов с целью быстрого термостатирования и т. д.). Из гидродинамики известно, что при движении жидкости (электролита) относительно твердой поверхности (электрода) в зависимости от характера этого движения возникает более или менее толстая пленка жидкости на границе фаз. Образование ее обусловлено силами взаимодействия жидкости с поверхностью. Пространственно этот стационарный слой, как правило, распространяется за пределы внешней поверхности Гельмгольца. При переходе к сильно разбавленным растворам картина меняется, так как в данном случае имеется «шлейф» избыточных зарядов, направленный внутрь раствора, который частично захватывается течением. Переносу избыточных зарядов электричества соответствует, согласно определению, электрический ток i_{ξ} , как показано на рис. 1.4. При протекании электри-

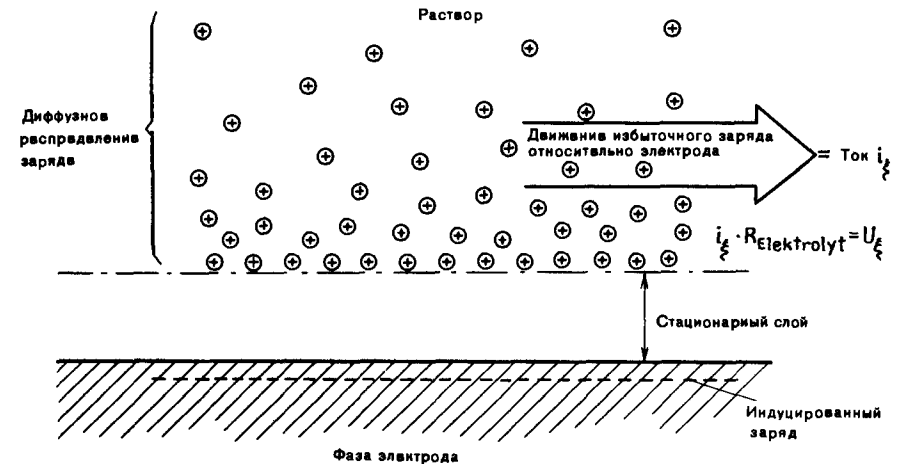


Рис. 1.4. Схематическое представление потенциала потока.

ческого тока через среду с определенным сопротивлением R (в данном случае проводимость электролита), согласно закону Ома, падение напряжения равно $R \cdot i_{\zeta}$. При движении сильно разбавленного электролита относительно твердого электрода возникает напряжение, которое очень часто называют *электрокинетическим* или ζ (*дзета*)-*потенциалом*. При аналитических измерениях ζ -потенциал может мешать прежде всего при исследовании зависимости измеряемых данных от скорости перемешивания и геометрии ячейки. Понизить это влияние можно уменьшением диффузной части избыточного заряда слоя Гельмгольца и одновременным увеличением электропроводности раствора. То и другое достигается добавлением индифферентного электролита.

Во всех предыдущих рассуждениях рассматривались процессы, связанные с частичным разделением заряда на границе раздела фаз электрод/электролит. При этом имелись в виду физические, точнее, электростатические процессы. При анизотропии дисперсионных сил возможно частичное разделение заряда. До сих пор не было речи о переходе одного вида ионов из раствора в фазу электрода или наоборот, что соответствовало бы проникновению заряда через двойной электрический слой. В первом случае говорят об *идеально поляризуемом электроде*. Во втором — о *полностью неполяризуемом электроде* со значительным обменом заряда, который можно характеризовать при помощи коротко замкнутого конденсатора (рис. 1.5). Это значит, что течение тока через границу фаз не влияет на напряжение и, таким образом, на электродный потенциал. Подобный факт особенно важно учитывать при конструировании аппаратуры, так как при измерении напряжения всегда имеется небольшой ток.

Известным примером поляризуемого электрода является полярографический ртутный капельный электрод; распространенные электроды сравнения (Ag/AgCl , каломельный и т. д.) относятся к неполяризуемым.

Как в электрохимии рассматривают процессы на границе фаз электрод/электролит? В первый момент после погружения электрода в раствор ни электрод, ни раствор не заряжаются. Процесс разделения зарядов происходит лишь после нарушения равновесия. В водном растворе происходит образование слоя дипольных молекул воды с относительным напряжением $\Delta\chi$. Одновременно вследствие обогащения или обеднения ионами поверхности слоя Гельмгольца образуется *вольта-потенциал* $\Delta\psi$. Ионы в растворе не задерживаются на расстоянии слоя Гельмгольца от поверхности электрода. При получении достаточной энергии они могут проникать через слой Гельмгольца и слой дипольных молекул и перемещаться в фазе электрода, и наоборот: атом или ион электродной фазы при получении энергии может перейти в раствор. Эта «химическая» реакция идет параллельно с чисто электростатическими процессами обогащения или обеднения и *в действительности неотделима от них*. В каком направлении и каким образом реализуется фазовый переход, определяется состоянием равновесия. Равновесное состояние же, как известно, достигается в том случае,

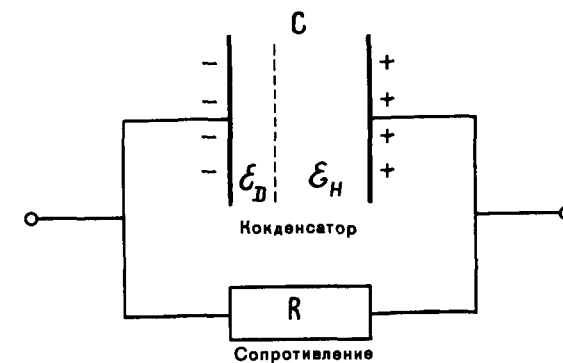
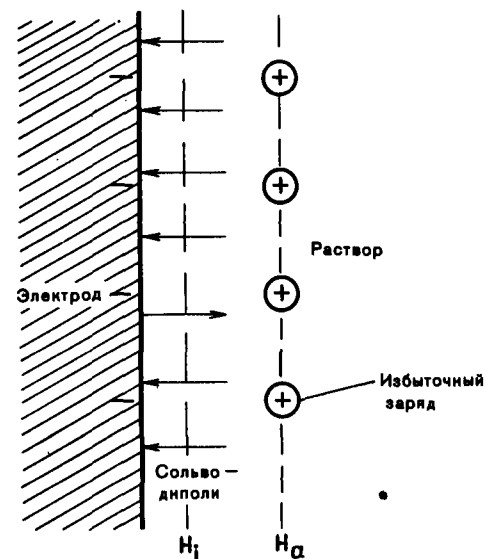


Рис. 1.5. Модель граничной поверхности электрода и соответствующая эквивалентная электронная схема.

$R \rightarrow 0$ — идеальный неполяризуемый электрод; $R \rightarrow \infty$ — идеальный поляризуемый электрод.

если в результате течения реакции в том или ином направлении выделяется свободная энергия, т. е. достигается состояние с минимальной свободной энергией.

1.2. Уравнение Нернста

Известно, что электрический заряд q связан с электрическим полем E . Работа A , которая должна быть затрачена, чтобы перенести заряд q из бесконечности в определенную точку P пространства поля, опреде-

ляется уравнением

$$A(P) = -q \int_{\infty}^P \mathbf{E} \cdot d\mathbf{s}, \quad (1)$$

где \mathbf{E} — напряженность поля; $d\mathbf{s}$ — изменение пути (обе величины векторные).

Интегральное выражение работы, необходимой для переноса заряда q из бесконечности в определенную точку P пространства поля, обозначается как электростатический потенциал соответствующей точки:

$$\varphi(P) = - \int_{\infty}^P \mathbf{E} \cdot d\mathbf{s} \quad (2)$$

Для описания граничной поверхности электрода в электрохимии определяют так называемый «внешний потенциал» ψ , который устанавливается вблизи ($\sim 10^{-5}$ см) поверхности электрода или электролита (полагая, что обе поверхности разделены и находятся в вакууме), но вне радиуса сферы взаимодействия. Разность внешних потенциалов электрода и потенциала раствора электролита

$$\psi_{\text{Elektrode}} - \psi_{\text{Lösung}} = \Delta\psi_{\text{E-L}} \quad (3)$$

называют *вольта-потенциалом*.

При определении разности потенциалов между внутренними частями граничащих фаз нельзя также пренебрегать частично ориентированным дипольным слоем, который образуется на границе фаз электрод/электролит. Работа, совершаемая при преодолении этого дипольного слоя на единицу заряда, может формально определяться через *разность потенциалов поверхностей* $\Delta\chi$. Соответствующее напряжение $\Delta\chi$ следует добавить к вольта-потенциалу $\Delta\psi$, относящемуся к зарядам в разных местах вакуума. Таким образом, общая разность потенциалов $\Delta\phi$ между внутренней частью электрода и внутренней частью граничащего раствора электролита определяется выражением

$$\Delta\phi = \Delta\psi + \Delta\chi.$$

Эту, так называемую *внутреннюю разность потенциалов* называют *гальвани-потенциалом*. При расчете разных составных частей работы переноса заряда исключаются все физико-химические взаимодействия (ион — ион, ион — растворитель и т. д.), которые, естественно, могут проявляться на реальной граничной поверхности. В данном случае учитывается только электростатическое взаимодействие. Если речь идет об *электродном потенциале*, то следует понимать это выражение как сокращенный вариант выражения *электродная разность потенциалов*. Важно знать, что на практике гальвани-потенциал можно измерить только до некоторой степени в одинаковой среде (например, между двумя медными проводниками). При других условиях это сделать невозможно, так как нельзя разграничить электрохимические и химические силы! Поэтому не имеет смысла проводить измерения с точ-

ностью больше величины $\Delta\chi$, которая остается постоянной (например, в местах спайки, в штеккерных контактах и т. д.).

Термодинамический расчет электродного потенциала, возникающего в условиях равновесия, весьма прост. По аналогии с *электростатическим потенциалом* ϕ можно определить теперь *химический потенциал* μ как работу, которая затрачивается или освобождается при переносе одного моля определенного вида частиц из бесконечности в свободную от поля фазу вещества, т. е. в незаряженную и не содержащую диполей. Это определение включает все виды химического взаимодействия.

Общая работа, т. е. *электрохимический потенциал* $\bar{\mu}$, есть сумма *электростатической* ($z \cdot F \cdot \phi$) и химической работы (μ):

$$\bar{\mu} = \mu + z \cdot F \cdot \phi, \quad (5)$$

где $\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{P,T}$ — химический потенциал (изменение свободной энтальпии G на число молей); z — число элементарных зарядов, обменивающихся в молекуле; F — постоянная Фарадея ($96496 \text{ A} \cdot \text{c} \cdot \text{г-экв}^{-1}$).

Фактор $z \cdot F$ учитывает то обстоятельство, что при определении химического потенциала в основу положен моль вещества, при котором гальвани-потенциал составляет единицу заряда $q = 1 \text{ A} \cdot \text{c}$. Постоянная Фарадея получается при умножении элементарного заряда e_0 на число Лосмидта $F = e_0 \cdot N_L$. Для многозарядных ионов необходимо учитывать фактор z , т. е. число элементарных зарядов, обменивающихся на молекулу. При равенстве электрохимических потенциалов во всех фазах между разными фазами устанавливается равновесие:

$$\bar{\mu}_{\text{Phase 1}} = \bar{\mu}_{\text{Phase 2}} = \bar{\mu}_{\text{Phase 3}} \quad \text{и т. д.} \quad (6)$$

Для достижения этого состояния необходимо, чтобы осуществлялся перенос вещества через границу раздела фаз. Это указывает на то, что в состоянии термодинамического равновесия преимущественно находятся *неполяризуемые* электроды (у поляризуемых электродов перенос вещества и заряда блокируется двойным электрическим слоем).

Для электродной реакции между ионом M^{z+} с зарядом z и материалом электрода M



критерий равновесия определяется как

$$\bar{\mu}_{M^{z+}} + z\bar{\mu}_e = \bar{\mu}_M, \quad (7)$$

где $\bar{\mu}_M$ — электрохимический потенциал металла M в фазе металла; $\bar{\mu}_{M^{z+}}$ — электрохимический потенциал иона M^{z+} в растворе; $\bar{\mu}_e$ — электрохимический потенциал электрона в металле. Учитывая упомянутое выше определение электрохимического потенциала и решая уравнения по

$\Delta \phi_{gl}$, равновесное значение гальвани-потенциала ($= \phi_{Metall} - \phi_{Lösung}$) определяется выражением

$$\Delta \phi_{gl} = \frac{\mu_{M^{z+}} + \mu_e - \mu_M}{z \cdot F} \quad (8)$$

Так как абсолютный расчет отдельных химических потенциалов μ_i вследствие сложного взаимодействия разных действующих сил невозможен, в термодинамике расчет относят к стандартному состоянию μ_i° , изменение которого описывается уравнением

$$\mu_i = \mu_i^\circ + R \cdot T \cdot \ln a_i \quad (9)$$

где R — общая газовая постоянная ($8,31 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$); T — температура в градусах Кельвина; a_i — активность определенных ионов i (см. приложение). Если *активность* атомов металла и электронов в чистой фазе металла приравнивают к 1, то получают

$$\Delta \phi_{gl} = \frac{\mu_{M^{z+}}^\circ + \mu_e^\circ - \mu_M^\circ}{z \cdot F} + \frac{RT}{z \cdot F} \ln a_{M^{z+}} \quad (10)$$

Термодинамика позволяет связать равновесный гальвани-потенциал электрода и активность соответствующего иона в растворе, который может проникать через фазовую границу, т. е. проникать через двойной электрический слой.

Различие химических стандартных потенциалов

$$\mu_{M^{z+}}^\circ + \mu_e^\circ - \mu_M^\circ = -\Delta G^\circ \quad (11)$$

представляет собой движущую силу реакции, т. е. свободную энергию реакции $\Delta G (p = \text{const})$. Если определить *стандартный потенциал* при $a_{M^{z+}} = 1$, то получают выражение для *стандартного равновесного гальвани-потенциала*:

$$\Delta \phi_{gl}^\circ = \frac{\mu_{M^{z+}}^\circ + \mu_e^\circ - \mu_M^\circ}{z \cdot F} = -\frac{\Delta G^\circ}{z \cdot F} \quad (12)$$

Таким образом, уравнение (10) можно записать в виде

$$\Delta \phi_{gl} = \Delta \phi_{gl}^\circ + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln a_{M^{z+}} \quad (13)$$

Это уравнение имеет форму классического *уравнения Нернста*. Можно показать, что для общего случая окислительно-восстановительной реакции оно выглядит следующим образом:

$$\Delta \phi_{gl} = \Delta \phi_{gl}^\circ + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \quad (14)$$

где a_{Ox} — активность окисленной, а a_{Red} — активность восстановленной формы.

Для аналитика самым интересным, несомненно, представляется возможность непосредственно определять активность или концентрацию

определенного вида ионов в результате измерения равновесного гальвани-потенциала соответствующего электрода. Измерения такого типа относятся к области *прямой потенциометрии*.

Если активность определяемых ионов изменяется при титровании (при использовании, например, реакций комплексообразования или осаждения), то равновесный гальвани-потенциал соответствует этому процессу, согласно уравнению Нернста, в логарифмической зависимости. Если построить график в координатах равновесный гальвани-потенциал — объем титранта, то в точке эквивалентности на кривой титрования будет виден более или менее резкий скачок. Это область *потенциометрического титрования с индикацией конечной точки*.

Использование ионселективных электродов позволяет решать ряд задач теории растворов. По известной концентрации в соответствии с уравнением

$$a = f \cdot c \quad (\text{ср. приложение})$$

можно сделать заключение о *коэффициенте активности*. Если определить стандартный равновесный гальвани-потенциал $\Delta \phi_{gl}^\circ$ при $a_{M^{z+}}$ или

$\frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$ равным 1, то можно определить изменение свободной *стандарт-*

ной энергии $\Delta G^\circ = -zF \Delta \phi_{gl}^\circ$ и вместе с тем из соотношения

$$\Delta G^\circ = -R \cdot T \ln K$$

установить *константу равновесия* K электродных реакций.

Вывод уравнения Нернста основан на предположении химического равновесия. *Следовательно, его можно применять только к равновесным состояниям*. Этому обстоятельству уделяют слишком мало внимания! Из формального определения химического потенциала

$$\mu_i = \mu_i^\circ + R \cdot T \cdot \ln a_i \quad (15)$$

можно получить формулу для расчета изотермической и *обратимой* работы расширения идеального газа:

$$A = \int_{p_a}^{p_e} V dp = R \cdot T \int_{p_a}^{p_e} \frac{dp}{p} \quad (16)$$

$$A = R \cdot T \cdot \ln \frac{p_e}{p_a} + C \quad (17)$$

где p_a — начальное давление; p_e — конечное давление; C — константа интегрирования.

Поэтому это уравнение можно использовать только для обратимых электродных реакций!

1.3. Потенциалопределяющие ионы

При выводе уравнения Нернста предполагается, что между раствором определяемых ионов и пограничной электродной фазой устанавливается химическое равновесие. Для достижения равновесия прежде всего необходима возможность не слишком затрудненного переноса вещества между фазами и, кроме того, соответствующее вещество должно находиться в обоих фазах в таком количестве, чтобы свойства фаз после достижения равновесия не изменялись, т. е. сохранилась их идентичность исходным фазам.

В качестве примера в первом случае можно упомянуть так называемый *водородный электрод*, представляющий собой платиновую проволоку, покрытую каталитически активной платиновой чернью. Проволоку погружают в электролит, через который пропускают чистый водород. На поверхности проволоки образуется адсорбированный слой молекул водорода. Этот электрод работает как водородный по реакции



Соответствующее уравнение Нернста имеет вид:

$$\Delta \phi_{\text{gl}} = \Delta \phi_{\text{gl}}^{\circ} + \frac{R \cdot T}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{\sqrt{a_{\text{H}_2}}}. \quad (18)$$

Если активность водорода принять неизменной при постоянном давлении с константой $\Delta \phi_{\text{gl}}^{\circ}$ и учесть определение $\text{pH} \equiv -\lg a_{\text{H}^+}$, то получим уравнение

$$\Delta \phi_{\text{gl}} = \Delta \phi_{\text{gl}}^{\circ} - 2,3 \frac{R \cdot T}{F} \text{pH}. \quad (19)$$

Такая строгая зависимость равновесных значений гальвани-потенциалов от pH может наблюдаться только у упомянутых выше электродов. Даже с суспензией никеля Ренея в контакте с платиновым электродом можно получить еще такую же строгую зависимость от pH. При проведении опытов с другими металлами, которые, возможно, не катализируют реакцию (P2), не всегда удается получить воспроизводимые результаты. Этот пример отчетливо показывает требование к незаторможности фазового перехода, что в данном случае связано с химической реакцией.

В качестве наглядного примера необходимости идентичности обеих участвующих в обмене фаз может служить медная проволока, погруженная в раствор, содержащий ионы Cu^{2+} и Ag^+ .

В данном случае уравнение Нернста описывает только начальный потенциал реакции



где

$$\Delta \phi_{\text{gl}} = \Delta \phi_{\text{gl}}^{\circ} + \frac{R \cdot T}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Cu}}}. \quad (20)$$

Но в момент погружения медной проволоки в раствор на ней осаждаются преимущественно ионы серебра с более положительным потенциалом по сравнению с исходным металлом, и, таким образом, медный электрод изменяется. В результате осаждения ионов серебра образуется чистая серебряная поверхность, к которой в свою очередь можно применить уравнение Нернста. В процессе перехода от медной основы к серебряной $\Delta \phi_{\text{gl}}^{\circ}$ меняется от значения, характерного для медного электрода, до величины, характерной для серебряного электрода. При измерениях в этой переходной области постоянная $\Delta \phi_{\text{gl}}^{\circ}$ исключается, и поэтому эти процессы нельзя использовать в аналитической практике.

Для предотвращения этого процесса при работе с ионселективными электродами некоторые электроды перед работой выдерживают в течение нескольких часов или суток в измеряемом растворе. В очень разбавленных или, наоборот, очень концентрированных растворах и в некоторых растворителях, отличающихся от использованных для кондиционирования, может наблюдаться некоторый дрейф э.д.с., связанный с изменением состава фаз и соответствующим изменением $\Delta \phi_{\text{gl}}^{\circ}$. В предыдущем примере сразу же после погружения медной проволоки в раствор ионы меди активно участвовали в фазовом переходе и поэтому определяли потенциал, а в конце процесса потенциал определялся главным образом ионами серебра.

Попытаемся уточнить, насколько инертен начальный период фазового перехода. Сначала необходимо объяснить понятие *плотность тока обмена* i_0 , без которого нельзя обойтись в экспериментальной части: состояние равновесия определенного вида ионов между двумя фазами (электрод/раствор) достигается при равенстве электрохимических потенциалов $\bar{\mu}$ в обеих фазах. Соблюдая условие электронейтральности при погружении незаряженного ионселективного электрода в раствор, который содержит определенный вид ионов, образующий с активной фазой ионообменное равновесие, ионы этого вида начинают переходить из одной фазы в другую. Направление потока ионов зависит сначала

от градиента химического потенциала $\frac{\partial \mu_i}{\partial x}$ на границе фаз. Ионы пере-

мещаются в ту фазу, которая обеспечивает им стабильное состояние с минимальной энергией. Если бы ионы не обладали зарядом, то переход из фазы с большим химическим потенциалом в фазу с меньшим потенциалом продолжился бы до тех пор, пока потенциалы не стали бы равными. Это случай так называемого *равновесного распределения*. В рассматриваемом примере при переходе преимущественно только одного вида ионов одновременно речь идет и о переносе зарядов.

В этом случае одна фаза заряжается больше, чем другая. Электростатические силы, связанные с химическим потенциалом, влияют на фазовую реакцию настолько значительно, что в конце концов благодаря отталкиванию одинаково заряженных и притяжению противоположно заряженных частиц дальнейший переход носителей заряда замедляется и начинается обратная реакция. В случае равновесия существуют ионные токи, которые протекают в обоих направлениях по отношению к поверхности раздела фаз.

Переносу заряда через поверхность раздела фаз соответствует измеримый направленный электрический ток \vec{i} или \vec{i} . При равновесии $\vec{i} = \vec{i} = i_0$. Плотность тока в этом случае называют *плотностью тока обмена*. На первый взгляд кажется, что через границу фаз протекает неизмеримый ток; но при тщательном рассмотрении становится ясным, что существует противоположно направленная и равная по величине плотность тока, которая непосредственно создает заряд на поверхности раздела фаз, и поэтому в принципе измерить ток, протекающий через границу фаз, можно. Для металлических электродов плотность тока обмена i_0 можно определить экспериментально, для ионселективных электродов ее можно оценить [4] и на этой основе сделать вывод о кинетике электродных реакций. Для водородного электрода и различных электродных материалов получены приведенные ниже плотности тока обмена:

Материал	Реакция	Плотность тока обмена i_0 , А·см ⁻²
Pt, Pd	H ₂ /H ⁺	10 ⁻³
Hg	H ₂ /H ⁺	10 ⁻¹²
Pb	H ₂ /H ⁺	10 ⁻¹¹

Если предположить, что при измерении э.д.с. ток измерительного контура составляет 10⁻¹⁰ – 10⁻¹⁴ А (в зависимости от усилителя, без которого нельзя работать), то становится понятным, почему при использовании Hg и Pb получаются невоспроизводимые результаты – потому что имеет место отклонение от уравнения Нернста. По сравнению с плотностью тока обмена ток измерительного контура намного больше, и поэтому он значительно влияет на фазовое равновесие.

Для ионселективных электродов потенциалопределяющими являются такие ионы, которые переносят самое большое число элементарных зарядов через поверхность раздела фаз. Этот вид ионов и создает основную часть заряда электрода, который соответственно определяется потенциалом.

В изучаемой модели (рис. 1.6) рассмотрим только следующий переход:

Ион в растворе → Ион или атом в фазе электрода.

Чтобы отдельный ион мог преодолеть границу раздела фаз, он должен прежде всего освободиться от сольватной оболочки, а в случае

водных растворов – от гидратной оболочки. Для этого необходимо затратить определенное количество энергии. Величина ее пропорциональна энергии гидратации соответствующих ионов при их растворении.

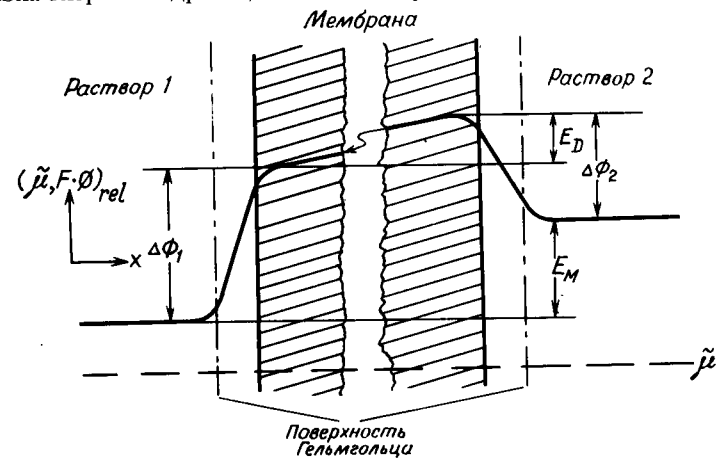


Рис. 1.6. Схема установления равновесия в ионпроводящей мембране.

$\Delta\phi_{1,2}$ — гальванические потенциалы на границе фаз 1 или 2; E_D — возможный диффузионный потенциал внутри мембраны (идеальный случай); E_M — электродный потенциал идеального отводящего электрода.

Энергия гидратации зависит от заряда и радиуса ионов. Данные, приведенные на рис. 1.7, б, отчетливо показывают, как зависит потенциальная энергия сольватированного иона от положения относительно центра его гидратной сферы, а также его энергетическое положение при переходе в другую фазу. На рис. 1.7, б показан путь иона (в данном случае катиона) из стабильного равновесного положения потенциального минимума при увеличении энергии. Чем дальше ион удален от центра гидратной сферы и приближен к молекулам воды, которые он должен вытеснить, чтобы выйти из решетки сферы, тем больше для этого необходимо энергии. Где источник этой энергии? На этот вопрос статистическая термодинамика дает следующий ответ: хотя для большей части ионов характерна средняя энергия, однако существует небольшое число ионов, которые обладают большей энергией, точно так же, как и существует определенное число ионов, обладающих меньшей энергией. Всегда имеется некоторое число сольватированных ионов, которые могут сравнительно далеко удаляться от центра своей гидратной оболочки. При этом можно предположить, что сольватированные ионы могут приблизиться к поверхности электрода на расстояние $d_{\text{на}}$ плоскости Гельмгольца, как это показано на рис. 1.7, а. На рис. 1.7, б приведен энергетический путь иона, который он должен преодолеть, чтобы достигнуть фазы электрода.

Число ионов, которые переходят поверхность раздела фаз в единицу времени, т. е. величина обмена и плотность тока обмена i_0 , подчиняется законам химической кинетики. Чтобы ответить на этот вопрос, необходимо представить энергетическое положение соответствующего иона

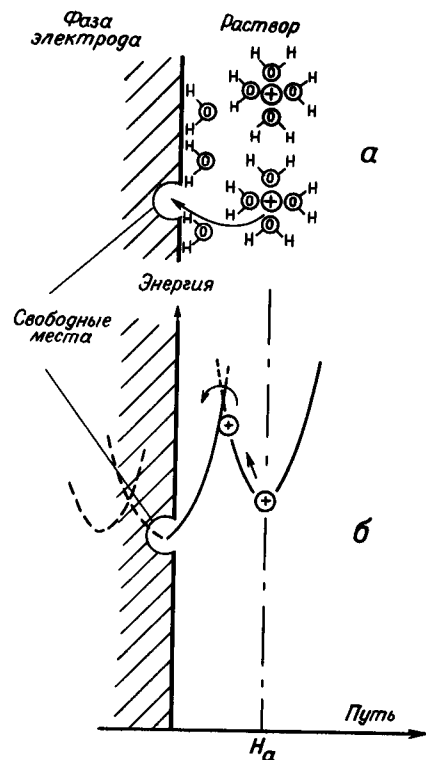


Рис. 1.7. Схема перехода заряда. *a* – Путь катиона из положения на поверхности Гельмгольца в положение на поверхности электрода. *б* – Диаграмма «энергия – путь».

на поверхности фазы электрода. Ион на поверхности находится преимущественно в положении потенциального минимума, значение которого не превышает минимального потенциала сольватированного иона: в противном случае протекала бы обратная реакция

Ион в фазе электрода → Ион в растворе

Силы взаимодействия с соседними ионами удерживают ион, находящийся в поверхностном слое фазы электрода, в стабильном состоянии, несмотря на небольшие термические колебания. В этом случае можно схематически представить энергетический барьер, который должен преодолеть ион, причем правую сторону его следует показать несколько более подробно. Левая сторона энергетического барьера поднимается довольно круто, что объясняется резким возрастанием сил отталкивания атомов внутри фазы. Эти силы, конечно, могут препятствовать

изменению потенциала соседних дефектов на крутом подъеме. В этом случае ион, находящийся сначала на поверхности, перемещается внутрь фазы. При оценке правой стороны энергетического барьера, направленного в глубь раствора, необходимо учитывать, что эта кривая может

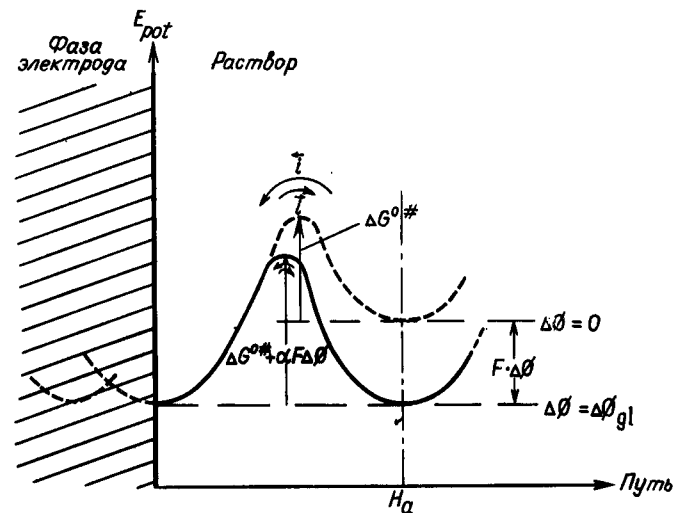


Рис. 1.8. Схема диаграммы «энергия – путь» для фазового перехода – влияние заряда на энергию активации.

В равновесии ионные токи \bar{i} и \bar{i} равны; ср. рис. 1.11.

быть более или менее крутой в зависимости от материала фазы электрода и от свойств поверхности Гельмгольца. Если ион удерживается за счет дальнедействующих кулоновских сил, то ход энергетической зависимости должен соответствовать ходу кривой для случая сольватированных ионов. Совершенно другое соотношение будет в том случае, когда обменивающийся ион удерживается на поверхности атомными силами, так как действие этих сил ограничивается небольшим расстоянием. И совсем другое соотношение «энергия – путь» будет иметь место при ион-дипольном и ион-вакансионном взаимодействии.

Если объединить эти две модели, то можно получить диаграмму «энергия-реакция – путь-реакция», приведенную на рис. 1.8, которая описывает состояние иона до достижения равновесия и в состоянии равновесия. По мере того как благодаря реакции перехода ионов возрастает потенциал границы фаз электрод/электролит, возрастает энергия активации ΔG^{\ddagger} в соответствии с $\Delta G^{\ddagger} + \alpha \cdot F \cdot \Delta \phi$. Выражение для максимальной энергии, которую совершают ионы, переходящие через границу раздела фаз при прямой реакции, содержит член α : соответст-

вующее выражение для энергии переноса в обратном направлении содержит член $1 - \alpha$.

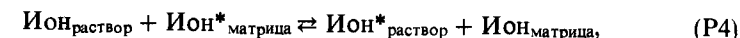
Теперь можно с большим или меньшим основанием ответить на вопрос о параметрах, влияющих на селективность электрода. Вид ионов, который при данном фазовом переходе приводит к перемещению наибольшего числа заряженных частиц, определяет электродный потенциал в том случае, если нет других мешающих процессов, например диффузии ионов с поверхности в глубь фазы. В каждом случае, конечно, как всегда в кинетике, скорость общей реакции определяется самой медленной стадией реакции. С обоими случаями приходится сталкиваться при изучении и исследовании ионселективных электродов.

1.4. Материалы для ионселективных электродов

Из всех электродных материалов более всего изучено стекло [5–7], поэтому в данной главе ему уделяется основное внимание. Уже более 60 лет назад Кремер [8] описал pH-функциональные свойства стеклянной мембраны. Без сомнения, самое известное pH-селективное электродное стекло — это так называемое «MacInnes-стекло», которое производит американская фирма «Corning Glass Works» под названием «015». Оно имеет примерно следующий состав: 72% SiO₂, 6% CaO, 22% Na₂O. Для всех стеклянных электродов установлено, что стабильные и воспроизводимые значения потенциала достигаются только после определенного времени вымачивания их в воде. При этом также установлено, что в процессе вымачивания ионы Na⁺ переходят из стекла в раствор. Их место занимают ионы H⁺ из раствора [9–12]. Возникающий слой геля, который в зависимости от сорта стекла проникает на глубину 10–1000 Å в основном определяет электрохимическое поведение электрода.

Уже в 1923 г. было показано [9, 13], что стеклянные электроды, особенно при высоких значениях pH, обратимы также к однозарядным катионам, таким, как ионы серебра, натрия и калия. В 1934 г. Ленгуэлл и Блум [14] в результате систематического изучения зависимости между составом стекла и электродной функцией показали, что электрохимические свойства стекол значительно улучшаются при определенных добавках оксидов трехвалентных металлов (преимущественно Al₂O₃ и V₂O₃). Исследователи прежде всего старались свести эту «ошибку» определения pH в присутствии однозарядных катионов к минимуму, чтобы при измерении pH избежать дополнительной корректировки. Оказалось, что при замене в стекле Na₂O на Li₂O «ошибка» уменьшается [15]. Поэтому были разработаны новые сорта стекол, для которых заметная «ошибка» проявляется лишь при pH 14, а также только при высокой концентрации ионов натрия.

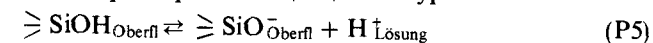
При систематическом исследовании стеклянных электродов [16–20] было установлено, что на селективность прежде всего влияет структура поверхности электродного материала, граничащая с анализируемым раствором. При создании электродов с ярко выраженной селективностью матрица электрода должна обратимо обмениваться только с определяемым ионом. По данным Эйзенмана с сотр. [21], селективность стеклянных электродов главным образом определяется константой равновесия обмена:



где Ион — определяемый ион, Ион* — ион в материале электрода, а также подвижностью соответствующего иона в набухшем слое. То, что pH-стеклянный электрод в этом смысле является одним из самых селективных, не удивительно, если учесть, что радиус протона отличается от радиуса других ионов на несколько порядков. Необходимо изучить, в какой степени при фазовом переходе протона реализуются туннельные эффекты, которые наблюдаются для водородных мостиковых связей. Кроме того, подлежит проверке наличие трех видов прочно связанных протонов, которые сформулировал Никольский [22], рассмотревший колебания протона внутри структуры ближнего порядка воды или потенциального барьера атома электродного материала.

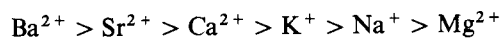
Селективное поведение электродного материала или, точнее, стеклянного набухшего слоя по отношению к протону можно объяснить тем, что для протона необходима относительно малая энергия активации для фазового перехода, или тем, что протон может переходить через энергетический барьер, по туннельному механизму.

Необходимость «вымачивания» новых стеклянных электродов (кондиционирование) следует из требования, в соответствии с которым фаза электрода должна содержать измеряемый ион (в данном случае H⁺) по возможности в «забуференной» форме (чтобы соблюдалось требование идентичности фаз, $\mu = \text{const}$). В этом случае можно считать, что при обмене иона щелочного металла на протон на поверхности образуется силанольная группа, которая при диссоциации по уравнению

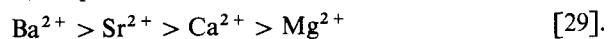


придает заряд фазе электрода относительно раствора, чем и определяется электродный потенциал [23]. При слишком большой гигроскопичности стекла слой образующегося таким образом геля подобен воде. В рассматриваемой модели, основанной главным образом на кинетических представлениях, образование такого типа геля описывается как отсутствие дифференцирующего энергетического барьера, и, более того, движущая сила реакции переноса носителей заряда исчезает, так как исчезает различие в энергетических минимумах равновесного состояния в обеих фазах. Электродные свойства стеклянного электрода по отношению к ионам H⁺ и другим ионам исчезают при слишком большой гигроскопичности поверхностного слоя стеклянного электрода. Можно,

например, показать, что нернстовское изменение функции рН можно наблюдать только для таких сортов стекла, которые имеют среднюю емкость по воде $60-120 \text{ мг} \cdot \text{мл}^{-1}$ [24]. Исследованы также несиликатные стекла, такие, как $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{P}_2\text{O}_5$ или $\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ и $\text{BaO}-\text{V}_2\text{O}_5$, и их электродные свойства [25–27]. Трусделл и Поммер [28] получили фосфатные стекла состава: 66,7% P_2O_5 , 16% Fe_2O_3 , 6,1% Na_2O , 5,6% Al_2O_3 – и нашли, что изготовленные из них электроды чувствительны к изменению концентрации некоторых щелочных и щелочноземельных ионов:



Селективность электрода из калий-барий-алюмосиликатного стекла понижается для следующего ряда ионов:



При помощи электродов, изготовленных из природных стекол (например, обсидиан, туф, тектит), можно также определять двухзарядные ионы [27]. К сожалению, они не специфичны, так как реагируют на изменение суммарного потенциала, зависящего от присутствия в анализируемом растворе одно- и двухзарядных ионов.

Аналогично понятию «потенциалопределяющие ионы» необходимо ввести понятие «смешанный потенциал». В самом простом случае смешанный потенциал устанавливается при двух параллельно протекающих электродных реакциях. Его значение колеблется между равновесными потенциалами соответствующих реакций, измеренных порознь. Это отклонение от равновесного потенциала действует на отдельные электродные реакции подобно внешнему приложенному перенапряжению, которое вызывает ток и, следовательно, перенос вещества в определенном направлении. Связь между перенапряжением и соответствующим ему током описывается часто вольт-амперной кривой, которую во многих случаях легко можно установить экспериментально. Установление смешанного потенциала лучше всего представить наложением вольт-амперных кривых соответствующих электродных реакций. Это показано на рис. 1.9 на примере серебряного электрода. В этом случае наряду с реакцией $\text{Ag}^+ + e \rightarrow \text{Ag}$ может также идти реакция восстановления кислорода, равновесный потенциал которой положительнее потенциала серебряного электрода. Правда, в этом случае влияние второй реакции на потенциал серебряного электрода незначительно, так как вследствие кинетической заторможенности вольт-амперная кривая реакции восстановления кислорода расположена более плоско (что соответствует небольшой плотности тока обмена). Из рисунка можно сделать вывод, что смешанный потенциал всегда лежит ближе к равновесному потенциалу той электродной реакции, для которой плотность тока обмена больше. Для параллельных окислительно-восстановительных реакций на металлических электродах, например, в случае процессов коррозии, Вагнер и Трауд [30], Кимбалл и Глас-

снер [31], а также Бокрис [32], значительно упростив описание процесса, нашли соотношение между смешанным потенциалом и кинетикой соответствующих реакций на электродах, а также соответствующим равновесным гальвани-потенциалом. Эти соотношения были подтверждены экспериментально.

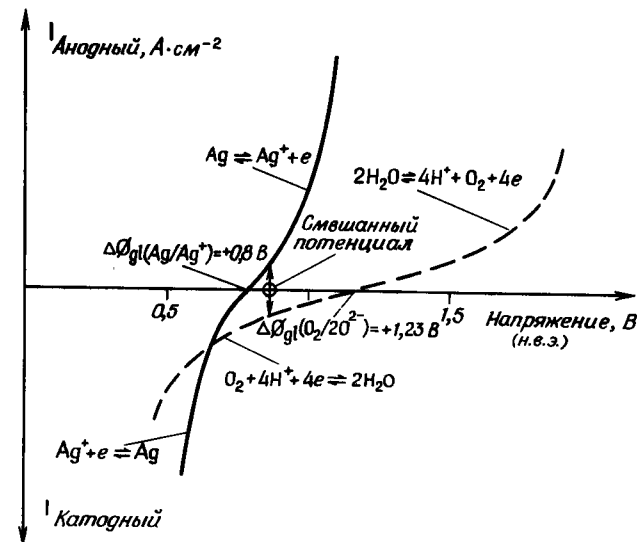


Рис. 1.9. Пример установления смешанного потенциала на металлическом электроде.

Влияние кислорода преувеличено. При измерении смешанного потенциала анодный ток растворения серебра и катодный ток восстановления кислорода точно равны.

При оценке смешанного потенциала ионообменника, а также большинства ионселективных электродов следует учитывать, что при контакте с раствором начинает идти межфазная реакция переноса различных по виду ионов. Потoki ионов создают изменяющиеся во времени (вплоть до достижения равновесия) обменные токи, которые равны друг другу в каждый момент времени. Бауке [23], исследуя рН-чувствительные стеклянные мембраны, определил концентрационные профили лития у поверхности стекол литий-алюмосиликатного ряда с разрешающей способностью 50 А. При этом, как и следовало ожидать, концентрация лития в стекле при контакте с водным электролитом уменьшалась из-за обмена протона с фазой стекла. Точный концентрационный профиль зависит от электролита и изменяется обратимо; конечно, концентрационный профиль меняется медленно. Недавно исследования на стеклянных мембранных электродах показали, что стеклянная мембрана не имеет постоянного сопротивления: при

переходе от набухшего поверхностного слоя к слою сухого стекла должна быть область с сопротивлением, в 1000 раз превышающим сопротивление внутри стекла [34, 35]. Бауке [23] смог показать, что эта область простирается приблизительно на 100 Å и внутри ее концентрация лития меняется в пределах 30–50% концентрации лития внутри сухой фазы. В противоположность этому сопротивление внешнего набухшего слоя очень мало. Возросшее сопротивление в переходной области определяется небольшой скоростью движения протона в решетке стекла. Эти новые результаты должны найти отражение в теоретических представлениях о мембранном потенциале [36, 37], который, как предполагается до сих пор, состоит из доннановского и диффузионного потенциалов, так как данные измерения диффузии свидетельствуют о том, что она не остается постоянной по всему объему мембраны. Главная цель поиска новых сортов стекол – найти селективный электродный материал для всех однозарядных ионов (наряду с ионом водорода). Так как радиусы этих ионов и, следовательно, сила поля, которую они создают вокруг себя, различаются мало, то предпочтительное извлечение того или иного иона из раствора в слой геля стекла и связанная с этим селективность обмена с раствором может изменяться только в определенных и небольших границах. Кроме того, величина потенциальной «площади» для переходящего из раствора иона в структуру стекла изменяется также в узких границах. Все эти факторы не способствуют высокой специфичности. Все же некоторые сорта стекол дают хорошую специфичность для ионов Na^+ , основанную частично на большей подвижности ионов Na^+ в набухшем слое по сравнению с подвижностью конкурирующих ионов. Изучение обмена при помощи радиоактивных индикаторов показало [21], что фаза стекла предпочтительна для больших ионов калия, рубидия и цезия. Но вследствие незначительной подвижности катионы этих металлов остаются на поверхности электрода, как в случае электрода из натриевого стекла. Это приводит к тому, что пары тяжелых щелочных металлов сообщают сравнительно небольшой заряд электроду, в то время как ионы натрия легко перемещаются внутри стекла и очень быстро освобождают места на поверхности электрода. Для многих ионселективных электродов характерно изменение потенциала в зависимости от концентрации ионов, для определения которых электрод не предназначен. Если измеряют потенциал натрийселективного стеклянного электрода в растворе с постоянной активностью ионов натрия и следят за скачкообразным изменением активности ионов калия, то появляются кратковременные изменения потенциала примерно 0,5–10 мВ продолжительностью приблизительно 0,2–10 с [21, 38]. Этот эффект наблюдается также и у других электродов, например у стеклянных электродов, чувствительных к однозарядным катионам, в случае внезапного изменения активности двухзарядных ионов (Ca^{2+} или Sr^{2+}), на которые электрод не реагирует [39]. Поэтому при применении ионселективных электродов для измерения в потоке необходимо соблюдать

осторожность. Именно этим объясняются наблюдавшиеся ранее изменения потенциала при использовании ионселективных электродов в потоке (ср. рис. 1.10).

Отклонение потенциала электрода в присутствии обычно не мешающих ионов можно объяснить также в рамках кинетической модели электродных реакций (рис. 1.8). В соответствии с этой моделью мешающие ионы не влияют на потенциал электрода из-за пренебрежимо малой плотности тока обмена по сравнению с плотностью тока обмена определяемых ионов. Конечно, несмотря на это, при характерном изменении их химического потенциала в анализируемом растворе должно установиться новое состояние равновесия для этих ионов. В зависимости от кинетики фазовых переходов для этого необходимо определенное время. Известно, что предравновесный ток, протекающий в направлении уменьшения химического потенциала, необходимого для установления равновесия, часто во много раз больше тока равновесия (см. рис. 1.11). Но этому незначительному импульсу тока при использовании конденсаторной модели электрода (см. рис. 1.5), согласно выражению

$$U = \frac{\int i \cdot dt}{C} \quad (21)$$

(где U – напряжение [В]; i – ток [А]; C – емкость [Ф]), соответствует большая величина импульса напряжения. В соответствии с этим представлением, импульс тока должен возвратиться обратно, когда вновь устанавливается исходное состояние равновесия и ионы снова возвращаются в исходное состояние равновесия. Это подтверждается экспериментом. Для ионселективных электродов наблюдаемый разный период отклика [40] можно объяснить различными мешающими ионами, а также разной энергией активации. Чем выше эта энергия активации, тем меньше ионов обладают энергией, требуемой для преодоления энергетического барьера, и тем меньше ионов может перейти через границу раздела фаз в единицу времени, тем дольше устанавливается состояние равновесия. У описываемых ниже электродов на основе органических ионообменных материалов могут также наблюдаться эти эффекты [40], только они продолжаются в основном дольше (~30 с), чем у стеклянных электродов, за счет большей энергии активации. Это понятно, так как селективность органических ионообменных материалов связана исключительно с подавлением перехода мешающих ионов, в связи с тем, что подвижность ионов в таких материалах не очень сильно различаются из-за отсутствия фиксированных противозарядов.

Функциональной моделью ионселективного электрода, которая была приведена в разд. 1.3, можно также объяснить другие факты. Понижение скорости отклика электрода на изменение концентрации измеряемых ионов в присутствии мешающих ионов можно объяснить соответствующим уменьшением плотности тока обмена измеряемых ионов, которое, конечно, не является таким значительным, чтобы заметно

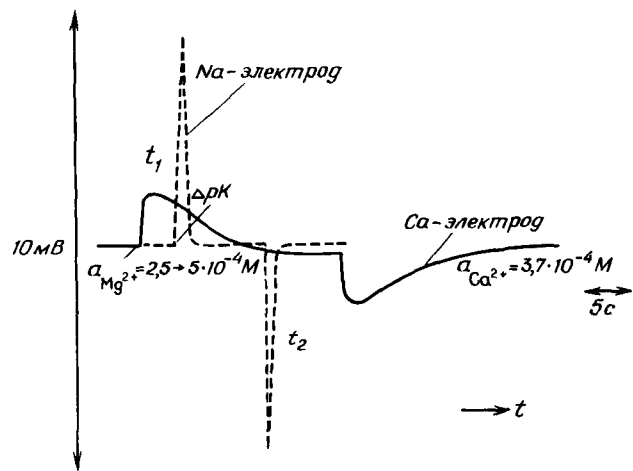


Рис. 1.10. Мгновенный отклик электродов при резком изменении концентрации мешающих ионов в анализируемом ионном растворе.

t_1 — изменение активности мешающих ионов; t_2 — возвращение к исходному состоянию.

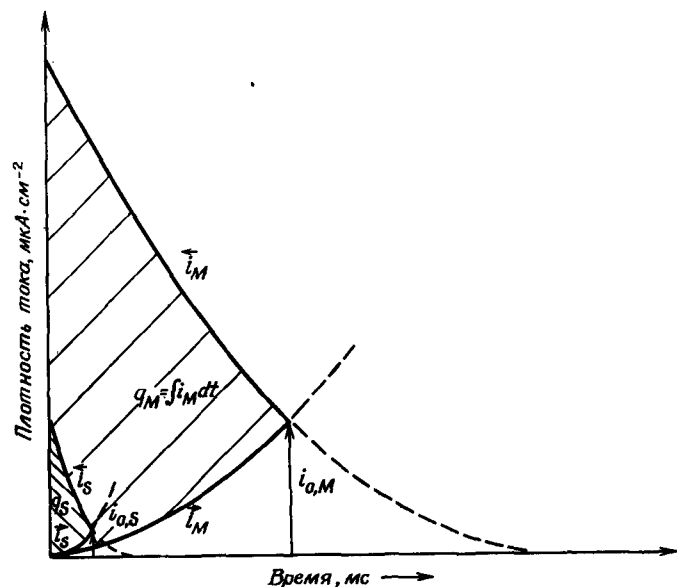


Рис. 1.11. Схематическое изображение направленных токов ионов \bar{i} и \bar{i} на границе фаз.

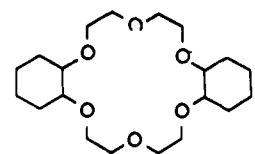
Селективность определяется соотношением числа зарядов определяемых ионов q_M к числу зарядов мешающих ионов q_S

уменьшить селективность. Чем меньше плотность тока обмена, тем большее время необходимо для установления нового состояния равновесия. Плотность тока обмена может, например, при этом уменьшаться, и в раствор тогда переходит меньшее число измеряемых ионов, в связи с чем уменьшается число вакантных мест. Чем больше в растворе мешающих ионов, тем больше конкурентов на каждое место на плоскости Гельмгольца, которое предоставляется для возможного перехода ионов в фазу электрода и из нее (рис. 1.7). Если измеряемые ионы по чисто статистическим причинам могут занять менее благоприятное место для перехода, то это означает соответствующее замедление кинетики установления равновесия и потенциала.

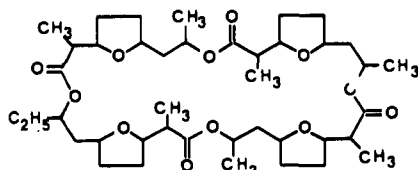
Все сказанное выше позволяет сформулировать основное требование к материалу селективных электродов — возможно большая плотность тока обмена для одного вида ионов по сравнению с другим. Это справедливо тогда, когда равновесие обмена (P4) сдвинуто в сторону фазы стекла и соответствующий ион в фазе стекла очень подвижен. Для стекла это сводится к компромиссу: чем прочнее ион связан с матрицей стекла, тем больше равновесие обмена (P4) сдвигается в сторону фазы электрода, тем менее подвижен этот вид ионов в слое геля. Чем подвижнее ион в слое геля, тем меньше сдвинуто равновесие обмена в сторону фазы электрода.

Для других электродных материалов эти соотношения могут быть иными. Можно, например, найти кристаллы с вакансиями, которые при постоянном числе мест в решетке кристалла принимают только некоторый вид ионов, и эти ионы по ион-вакансионному взаимодействию могут перемещаться внутрь фазы довольно быстро. Поиск направлен на подбор кристаллов, которые при комнатной температуре обладают значительной ионной проводимостью. До настоящего времени в качестве электродноактивного материала известны только некоторые фториды редкоземельных элементов (LaF_3) и галогениды серебра.

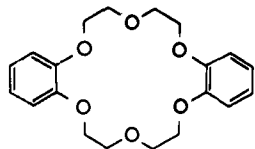
По аналогии с электродами второго рода в качестве электродного материала были испытаны разные поликристаллические труднорастворимые осадки. Использование высоких давлений позволяет механически стабилизировать гомогенные твердые электроды. Для стабилизации можно использовать материалы-носители, такие, как резина, латекс или подобные им. Вообще, селективность «осадочных мембранных электродов» (за исключением электродов из галогенидов серебра) не очень высока. Это объясняется высокой проводимостью ионов серебра в твердой фазе, наблюдаемой у галогенидов (сравнима с натрийселективными свойствами слоя стекла у соответствующего рNa-электрода). В то время как для осадочных соединений, с ионной связью, можно зарегистрировать еще более или менее нернстовскую зависимость потенциала электрода от активности ионов, образующих осадки (например, Ba^{2+} , SO_4^{2-}) [41], для хелатных соединений (например, никельдиацетилдиоксим и др.) с гомеоплярной связью [42] эта зависимость наблюдается очень редко. В рассматриваемой модели это можно было



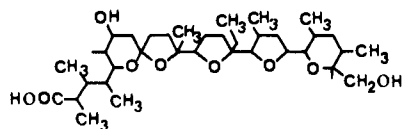
Дидциклогексил-18-краун-6



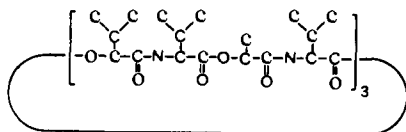
Монактин



Дибензо-18-краун-6



Моненсин



Валиномицин

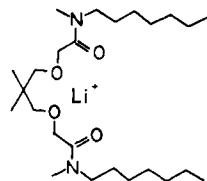
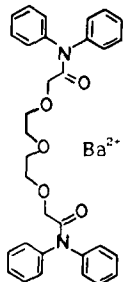
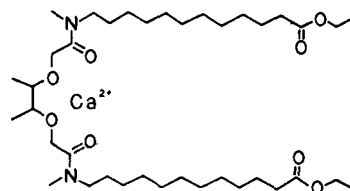
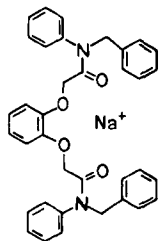
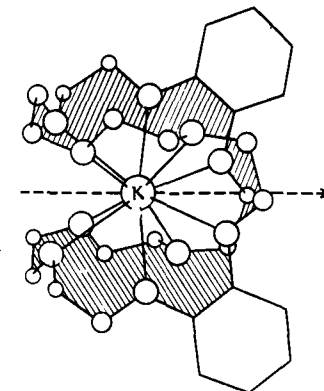


Рис. 1.12. Структурные формулы некоторых соединений со специфической катионной растворяющей способностью.

бы объяснить тем, что потенциал поверхности, который преодолевает ион в фазе электрода, прежде чем он переходит в раствор, довольно резко возрастает для соединений с ковалентной связью. Суммарная энергия активации становится настолько высокой, что наблюдается очень небольшая плотность тока обмена, которая только иногда достаточна для установления стабильного потенциала ($i_m \ll i_0$) [как наблюдается

Рис. 1.13. Структура комплекса K^+ -дибензо-(30)-краун-10, установленная рентгенографически [45].

для водородного электрода, изготовленного из металла, не катализирующего реакцию окисления-восстановления].

В качестве электродной фазы применяют жидкие и отвержденные органические ионообменные материалы, а также сравнительно недавно предложенные, очень специфически действующие ионсольватные соединения, особенно соединения, синтезированные на основе антибиотиков (рис. 1.12) [43], а также синтетически полученные соединения типа краун-эфиров, макротетролиды [44]. Эти циклические молекулы (рис. 1.13) имеют полости, размер которых может точно соответствовать размеру «улавливаемого» иона. Стабилизация иона из водной фазы осуществляется благодаря ион-дипольному взаимодействию с полярными кислородсодержащими группами которые у этого вида молекулы обращены внутрь полости. Образующиеся при этом ионные связи не приводят к каким-либо кинетическим затруднениям, как это часто наблюдается для соединений с ковалентными связями. Подвижность отдельных видов ионов в органической фазе вследствие отсутствия фиксированных противозарядов (в случае стекла это SiO_4^{4-} , для монокристалла LaF_3 это La^{3+} — соответственно галогенидные вакансии и для галогенидных осадков это Ag^+) больше, чем в твердых мембранах, но не сильно различается для отдельных видов ионов. Поэтому для электродов такого типа этот фактор, влияющий дополнительно на селективность, не играет заметной роли. Селективность должна всецело определяться равновесием обмена на границе фаз. Именно здесь происходит дифференциация отдельных видов ионов.

1.5. Коэффициент селективности — количественная характеристика избирательности электрода

Так как аналитика интересует чаще всего не только концентрация, но и активность отдельных видов ионов, то вводят показатель, отражающий влияние мешающих ионов. Этот вид влияния первого порядка можно приближенно описать уравнением Никольского [46], вытекающего из эмпирического уравнения Нернста

$$\Delta\phi_{gl} = \Delta\phi'_{gl} \pm \frac{R \cdot T}{z_m \cdot F} \ln [a_M + \sum_{a_i} K_{M-S}(a_S)^{z_m/z_s}], \quad (22)$$

где знак (+) для катиона, (-) для аниона; a_M — активность измеряемого вида ионов; a_S — активность отдельных мешающих видов ионов; z_m — валентность или изменение заряда измеряемых ионов; z_s — валентность или изменение заряда мешающих ионов; K_{M-S} — коэффициент селективности (измеряемый ион — мешающий ион).

Коэффициент K_{M-S} часто называют *константой селективности*, хотя этот параметр, строго говоря, не постоянен и для ионообменных и ионсольватных электродов являются прежде всего функцией абсолютной ионной силы измеряемых и мешающих ионов. Так, для кальциевого электрода в разбавленных растворах (< 0,1 М) коэффициент селективности в присутствии ионов натрия K_{Ca-Na} приблизительно равен $2 \cdot 10^{-4}$ [47], а в 6 м растворе NaCl — CaCl₂ ~ 0,3 [48]. В методической части книги будут подробнее объяснены определения коэффициентов селективности, рекомендованные комиссией IUPAC.

В противоположность жидкостным ионообменным электродам коэффициент селективности для твердых мембранных электродов со строго установленной F⁻- или Ag⁺-ионной проводимостью четко определяется соотношением соответствующих произведений растворимости и поэтому не зависит от изготовителя электродов. Небольшое численное значение коэффициентов селективности K_{M-S} , определяемых из уравнения (22), означает высокую чувствительность измеряемых ионов в присутствии мешающих ионов, указываемых подстрочным индексом. Если коэффициент селективности составляет, например, 10^{-3} , то определяемый ион фиксируется в 1000 раз чувствительнее, чем мешающий ион: другими словами, 1000-кратный избыток активности равнозарядных мешающих ионов по сравнению с определяемыми ионами создает равновесный гальвани-потенциал, который равен потенциалу определяемых ионов. Это соответствует ошибке 100% (удвоенное показание прибора). Последний пример дает представление, как важно знать «константу селективности», указываемую фирмой-изготовителем, для учета возможных помех при работе с ионселективными электродами.

Исключение мешающих ионов возможно при правильном выборе электрода. Целесообразно выбирать из широкого ассортимента фирмы-

изготовителя те ионселективные электроды, которые обладают самым меньшим коэффициентом селективности по отношению к тому иону, который оказывает самое большое мешающее влияние. При этом необходимо проявлять осторожность, так как некоторые изготовители указывают обратные значения. В случае применения формулировки «чувствительнее, чем» речь идет всегда об обратном значении коэффициента селективности. Необходимо при этом ясно представлять себе, что численные значения могут быть в том случае правильными, если учитывается влияние состава раствора. Для особых случаев, например при определении калия в крови с относительно большим содержанием натрия, прежде чем приобретать электроды, необходимо их испытать при идентичных условиях эксперимента. Коэффициенты селективности, пригодные для особых случаев применения, могут быть определены при помощи методики, приведенной в разд. 5.9, только по двум измерениям. Если коэффициент селективности равен примерно 1, то мешающие и определяемые ионы вносят одинаковый вклад в электродный потенциал. Это не всегда является недостатком: у электродов для определения жесткости воды такое соотношение необходимо.

Если коэффициент селективности $K > 1$, то мешающий ион определяется предпочтительнее, чем ион, для которого предназначался данный электрод. Это справедливо почти для всех Са-электродов, которые по отношению к Zn²⁺ чувствительнее в три раза.

Если измеряемый раствор содержит мешающие ионы в очень большой концентрации, то не всегда следует отказываться от ионометрии. Прежде всего необходимо селективно понизить концентрацию мешающих иона, чего можно добиться специфическим осаждением (SO₄²⁻ с Ва²⁺ для NO₃⁻-электрода), комплексообразованием (Al³⁺ с цитратом или ЭДТА для F⁻-электрода), ионным обменом (Cl⁻, HCO₃⁻ для NO₃⁻-электрода) или другими подобными операциями. Мешающее влияние объясняется двояко. Прежде всего определению мешают другие потенциалоопределяющие ионы или ионы, образующие комплексные соединения с определяемыми ионами: F⁻ + H⁺ ⇌ HF + F⁻ ⇌ HF₂⁻ и т. д. Можно легко избежать подобного влияния, устанавливая значение pH в далекой щелочной области, используя буферную систему. Это значение pH должно стабилизировать остальные ионы, имеющиеся в растворе. Многие фирмы-изготовители предлагают «растворы для кондиционирования», при помощи которых проба перед измерением разбавляется в соотношении 1:1. Эти растворы наряду с буферными соответствующими системами содержат вещества, создающие постоянную ионную силу, а также комплексообразующие реагенты, которые, с одной стороны, связывают мешающий ион, а с другой — предотвращают выпадение амфотерных гидроксидов. Особые приемы устранения влияния мешающих ионов даны при описании отдельных электродов, а также в приложении.

2. ИЗМЕРЕНИЕ ЭЛЕКТРОДНОГО ПОТЕНЦИАЛА

2.1. Электроды сравнения

В данном разделе необходимо обсудить, каким образом практически измеряют разность потенциалов между внутренней частью электрода и электролитом? До сих пор эта проблема была рассмотрена только теоретически. Прибор для измерения напряжения (вольтметр), как известно, имеет две входные клеммы. К одной клемме подключают измерительный электрод. Но каким образом потенциал внутри раствора электролита можно «отвести» к другой клемме измерительного прибора? Обычно не остается ничего другого, как погрузить в измеряемый раствор в качестве отводящего электрода второй проводник и соединить его со второй входной клеммой вольтметра. Но в таком случае на вновь образованной границе фаз отводящий электрод/анализируемый раствор возникают аналогичные физические и химические процессы (ориентация заряженных или дипольных частиц, разделение зарядов, перенос зарядов), как и у индикаторного электрода, величину которых необходимо измерить абсолютно. На этой второй поверхности раздела фаз создается добавочный гальвани-потенциал $\Delta\phi_B$. Показание вольтметра отражает, таким образом, сумму нескольких гальвани-потенциалов. Подобного рода схема — два электрода в общем электролите — называется *электрохимическим элементом*; один электрод, следовательно, представляет собой *электрохимический полуэлемент*. На рис. 2.1 наглядно показано, что при каждом электрохимическом измерении потенциала, т. е. при каждом измерении электродвижущей силы (э.д.с.), регистрируется по крайней мере сумма трех разностей потенциалов. Это объясняется тем, что при практических измерениях, дополнительно к двум гальвани-потенциалам $\Delta\phi_{MeBelekt}$ и $\Delta\phi_{Ableitelekt}$ на обеих границах фаз электрод/электролит всегда возникает еще $\Delta\phi_{M/M'}$ — потенциал, подобный потенциалу, возникающему в месте контакта двух разных металлов: М и М'. Поэтому исследователь вынужден, если он вообще хочет что-то измерить, использовать измерительный электрод в комплекте с электродом другого вида: с *электродом сравнения или эталонным электродом*. Разделить э.д.с., измеренную электрометрическим устройством, на потенциалы индикаторного электрода и электрода сравнения невозможно.

Поэтому приходится довольствоваться измерением изменения гальвани-потенциала на электроде и следить за тем, чтобы гальвани-потенциал электрода сравнения или эталонного электрода, а также гальвани-потенциал в месте контакта двух разных металлов по возможности

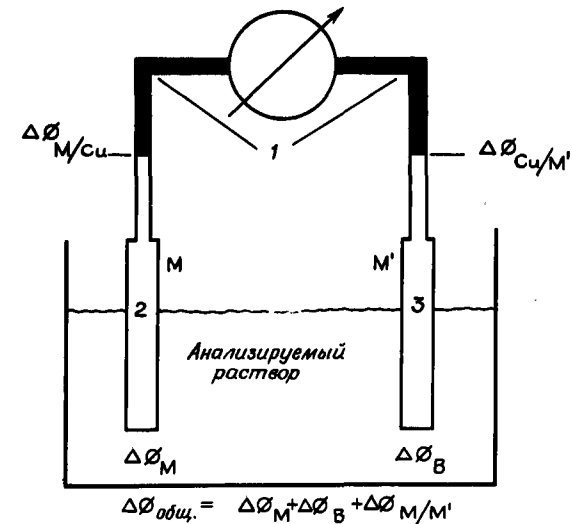


Рис. 2.1. Схема измерения разности потенциалов, регистрируемой при каждом измерении э.д.с.

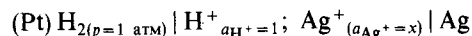
1 — медные проводники вольтметра; 2 — измерительный электрод; 3 — электрод сравнения.

мало менялись. Из большого числа возможных электродов сравнения этому удовлетворяют только некоторые. Исходя из аналитических характеристик, нельзя применять только один измерительный электрод, необходимо выбрать еще электрод сравнения. Следует подчеркнуть, что по данным фирм — изготовителей ионселективных электродов, а также на основе экспериментального материала установлено, что основным источником ошибок при измерении э.д.с. является именно электрод сравнения!

2.2. Стандартный водородный электрод в качестве первичного электрода сравнения

Так как при каждом измерении в зависимости от принципа измерения (компенсационная схема или прямопоказывающий вольтметр) неизбежны более или менее большие токи в измеряемом контуре, гальвани-потенциал электрода сравнения возможно меньше должен реагировать на изменение тока в контуре. Этому требованию отве-

чают неполяризуемые электроды с большой плотностью тока обмена i_0 (см. разд. 1.3). В качестве *стандартного электрода сравнения* Международный союз по общей и прикладной химии (IUPAC) рекомендует так называемый *стандартный водородный электрод*, который достаточно неполяризуем и воспроизводим. Строение его уже описано в разд. 1.3. Равновесный гальвани-потенциал стандартного водородного электрода (если $a_{H^+} = 1$) *при всех температурах* принят равным нулю. Обычно при записи электрохимический элемент стандартного водородного электрода всегда записывают слева, так что для случая серебряной проволоки в растворе нитрата серебра следовало бы записать:



Напряжение между платиновой проволокой стандартного водородного электрода и серебряной проволокой, измеренное таким электрохимическим элементом (экспериментально вольтметром), представляет собой величину так называемого *отдельного электродного потенциала*. В действительности речь идет также о сумме разностей потенциалов! Если активность потенциалопределяющих ионов $a = 1$, то измеряют так называемый *стандартный электродный потенциал* ϵ^0 . Полярность правого электрода определяет знак, так как принято всегда потенциал левого элемента вычитать из правого (в случае стандартного водородного электрода $\epsilon^0 = 0$).

Для практических измерений это означает следующее: электрод сравнения соединяют с землей усилителя [часто указывается (-)-клемма]. При записи правого электрода в описанном выше элементе символ Ag^+/Ag обозначает реакцию восстановления



и относится к электродному потенциалу ϵ , измеренному экспериментально при помощи упомянутой выше цепи. Зная отдельные стандартные электродные потенциалы ϵ^0 , значения которых указаны в специальных таблицах [49], можно затем, согласно принятому равенению

$$\epsilon^0_{\text{rechts}} - \epsilon^0_{\text{links}} = E \quad (23)$$

(стандартный электродный потенциал правого электрода минус стандартный электродный потенциал левого), рассчитать напряжение ячейки любой комбинации электродов.

2.2.1. Изготовление водородного электрода сравнения

К платиновой проволоке, вплавленной в стекло пирекс с целью увеличения поверхности, точечной сваркой приваривают платиновую жезь размером примерно 1 см^2 . Чтобы платиновая жезь занимала

возможно меньше места, ее скатывают или складывают. Другой конец платиновой проволоки внутри или снаружи стеклянного корпуса соединяют с нормальной блестящей медной проволокой. После обезжиривания поверхности платиновой проволоки бензолом (ч. д. а.), химической очистки поверхности горячей HNO_3 (1:1) и, наконец, основательного промывания дистиллированной водой электродный металл погружают в раствор гексахлороплатиновой кислоты [3,5%-ной с добавкой 0,005% $Pb(CH_3COO)_2$]. Затем проводят электролиз при катодной плотности тока $30 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ в течение 5 мин при интенсивном перемешивании

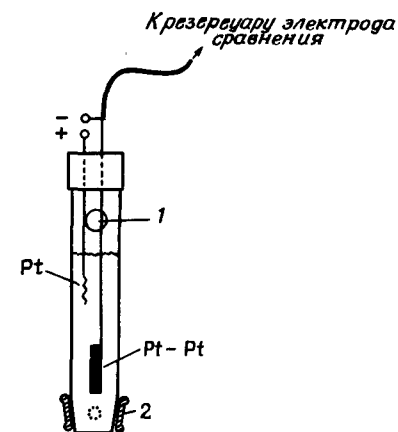


Рис. 2.2. Принцип «аутогенного водородного электрода сравнения» по Гинеру [53].

1 – отверстие для заполнения; 2 – притертая диафрагма.

(без выделения газа на катоде) в Н-ячейке (чтобы образующийся на аноде Cl_2 не проникал к катоду). В качестве анода используют второй платиновый электрод [50]. Срок службы электродов можно увеличить, добавив небольшое количество ($\sim 0,01\%$) ацетата свинца [51]. Недавние исследования показали, что если в растворе диспергировать какой-либо катализатор (например, никель Ренея) реакции



то даже за счет случайного контакта катализатора с электродом удается приготовить электроды, потенциал которых воспроизводится с точностью до $0,01 \text{ мВ}$ [52].

Кроме того, необходимый абсолютно чистый водород (получение которого в настоящее время благодаря имеющимся в продаже диффузионным палладиевым очистителям не представляет большой проблемы) можно получить иным путем. Его можно получать в лаборатории электролитически на платиновом электроде при помощи вспомогательного электрода и источника тока [53] (рис. 2.2). При этом пренебрегают возможным перенапряжением поляризации. Общее давление выделяющегося газа равно внешнему атмосферному давлению плюс среднее гидростатическое давление столба растворителя. В этом случае

необходимо выбирать стабильную и геометрически обзримую конструкцию электрода.

Следует учитывать парциальное давление паров воды (см. приложение), которое будет разным при различных температурах. Давление паров воды необходимо вычесть из общего давления, чтобы получить эффективное парциальное давление водорода. Его и принимают за основу. Если водородный электрод применяют с ионселективным измерительным электродом в электролите без дополнительного солевого мостика, то говорят об измерительной цепи без переноса и электродный потенциал обозначают ϵ^0 . Электрохимическая цепь без переноса обеспечивает самое точное измерение. Цепи без переноса следует использовать во всех случаях, когда влияние измеряемого раствора на равновесный гальвани-потенциал электрода сравнения постоянно.

2.2.2. Свойства водородного электрода сравнения

Равновесный гальвани-потенциал водородного электрода сравнения зависит, как показано в разд. 1.3, от рН раствора в соответствии с уравнением

$$\Delta \phi_{\text{gl}} = \Delta \phi'_{\text{gl}} - 2,3 \frac{R \cdot T}{F} \text{pH}. \quad (24)$$

При активности ионов водорода $a_{\text{H}^+} = 1$, т. е. при $\text{pH} = 0^*$

$$\Delta \phi_{\text{gl}} = \Delta \phi'_{\text{gl}} = 0. \quad (25)$$

Это равенство справедливо независимо от температуры измерения, что позволяет использовать этот электрод в качестве первичного электрода сравнения. В данном случае не последнюю роль играет хорошая воспроизводимость электродов, достигаемая в процессе их изготовления. Потенциалы двух электродов, изготовленных разными способами, отличаются менее чем на 0,01 мВ [54, 55]. Поэтому при самых ответственных измерениях э.д.с. (например, при контроле, описывается ли тот или иной электрод точно уравнением Нернста или нет, при измерении стандартного электродного потенциала и тем самым температурной зависимости и т. д.) часто применяют водородный электрод *в цепи без переноса* (без солевого мостика и связанными с ним диффузными потенциалами). При обычных измерениях эти электроды применяют реже, так как они сложны в обращении. При прямом контакте с исследуемым раствором должны отсутство-

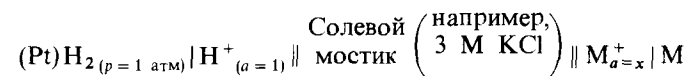
* Последние расчеты показали, что измеряемый абсолютный стандартный потенциал $\epsilon^0_{\text{abs}} (\text{H}^+/\text{H}_2)$ должен иметь значение примерно 4,5 В.

вать соединения, отравляющие платиновый катализатор, такие, как CN^- , S^{2-} , SCN^- и т. д., ограничивающие обратимость электродных реакций. Мешают также чувствительные окислительно-восстановительные системы, такие, как нитрофенол и другие, которые окисляются или восстанавливаются системой H_2/H^+ в присутствии платинового катализатора, поскольку нельзя предотвратить прямое соприкосновение этих веществ с поверхностью электрода. Это возможно только при помощи солевого мостика, т. е. при использовании *цепи с переносом*. Возникающий при этом диффузионный потенциал, к сожалению, ограничивает точность измерения.

2.3. Диффузионный потенциал

Чтобы в ячейках с переносом электролит солевого мостика не слишком быстро смешивался с измеряемым раствором и тем самым не оказывал влияния на результат, перемешивание замедляют, уменьшая площадь соприкосновения. Для этого можно использовать капилляры или капиллярные соединения, керамические диафрагмы или диафрагмы из спеченного стекла, пробки из агар-агара, электролитически смачиваемые шлифы и т. д. Место контакта измеряемой раствор/солевой мостик существенно влияет на воспроизводимость измерения э.д.с., так как в месте контакта возникает так называемый *диффузионный потенциал*. Поэтому ему необходимо уделять больше внимания. При проведении точных измерений с ионселективными электродами надо заботиться о постоянстве диффузионных потенциалов. *Отсюда следует, что с точки зрения воспроизводимости контактная зона является самым уязвимым местом цепи.*

В электрохимии место соприкосновения двух разных растворов электролитов (так же как и идентичных, но с различной концентрацией электролитов) обозначают двойной чертой \parallel в противоположность границе фаз электрод – раствор, который обозначают одной чертой $|$. В случае если бы имелась измерительная цепь с переносом, составленная из ионселективного измерительного электрода М в контакте с измеряемым раствором, содержащим ион M^+ , и нормальным водородным электродом, то нужно было бы записать



2.3.1. Возникновение диффузионного потенциала

В качестве простого примера рассмотрим 1 М раствор КCl, который диафрагмой отделен от 1 М раствора HCl. В месте соприкосновения обоих растворов электролитов внутри диафрагмы для ионов H^+ и K^+ образуется большой градиент концентраций dc/dx ,

так как в каждом отдельном случае ни тот ни другой раствор не содержит соответствующего катиона или содержит только следовые количества. Этот градиент концентраций или, точнее, градиент активностей является движущей силой диффузии обоих катионов, которая начинается сразу же после соприкосновения растворов. Как быстро и как глубоко идет диффузия, это зависит при равных градиентах активности от подвижностей соответствующих ионов в данном растворе.

Возникновение диффузионного потенциала

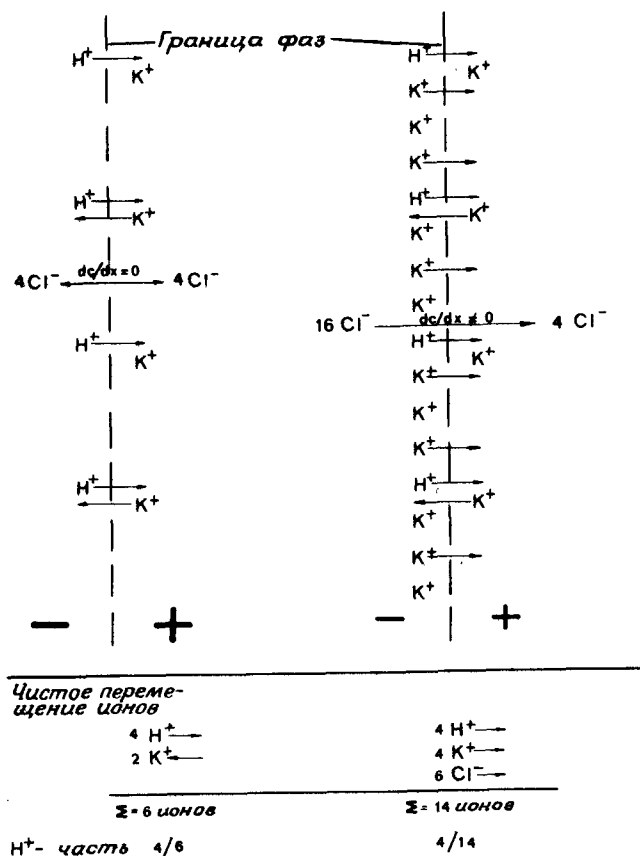


Рис. 2.3. Схема возникновения диффузионного потенциала в контактной зоне $\text{HCl} \parallel \text{KCl}$ (одинаковой концентрации), а также KCl/HCl (3:1) \parallel KCl (конц. KCl равна конц. HCl).

Было принято, что ионы H^+ перемещаются вдвое быстрее (в действительности в ~ 5 раз) ионов K^+ . Поэтому на схеме показано, что на границе фаз все ионы H^+ перемещаются в направлении градиента концентрации, в случае же ионов K^+ — каждый второй.

Известно, что подвижность ионов H^+ в воде примерно в пять раз больше подвижности ионов K^+ , т. е. ионы H^+ движутся приблизительно в пять раз быстрее в растворе KCl , чем ионы K^+ в растворе HCl (рис. 2.3). В рассматриваемом примере это значит, что так как отрицательно заряженные ионы Cl^- не диффундируют (концентрация ионов Cl^- в обоих растворах одинакова), то более положительные заряды движутся в растворе KCl . В контактной зоне раствор со стороны KCl заряжается вследствие этого положительнее по отношению к раствору со стороны HCl . Процесс зарядки идет до тех пор, пока противодействующее электростатическое поле не затормозит дальнейший переход ионов H^+ из 1 М раствора HCl в 1 М раствор KCl и наступит состояние равновесия.

2.3.2. Расчет диффузионного потенциала

Величину диффузионного потенциала, образующегося за счет разделения зарядов в месте контакта двух разных растворов электролитов, теоретически, к сожалению, оценить удается очень редко, а именно в случае одинаковых растворов, т. е. общий катион или анион, или при равных концентрациях. В этих случаях должен быть точно известен состав граничащих растворов — требование, которое практически едва ли выполнимо. При выводе формулы для расчета диффузионного потенциала учитывают электрическую работу, затрачиваемую на разделение зарядов и равную работе диффузии. Эта работа приводит к изменению химического потенциала за счет диффузии ионов. Только при определенных приближениях получают для так называемого раствора Гендерсона [56] уравнение Нернста — Планка

$$\varepsilon_D \approx -\frac{R \cdot T}{F} \sum_i \frac{t_i}{z_i} \ln \frac{a_{i1}}{a_{i2}}, \quad (26)$$

где t_i — число переноса ионов вида i ; $a_{i1,2}$ — активность ионов на стороне 1 или 2; для 1:1-электролита, например для KCl , чаще всего применяемого в солевых мостиках, имеем

$$\varepsilon_D \approx -\frac{R \cdot T}{F} (t_+ - t_-) \ln \frac{a_{11}}{a_{12}}, \quad (27)$$

где t_+ — число переноса катиона; t_- — число переноса аниона.

Диффузионный потенциал, рассчитываемый по этому уравнению, нет нужды корректировать. Приближения, положенные в основу вывода уравнения, на практике никогда не реализуются, так как основное предположение о том, что обмен местами ионов, участвующих в процессе диффузии, происходит исключительно под влиянием градиента концентрации, т. е. имеет место чистая диффузия, редко выполнимо. Особенно это справедливо для электродов сравнения с обычной конструкцией, у которых происходит конвекция электролита (которая

желательна по другим причинам). Помимо этого, для расчета активности отдельных ионов необходимо знать коэффициенты активности, которые, однако, как показано в приложении, не доступны экспериментальному определению. Для аналитической практики при измерении э. д. с. важно не абсолютное значение диффузионного потенциала, а его постоянство, так как эта величина исключается при проведении обязательной калибровки. Если сравнить величину диффузионного потенциала, рассчитанную по уравнению (27), с экспериментально полученной, то, например для контактной зоны типа $\text{HCl} \parallel$ раствор хлорида щелочного металла одинаковой концентрации, эти величины при абсолютном значении около -30 мВ различаются на $1-2$ мВ [58].

В литературе электродные потенциалы для электрохимических элементов с переносом часто обозначают следующим образом: $+e_j$ (j – junction, по-английски – соединение).

2.3.3. Электролиты для приготовления солевых мостиков

Анализ уравнения (27) показывает, что необходимо предпринять, чтобы абсолютное значение диффузионного потенциала было небольшим. Наряду с тривиальным случаем $a_{i1} = a_{i2}$, т. е. когда состав электролита и концентрация его по обе стороны солевого мостика одни и те же, важно прежде всего то, что можно поставить эксперимент так, что множитель перед логарифмом исчезнет, т. е. подобрать электролит так, что числа переноса катиона и аниона будут равны. Это достигается выбором соответствующей соли для индифферентного электролита солевого мостика, имеющей одинаковую подвижность катионов и анионов. Кроме хлорида калия ($t_{K^+} = 0,49$; $t_{Cl^-} = 0,51$) в качестве электролита для солевого мостика можно использовать KNO_3 , NH_4NO_3 , RbCl .

Необходимая концентрация электролита солевого мостика зависит от свойств исследуемых растворов. Если приходится работать с растворами с большими и переменными концентрациями ионов и с большой скоростью переноса (сильно кислые или сильно щелочные растворы), то концентрацию электролита в солевом мостике выбирают высокой. Можно показать (рис. 2.3), что в этом случае большие числа переноса H^+ - и OH^- -ионов можно компенсировать высокой концентрацией почти одинаково перемещающихся ионов солевого мостика, так как в этом случае именно эти ионы осуществляют прежде всего перенос тока. Несмотря на это, таким образом не удается полностью исключить диффузионный потенциал, так что при измерениях в сильно кислых или сильно щелочных растворах диффузионный потенциал (значительно превышающий 10 мВ) нужно учитывать [17, 59–63].

В качестве электролита солевого мостика, а также в качестве электролита электрода сравнения в большинстве случаев применяют насыщенный раствор KCl ; для практических целей не следует пользоваться насыщенными растворами. При применении таких растворов в качестве электролита солевого мостика в электролитическом ключе всегда возможна опасность кристаллизации соли при охлаждении или при длительном сроке хранения (испарение!). Кристаллизация соли существенно препятствует прохождению тока. На практике с этим приходится сталкиваться довольно часто. В этом случае уже визуально наблюдаются отложения соли непосредственно вблизи контактной зоны измеряемого раствора и начинаются невоспроизводимые отклонения измерительного прибора. Причиной этого является нарушение электролитического контакта через соединительный капилляр. Больше половины всех случаев нарушения работы при измерении э. д. с. элемента с переносом сводится к выходу из строя контактной зоны.

Очистка от соли каналов капилляра отнимает очень много времени. При этом необходимо насыщенный раствор заменять разбавленным, чтобы полностью растворить выкристаллизовавшуюся соль. Во многих случаях приходится менять солевой мостик или даже целые электроды сравнения. Наряду с такой кристаллизацией солей основного электролита в очень разбавленных измеряемых растворах может выпасть осадок, например AgCl в контактной зоне, так как концентрированный раствор KCl может растворять большое количество покрытия отводящего электрода (электрод второго рода). Хлорид серебра, связанный в комплекс с хлоридом калия, тотчас снова выпадает при разбавлении раствора. Это происходит в диафрагмах контактной зоны при работе с очень разбавленными анализируемыми растворами. Засорение диафрагм в этом случае не всегда можно установить сразу же по отклонению стрелки измерительного прибора, так как AgCl обладает известной ионной проводимостью. Засорение диафрагм вызывает нестабильность диффузионного потенциала и заметно по слишком большому стандартному отклонению результата измерения. Осадок AgCl обычно можно перевести в раствор погружением конца солевого мостика в концентрированный раствор аммиака; но лучше все же препятствовать его образованию, применяя менее концентрированный раствор KCl . При измерении очень разбавленных растворов (небольшая ионная сила) целесообразно применять раствор KCl с концентрацией $0,1-1$ М.

Применение насыщенных растворов в солевых мостиках имеет другие недостатки. Если полуэлемент электрода сравнения погружают в раствор (как у большинства выпускаемых электродов сравнения), который с ионом электролита (Cl^- -ион) дает обратимую электродную реакцию, а следовательно, стабильный гальвани-потенциал, то величина этого потенциала, согласно уравнению Нернста, зависит от активности соответствующего иона сравнения. Эта зависимость в случае насыщенного раствора в значительной степени является функцией температуры

раствора. Чем сильнее зависит растворимость электролита солевого мостика от температуры, тем сильнее изменяется равновесный гальванический потенциал на границе фаз полужелезистый элемент сравнения/электролит при изменении температуры между отдельными измерениями. В известных условиях уже при относительно небольших колебаниях температуры в этом месте можно получить смещение потенциала, что влечет за собой ошибку измерения. Такое положение возникает прежде всего при использовании несимметричных измерительных цепей. В симметричных цепях на другой стороне ионселективной мембраны (конструктивно внутри измерительного электрода) имеется идентичный сравнительный или отводящий электрод. Так как смещение потенциала, вызванное изменением растворимости по обе стороны измерительной мембраны, одинаково велико, то смещение потенциала компенсируется. В связи с тем что только у небольшого числа ионселективных измерительных электродов отводящий элемент погружен в насыщенный раствор электролита и, кроме того, в некоторых электродах имеется прямой контакт с мембраной, не обязательно во внешнем электроде сравнения работать с насыщенным раствором. Следовательно в качестве электролита солевого мостика целесообразно применять концентрированный, но не насыщенный раствор. Концентрация электролита должна быть настолько удалена от точки насыщения, чтобы не наблюдалось кристаллизации при самых низких температурах. Кроме того, не должна происходить кристаллизация электролита при его концентрировании в результате испарения. (Для KCl концентрация должна быть в пределах 1–3 М.)

2.3.4. Конструктивное оформление контактных зон: электродит солевого мостика/измеряемый раствор

При выводе уравнения (26) для диффузионного потенциала был сделан ряд допущений, в связи с чем оценить его точную величину нельзя. Кроме того, большинство реально используемых электродов сравнения с солевым мостиком не имеет стабильной границы раздела фаз, наличие которой предполагается при выводе уравнения. Часто концентрированный электролит солевого мостика (в большинстве случаев раствор KCl) вытекает в измеряемый раствор. Практика показывает, что диффузионный потенциал различается в зависимости от конструкции зоны смешивания жидкостного контакта.

Самым небольшим истечением (примерно 0,005–0,1 мл/24 ч) обладают солевые мостики с вплавленной в стекло асбестовой или льняной нитью, а максимальным истечением (приблизительно 1–50 мл/24 ч) — солевые мостики с непропитанным, смоченным электролитом стеклянным или пластмассовым шлифом. Большое число материалов разной пористости, производимых в настоящее время (стекло, керамика, инертный спеченный материал и т. д.) позволяет создать солевые мостики почти с любой необходимой степенью истечения (рис. 2.4).

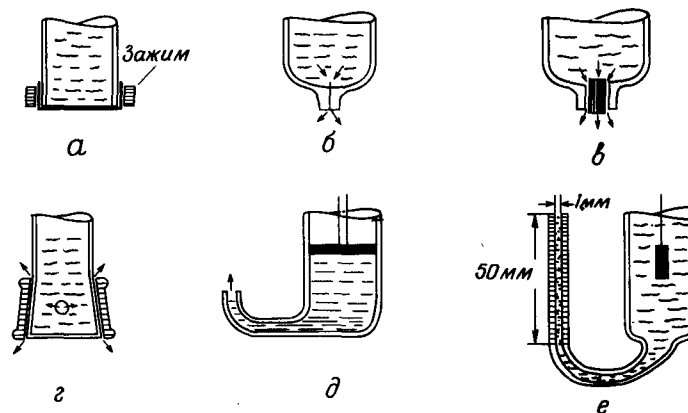


Рис. 2.4. Различные варианты контакта солевой мостик/анализируемый раствор.

а — диализная мембрана в виде фольги; б — льняная или асбестовая нить, или расплавленный металл; в — спеченный материал (кварц, стекло, керамика, металл); г — шлиф; д — полимер стабилизированный; е — капиллярная трубка стабилизированная (в случаях д и е имеется свободная диффузионная зона).

вспомогательного средства для стабилизации диффузионной граничной поверхности [64]. Хорошие результаты в медицинских анализах дает вариант свободной и развитой диффузионной зоны со специфическим тяжелым электролитом солевого мостика, заполненным ниже уровня измеряемого раствора. Этот электролит стабилизируется агар-агаром. Для получения требуемой при этом неизменяющейся контактной зоны необходимо после каждого измерения при помощи поршня выдавить несколько миллилитров раствора KCl, стабилизированного агар-агаром, и удалить его промыванием измерительной ячейки (рис. 2.5). При этом достигается стабильность диффузионного потенциала более $\pm 0,04$ мВ в течение нескольких часов благодаря тому, что концентрированный раствор KCl без агар-агара контактирует с анализируемым раствором по точно просверленной капиллярной трубке длиной 5 см и диаметром 1 мм [65].

К сожалению, практика утверждает, что при использовании идеальных с аналитической точки зрения систем с проточным электролитом (в этом случае благодаря небольшой степени истечения менее всего

загрязняется анализируемый раствор) диффузионный потенциал нестабилен. Поэтому эти системы не рекомендуют применять при прецизионных измерениях с ионселективными электродами. Это замечание относится почти ко всем обычным электродам сравнения, используемым при измерении рН. Необходимо отметить, что для солевых мостиков с асбестовой нитью возникают трудности при измерении растворов,

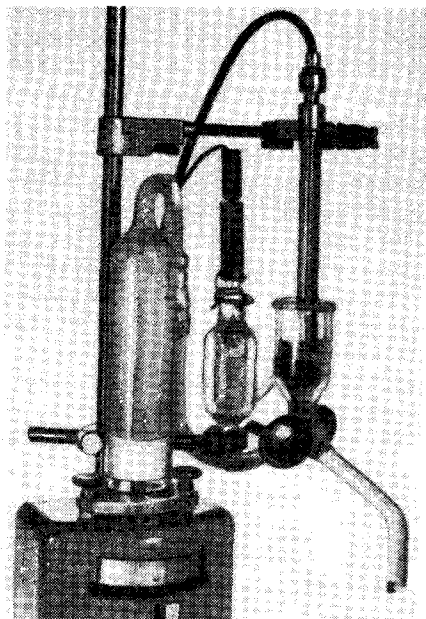


Рис. 2.5. Прецизионная измерительная цепь с использованием полимерного стабилизованного солевого мостика и свободной диффузионной зоны («Metrohm»).

содержащих «трис-буфер». Вплавленную платиновую проволоку не следует использовать при работе с сильными окислительно-восстановительными средами. Оказалось, что в лабораторных условиях самые точные измерения при работе цепей с переносом можно выполнить, используя соединения на шлифах [66, 17]. Швабе с сотр. показал, что при применении шлифов для самых разных растворов (большое различие концентраций по ионам H^+ и OH^-) значение диффузионного потенциала различается менее чем на $\pm 0,2$ мВ [17]. Именно поэтому соединения на шлифах рекомендуется применять при анализе сильно загрязненных (например, речная вода, суспензии почв) или высоковязких (например, смазки) проб, так как контактную зону можно легко очистить разъемом муфты шлифа. Электрическое сопротивление соединений на шлифе также очень мало и при работе с электролитически обедненными анализируемыми растворами обеспечивается значительное истечение электролита для измерения основной электропроводности.

Недостаток соединения на шлифах заключается в относительно большом расходе электролита, что затрудняет использование электродов, а также приводит к загрязнению анализируемого раствора ионами электролита солевого мостика. Поэтому определение именно этих ионов становится затруднительным. В последнем случае целесообразно применять выпускаемые в настоящее время электроды на шлифах с двойным солевым мостиком, которые можно заполнить вторым индифферентным электролитом, например раствором NH_4NO_3 , $Mg(NO_3)_2$ и т. д., что предотвращает загрязнение измеряемого раствора определяемыми ионами.

Вытекание электролита солевого мостика в анализируемый раствор желательно по многим причинам. Во-первых, благодаря этому контактная зона постоянно обновляется, т. е. сохраняются ее характеристические свойства, во-вторых, затрудняется диффузионное проникновение других ионов из анализируемого раствора в пространство электрода сравнения за счет диффузии, что является основой для работы с цепями с переносом.

При работе с электродами сравнения с солевым мостиком необходимо следить за тем, чтобы внешнее отверстие для заполнения солевого мостика электролитом не закрывалось герметично, т. е. чтобы гидростатическое давление столбика жидкости было достаточным для вытеснения электролита из контактной зоны в анализируемый раствор. Поэтому электрод сравнения не рекомендуется погружать глубоко в раствор, чтобы уровень анализируемого раствора был выше уровня раствора, заполняющего электрод. Необходимо учитывать, что анализируемый раствор может содержать ионы, которые при проникновении в пространство электрода сравнения заметно изменяют равновесный гальвани-потенциал полуэлемента электрода сравнения (например, ионы Br^- или I^- для $Ag/AgCl$ -полуэлемента).

Для предотвращения кристаллизации электролита и всех связанных с этим осложнений, с которыми приходится сталкиваться при использовании цепей с переносом, необходимо конец солевого мостика в обычном состоянии всегда хранить в кислых, слегка разбавленных растворах соответствующего электролита солевого мостика.

2.3.5. Измерительные цепи без диффузионного потенциала

Делались попытки составить измерительные цепи без диффузионного потенциала, используя цепи с переносом. На практике это осуществимо чаще, чем можно было предположить. Допустим, имеется два ионселективных электрода. Необходимо, чтобы анализируемый раствор содержал какой-либо ион сравнения с постоянной активностью и не мешающий использованию индикаторного ионселективного электрода, но обеспечивающий постоянное значение потенциала второго ионселективного электрода. Второй ионселективный электрод функцио-

нирует в таком случае в качестве электрода сравнения, так как он полностью удовлетворяет главному требованию, которому должен удовлетворять электрод сравнения, — постоянство равновесного гальвани-потенциала. На практике встречаются трудности при измерении, когда сопротивление ионселективного электрода, включенного в гнездо электрода сравнения, слишком велико (примерно > 50 кОм). В этом случае нужно применять измерительные приборы с высокоомным дифференцированным вводом, которые уже выпускает промышленность (ср. рис. 5.2).

Если анализируемые растворы, как это часто бывает, не содержат иона сравнения, необходимого для использования второго ионселективного электрода в качестве электрода сравнения с постоянной концентрацией, то соответствующий электролит, не мешающий использованию индикаторного ионселективного электрода, можно добавить перед измерением э.д.с. цепи. Количество добавленной соли, необходимой для получения постоянного равновесного гальвани-потенциала, выбирают так, чтобы концентрация иона сравнения колебалась от 10^{-2} до 10^{-5} М, если в анализируемых растворах содержатся только следовые количества этого иона. Можно применять и насыщенные растворы электролитов, если среди анализируемых растворов встречаются такие, которые уже содержат разные количества этого электролита, а высокая концентрация раствора не мешает применению обоих электродов.

Иногда можно оценить ошибку определения, причина которой кроется в том, что при использовании ненасыщенных растворов концентрация иона сравнения в измеряемых растворах колеблется.

Пример. Если концентрация иона сравнения в растворах колеблется в пределах 0,01 М, а к растворам добавляют соответствующую соль до концентрации иона сравнения 1 М и определяемый ион и ион сравнения имеют один и тот же заряд, то ошибка определения будет равна примерно 1%.

При работе с ионселективными электродами во многих случаях анализируемый раствор следует забуферить. Это необходимо потому, что ионы H^+ также могут определяться измерительным электродом (например, рNa, рK, рСа...). Кроме того, ионы H^+ с определяемыми ионами могут образовать слабо диссоциирующие или комплексные соединения (например, $F^- + H^+ \rightleftharpoons HF + F^- \rightleftharpoons HF_2 + F^- \dots$), а также могут влиять на равновесие анализируемого иона (например, $S^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HS^-$; $NH_3 + H^+ \rightleftharpoons NH_4^+$). Поэтому во многих случаях рН-специфические стеклянные электроды могут служить в качестве электродов сравнения. Имеется пример успешного применения натрийселективного стеклянного электрода в качестве электрода сравнения при измерении фторид-ионов [58]. Возможен обратный вариант, т. е. применение фторидселективного электрода в качестве электрода сравнения в сочетании с другими галогенидселективными электродами и т. д. Регулирование активности сравнительных ионов, присутствие которых необходимо в

измерительных цепях без диффузионного потенциала, не приводит к дополнительным операциям. Очень часто по причинам, указанным выше, необходимо добавлять буферный раствор или раствор комплексобразующего реагента для устранения влияния мешающих ионов. Если объединить все добавляемые реактивы с разбавителем, то останется только одна рабочая операция по подготовке анализируемого раствора к измерению (подготовка пробы + разбавление специальным раствором)!

2.4. Вторичные электроды сравнения

Как уже было отмечено, нормальный водородный электрод при соответствующих условиях дает самый стабильный равновесный гальвани-потенциал, поэтому его можно рекомендовать для самых точных измерений. При этом для водородного электрода не всегда необходим кислый раствор с активностью ионов водорода $a = 1$, для которых из-за относительно высокой концентрации ионов водорода H^+ появляется сравнительно большой диффузионный потенциал. Этот потенциал может быть частично скомпенсирован соответствующим солевым мостиком (можно показать, например, что для системы 0,1 М растворов $HCl \parallel KCl$ диффузионный потенциал примерно равен 5 мВ [67, 68]). Если водородный электрод погружен в стандартный буферный раствор, рекомендованный NBS (Национальное бюро стандартов США) или DIN 19266 (Промышленные стандарты ФРГ 19266), то э.д.с. соответствующей цепи по уравнению (24) легко можно пересчитать на значение рН 0 и получить стандартный электродный потенциал ϵ^0 второго электрода, имеющегося в данном случае.

Так как часто нормальный водородный электрод, как первичный стандартный электрод сравнения, слишком сложен в обращении, то для лабораторных измерений в качестве вторичного стандарта чаще применяют несложные электроды второго рода. При применении этих электродов э.д.с. элемента отличается на постоянную аддитивную величину, равную э.д.с. соответствующего измерительного электрода в паре с водородным электродом. Поэтому это значение можно легко пересчитать относительно электродного потенциала водородного электрода.

2.4.1. Хлорсеребряный электрод

Серебряная проволока, покрытая слоем хлорида серебра, согласно уравнению

$$\Delta \phi_{gl} = \Delta \phi'_{gl} - \frac{R \cdot T}{F} \ln a_{Cl^-}, \quad (28)$$

дает отклик на изменение активности ионов хлора в растворе.

Если активность хлорид-ионов в анализируемом растворе постоянна, то хлорсеребряный полуэлемент можно непосредственно погрузить в анализируемый раствор при построении цепи без переноса. Во всех других случаях, а также при содержании в анализируемых растворах сильных окислителей или восстановителей, реагентов, образующих комплексы с Ag^+ (таких, как CN^- , SCN^-), или ионов, образующих с Ag^+ нерастворимые соединения (например, такие, как S^{2-} , Br^- , I^- и т. п.), для приготовления солевого мостика в качестве промежуточных растворов используют 0,1–3 М раствор KCl . Так как растворимость AgCl в концентрированном растворе KCl ($\sim 10^{-2}$ М) значительно больше, чем в чистой воде, то раствор KCl , применяемый для этого, следует насытить AgCl добавлением небольшого количества осадка AgCl ; в других случаях хлорид серебра отслаивается с полуэлемента сравнения после нескольких заполнений электрода сравнения раствором. В большей степени отслаивание происходит при повышении температуры. Это приводит к получению невоспроизводимых результатов.

Полный Ag/AgCl -полуэлемент сравнения с переносом можно записать так:



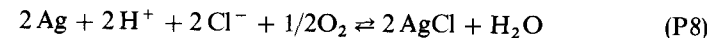
2.4.1.1. Изготовление хлорсеребряного электрода

Существует много способов нанесения слоя AgCl на серебряную подложку. Самый простой метод заключается в электролитическом осаждении хлорида серебра на серебряной проволоке, погруженной в качестве анода в раствор хлорида калия с концентрацией $\sim 0,1$ М. Осаждение хорошо заметно по изменению цвета поверхности электрода — он становится коричневым. При тщательной работе можно получить Ag/AgCl -полуэлементы, различающиеся менее чем на ± 3 мВ. Разумеется, можно работать также с посеребренной медной, золотой или платиновой проволокой. Согласно другой методике [69], влажную, свежесажденную и хорошо промытую пасту Ag_2O , в которую вводят платиновую проволочную спираль, при сильном нагревании переводят в пористый слиток серебра, который затем снова, как описано выше, анодно покрывают слоем хлорида серебра. Потенциалы Ag/AgCl -полуэлементов, изготовленных по такой методике, различаются менее чем на $\pm 0,02$ мВ. Необходимый слой хлорида серебра можно получить погружением серебряной проволоки в расплав AgCl [70]. При таком изготовлении отклонение потенциалов электродов составляет до 0,2 мВ [71, 72].

2.4.1.2. Свойства хлорсеребряных электродов

После водородного электрода Ag/AgCl -полуэлемент, вероятно, обладает наиболее воспроизводимыми значениями потенциала. Одним из его недостатков является то, что в кислых растворах в соответствии

с реакцией



хлорсеребряный полуэлемент взаимодействует с кислородом, растворенным в электролите, что может привести к смещению равновесного гальвани-потенциала до 1,5 мВ. Если при применении нейтрального раствора KCl необходимо достигнуть точности более 0,3 мВ, то рекомендуется в электролит пропускать инертный газ, не содержащий кислорода [73].

Вследствие относительно большой растворимости AgCl в 3 М растворе KCl ионы Ag^+ , так же как ионы K^+ и Cl^- , проникают через диафрагму солевого мостика в анализируемый раствор. Поэтому этот электрод сравнения нельзя использовать для прямого определения ионов серебра, так же как и ионов K^+ и Cl^- . Кроме того, при использовании не слишком чистых электролитических соединений необходимо заботиться о том, чтобы измеряемый раствор не содержал еще и другие ионы (такие, как Br^- , I^- , S^{2-} и т. д.), которые образуют с ионами Ag^+ более труднорастворимые соединения, чем AgCl . Эти осадки забивают каналы диафрагм и выводят из строя электролитические соединения между измеряемым раствором и раствором электрода сравнения. За исключением электродов на шлифах, соответствующая очистка контактной зоны трудна и в зависимости от конструкции электрода иногда требует полной замены электрода сравнения. Лучшее решение при работе с такими растворами и измерении ионов K^+ , Ag^+ и Cl^- — это применение Ag/AgCl -электрода сравнения с двойным солевым мостиком, который в настоящее время выпускает промышленность (рис. 2.6). В качестве второго, внешнего электролита солевого мостика можно выбрать инертный электролит с одинаковыми числами переноса для катиона и аниона, например KNO_3 , NH_4NO_3 , NH_4Cl , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ и т. д. Этот электролит не должен влиять на измерительный электрод, а также реагировать с ионами анализируемого раствора. Рекомендуется проводить частую замену второго инертного электролита, чтобы он не обогащался мешающими ионами, которые могут попасть в анализируемый раствор.

Если определить электродный потенциал Ag/AgCl -электрода сравнения измерением его э.д.с. в паре с водородным электродом при изменении температуры от 0–95° С, то значение электродного потенциала после нагревания и охлаждения отличается на ± 2 мВ от первоначального. Этот эффект, обозначаемый как температурный гистерезис, для Ag/AgCl -электрода сравнения очень мал, поэтому его рекомендуют применять в промышленности в случаях изменения температуры. В приложении указаны электродные потенциалы Ag/AgCl -электрода сравнения при разных температурах. При 25° С для 3,5 М раствора KCl он равен $+200 \pm 5$ мВ. При определении э.д.с. по отношению к нормальному водородному электроду эту величину нужно добавить к каждому измеренному значению э.д.с.

Если необходимо проверить Ag/AgCl-электрод сравнения, то это можно легко сделать, составив цепь с Ag/AgCl-полуэлементом, приготовленным по одной из описанных выше методик. Если Ag/AgCl-электрод сравнения (который необходимо проверить) и приготовленный

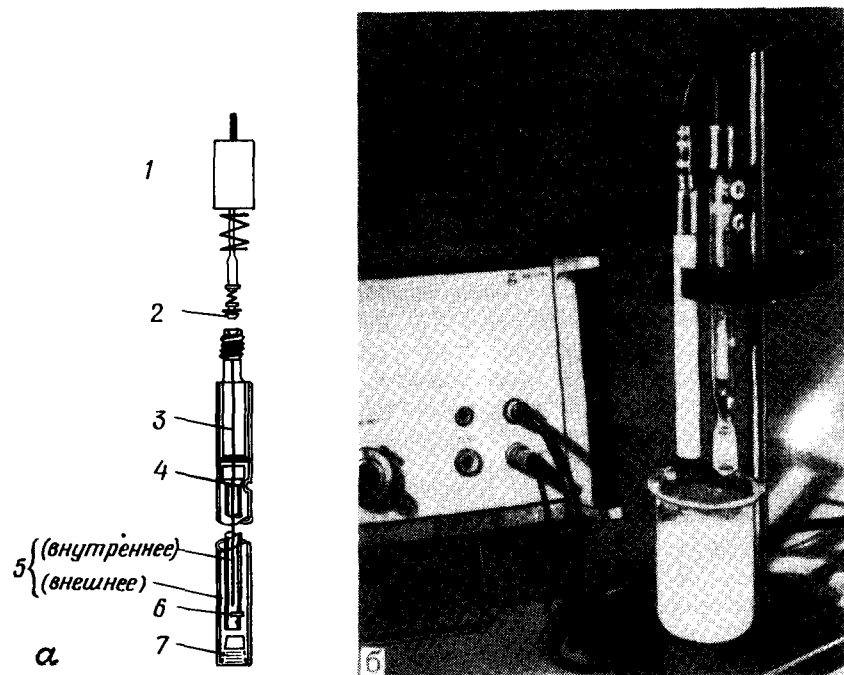


Рис. 2.6. Электроды сравнения с двойным солевым мостиком и шлиф-диафрагмой.

а. Конструкция фирмы «Ogion», изготовленная из пластмассы и пригодная для измерений в растворах HF.
б. Полная измерительная цепь, состоящая из ионселективного измерительного электрода и электрода сравнения с двойным солевым мостиком и шлифом («Philips»).

1 — колпак; 2 — Ag-контакт; 3 — Ag/AgCl-полуэлемент; 4 — отверстие для заполнения; 5 — пространство солевого мостика; 6 — керамика; 7 — диафрагма на шлифах.

Ag/AgCl-полуэлемент погрузить в стакан с соответствующим раствором и измерить потенциал между обоими электродами при помощи рН-метра, то в нормальном состоянии Ag/AgCl-электрод сравнения должен давать стабильное значение в пределах ± 5 мВ. Если стрелка измерительного прибора невоспроизводимо колеблется или уходит за пределы шкалы, то, вероятно, засорена контактная зона. Если засорение связано только с кристаллизацией KCl, то его можно удалить продолжительным нагреванием кончика электрода в 0,1 М растворе KCl. Процесс растворения можно ускорить, если на засоренный конец

электрода надеть вакуумный шланг и водоструйным насосом создать разряжение. Если после проведения очистки стабильное и воспроизводимое напряжение больше чем ± 5 мВ, то, вероятно, это связано с загрязнением внутреннего заполняющего раствора. Это может быть обусловлено присутствием следов бромида и иодида в электролите солевого мостика!

2.4.2. Таллийамальгамный/таллий(I)хлоридный электрод (таламид®)

Этот полуэлемент по принципу действия аналогичен Ag/AgCl-полуэлементу, только нестабильный в водных растворах металлический таллий применяют в виде амальгамного соединения. Так же как известные щелочные амальгамные электроды, электрод из амальгамы таллия дает отклик на активность ионов Tl^+ в растворе обратимо и в соответствии с уравнением Нернста. Так же как и для других электродов второго рода, например Ag/AgCl-полуэлемента, потенциал этого электрода зависит от активности аниона; это объясняется низкой растворимостью хлорида таллия(I). Если амальгама таллия находится в контакте с TlCl, то электродный потенциал Tl/TlCl-полуэлемента в соответствии с уравнением

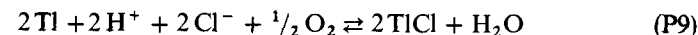
$$\Delta \phi_{gl} = \Delta \phi_{gl}' - \frac{R \cdot T}{F} \ln a_{Cl^-} \quad (29)$$

зависит от изменения активности ионов хлора в растворе. Фрике [74] впервые предложил применять этот обратимый и в значительной степени неполяризуемый полуэлемент в соединении с солевым мостиком KCl в качестве электрода сравнения. Таламид®-электрод, производимый «Glaswerke Schott & Gen», Mainz [75], можно записать в виде



2.4.2.1. Свойства таламидного электрода

В данной книге таламидный электрод сравнения рассматривается перед известным каломельным электродом сравнения. Это связано с его высокой температурной стабильностью. Он не обладает температурным гистерезисом до $135^\circ C$ и в этом отношении также превосходит Ag/AgCl-электрод сравнения. При проведении точных измерений, так же как и для Ag/AgCl-электрода, вследствие реакции



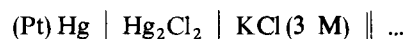
При работе с таламидным электродом рекомендуется пропускать в электролит инертный газ, не содержащий кислорода. Растворимость TlCl в 3 М растворе KCl составляет 10^{-5} М, т. е. меньше раство-

римости AgCl. Несмотря на это, так же как и при работе с Ag/AgCl-электродом, не следует забывать о повышении растворимости TlCl в концентрированных растворах KCl и связанных с этим осложнениях, а также принимать меры к тому, чтобы мешающие вещества не попадали через солевой мостик во внутренний раствор. В приложении указаны стандартные потенциалы этого электрода сравнения при температурах 5–90°C. Потенциал электрода при 25°C в 3,5 М растворе KCl составляет -575 ± 5 мВ. Вследствие относительно высокого значения потенциала по сравнению с потенциалом двух других наиболее часто применяемых электродов сравнения (хлорсеребряный и каломельный) могут возникать трудности при замене одного из этих электродов сравнения на таламидный. Так как в качестве внутреннего отводящего электрода в ионселективных измерительных электродах применяют преимущественно систему Ag/AgCl, суммарное напряжение этой несимметричной цепи 800 мВ не всегда можно компенсировать асимметричным или калибровочным регулятором рН-метра, применяемого при измерении (обычное смещение напряжения порядка ± 200 мВ для этого слишком мало).

При проверке электродной функции таламидного электрода способом, описанным для Ag/AgCl-электрода при помощи свежеприготовленного Ag/AgCl-полуэлемента, в зависимости от полярности на измерительном приборе должно быть напряжение порядка $\pm 775 \pm 5$ мВ.

2.4.3. Хлориднортутный (каломельный) электрод

Известный каломельный электрод сравнения, который символически можно записать в виде



– наиболее применяемый электрод. Он не нуждается в более подробном объяснении. Вследствие диспропорционирования, возрастающего с температурой, этот электрод обладает значительным температурным гистерезисом



что не позволяет использовать его при температурах выше $\sim 75^\circ\text{C}$. Систематические исследования [59] показали, что в качестве электродов сравнения этот электрод можно применять условно, так как его равновесный гальвани-потенциал подвергается сильным колебаниям. Каломельные электроды можно заменять недорогими Ag/AgCl-электродами или (в случае влияния ионов Ag^+) таламидными электродами. Более подробно с электродами сравнения различного типа можно ознакомиться в книге Д. Х. Г. Ивеса и Г. И. Янца [53].

3. ИОНСЕЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ

3.1. Общие принципы конструирования электродов

В зависимости от применяемого электродно-активного материала ионселективные электроды можно разделить на электроды с *твердой* и *жидкостной мембраной*.

Электроды с твердой мембраной можно в свою очередь подразделить на *стеклянные электроды*, *электроды с кристаллической мембраной* и *гомогенные или гетерогенные осадочные мембранные электроды*. Вследствие сравнительно плохой электропроводности материала электродов, как правило, применяют мембраны небольшой толщины и поэтому говорят о мембранных электродах. Слово «мембрана» не должно приводить к ошибочному представлению о том, будто речь может идти о толщине биологических мембран. В зависимости от удельного сопротивления материала можно вычислить толщину мембран для разного типа электродов; так, стеклянные $\sim 0,1$ мм, органических материалов примерно в пределах 1–5 мм, монокристаллические и осадочные мембраны > 3 мм.

Одна из проблем ионселективных электродов заключается в измерении потенциала соответствующей фазы электродного материала, не оказывая на него влияния. Не всегда можно конец измерительного проводника поместить в активный материал, специфически обменивающийся ионами с анализируемым раствором. Именно для этого создают добавочную границу раздела фаз с дополнительным изменением напряжения тока измерительного контура. На этой границе идет обратимая реакция, в результате чего возникает постоянный гальвани-потенциал. Место контакта должно представлять собой неполяризуемый электрод, хотя это требование трудно выполнимо. В каждом случае на измеряемой стороне мембраны протекает в одном направлении обратимая и неполяризуемая электродная реакция с определяемым ионом (в противном случае работа электрода не подчинялась бы уравнению Нернста). На другой стороне ионселективной мембраны идет такая же реакция, но при постоянной активности соответствующего определяемого иона.

Поэтому проблему передачи потенциала ионселективной фазы без оказания на него влияния можно решить, если мириться с добавочным постоянным гальвани-потенциалом на новой границе раздела фаз.

Между тем измерение потенциала на границе раздела фаз ионселективной мембраны, противоположной измеряемой стороне, представляет собой ту же проблему, которая была рассмотрена при измерении разности отдельных потенциалов. Каким образом осуществляется вывод

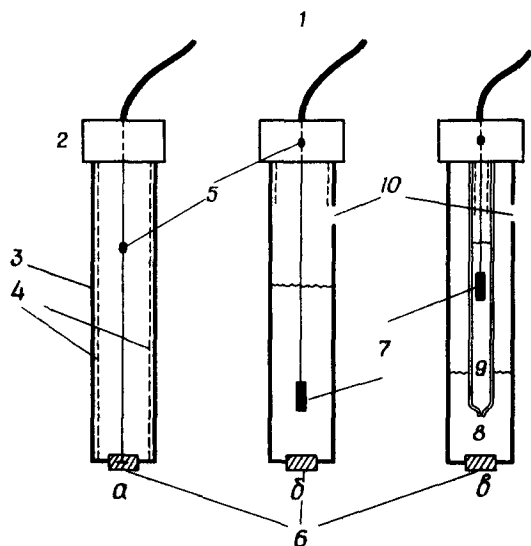


Рис. 3.1. Конструкции ионселективных электродов с твердой активной фазой.

а — Прямой контакт электронного проводника с активной фазой. б — Промежуточное включение внутреннего раствора и вывода при помощи обратимого полуэлемента. в — Промежуточное включение внутреннего раствора и вывода через соответствующий электрод сравнения с солевым мостиком.
1 — кабель; 2 — крышка; 3 — корпус электрода (пластмасса, стекло); 4 — экран; 5 — стая; 6 — ионселективная фаза; 7 — сравнительный полуэлемент (в большинстве случаев Ag/AgCl); 8 — внутренний раствор; 9 — солевой мостик; 10 — отверстие для заполнения.

потенциала внутреннего раствора к входным клеммам вольтметра? И снова нет иного решения, как признать наличие добавочной разности потенциалов при введении дополнительной границы раздела фаз. При этом еще раз необходимо отметить то, что гальвани-потенциал остается постоянным. Как уже было указано, это можно сделать, используя сравнительный полуэлемент. Необходимо следить только за тем, чтобы во внутреннем растворе активность ионов, участвующих в реакциях на границе раздела фаз, оставалась постоянной. Если во внешней и внутренней цепи сравнения применяют одинаковые сравнительные полуэлементы, то речь идет о *симметричных измерительных цепях*. Эти цепи предпочтительны вследствие их компенсирующего действия. На рис. 3.1 приведены конструкции ионселективных электродов.

В некоторых случаях (например, у электродов с твердыми мембранами) внутренний контакт к измерительному прибору, посредством которого осуществляется переход от ионного к электронному проводнику, удается сделать неполяризуемым (обратимые окислительно-восстанови-

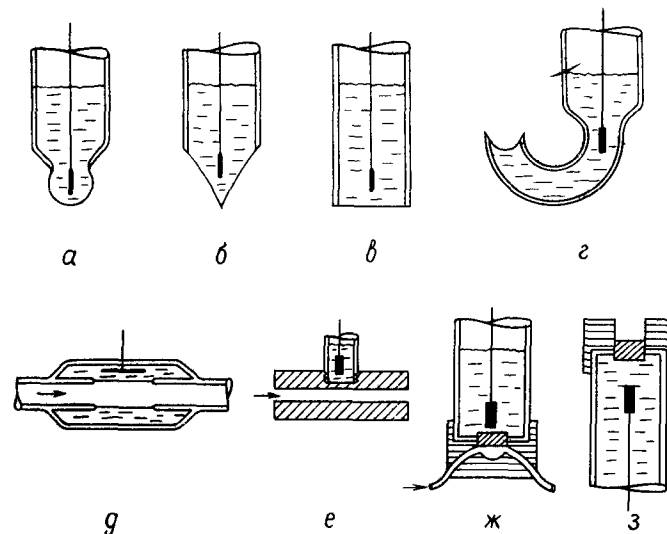


Рис. 3.2. Возможные формы измерительных электродов.

а — шарообразная (обычно для стеклянных мембранных электродов); б — иглообразная (обычно для стеклянных мембранных электродов); в — плоская (стеклянные мембранные и твердые электроды); г — конвекционная (стеклянные мембранные электроды); д — расположение в потоке (стеклянные мембранные электроды); е — расположение в потоке (твердые электроды); ж — расположение в потоке (жидкостные электроды); з — конструкция для микроизмерений (твердые электроды).

тельные реакции). При использовании такого контакта «твердое — твердое» нет необходимости применять внутренний раствор с постоянной ионной активностью. Поэтому такие электроды называют бесконтактными. С другой стороны, при использовании электродов такой конструкции нужно учитывать, что э.д.с. электрода сравнения нельзя скомпенсировать. Температурная характеристика в этом случае может быть совсем иной, чем у симметричных цепей; кроме того, поляризуемость у них больше. При сборке отдельных электродов необходим определенный зазор (ср. рис. 3.2).

Ниже при описании отдельных видов электродов наряду с их важнейшими свойствами-характеристиками будут приведены методики обращения с ними, а также указания по подготовке пробы (меры предосторожности при селективном определении). Собственно процесс измерения, который приблизительно одинаков для всех электродов, будет описан затем в гл. 4 и 5. Следует отметить, что при клас-

сификации электродов в первую очередь учитывают различие конструкций, так как отдельные свойства электродов и обращение с ними можно рассматривать как общие. Последовательность описания определяется степенью распространения электродов.

3.2. Электроды с твердыми мембранами

3.2.1. Стекланные мембранные электроды на ионы Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ , NR_4^+ , Ag^+ , Tl^+

3.2.1.1. Устройство стекланных электродов

В данной главе рассмотрены классические стекланные электроды для измерения pH. Более подробно информация по электрометрическому измерению pH приведена в монографиях Доле [5], Кратца [6], Швабе [17] и Эйзенмана [7]. В последней монографии существенное внимание уделено ионселективным стекланным мембранным электродам.

Исследования Эйзенмана с сотр. [16] причин ошибки стекланных электродов в щелочной области для измерения pH привели к созданию новых видов алюмосиликатных стекол, которые наряду с чувствительностью к ионам водорода обладают высокой специфичностью к ионам натрия. Так, можно указать следующие натрийселективные стекла:

NaS_{11-18} (11% Na_2O , 18% Al_2O_3 , остальное SiO_2) [16]

$\text{NAS}_{10,6-10}$ (10,6% Na_2O , 10% Al_2O_3 , остальное SiO_2) [19]

$\text{LAS}_{26,2-12,4}$ (26,2% Li_2O , 12,4% Al_2O_3 , остальное SiO_2) [Beckman № 39278]

Электроды из натрийселективных сортов стекла имеют настолько высокую избирательность по отношению к другим однозарядным ионам (за исключением ионов H^+ и Ag^+), что применение электродов из этого сорта стекла не вызывает каких-либо проблем.

Попытки изготовить такой же специфический калиевый электрод до настоящего времени были безуспешны. Все сорта стекол, которые применяли для электродов, чувствительных к ионам K^+ , в равной мере обратимы ко всем однозарядным ионам, указанным в заголовке разд. 3.2.1. Поэтому электроды из этого вида стекла считают катиончувствительными. Характерно, что стекла этого типа содержат относительно малое количество Al_2O_3 , например:

NAS_{27-4} (27% Na_2O , 4% Al_2O_3 , остальное SiO_2) [19]

KAS_{20-5} (20% K_2O , 5% Al_2O_3 , остальное SiO_2) [19]

KABS_{20-5-9} (20% K_2O , 5% Al_2O_3 , 9% B_2O_3 , остальное SiO_2) [76]

В то время как у pNa-электрода коэффициент селективности $K_{\text{Na}-\text{K}}$

Таблица 3.1

Тип электрода	Активная фаза	Потенциал-определяющие ионы	Область измерения, М	Коэффициент селективности ^а , $K_{\text{M}-\text{S}}$	Рекомендуемая область pH	Температурная область, °С	Электрическое сопротивление при 25°С, МОм	Рекомендуемый электрод сравнения	Фирма-изготовитель
pNa	NAS_{11-18} $\text{LAS}_{26,2-12,4}$ Состав стекла указан в тексте	$\text{Ag}^+ >$ $> \text{H}^+ >$ $> \text{Na}^+ >$ $> \text{K}^+ >$	$1-10^{-8}$	$\text{Ag}^+ \sim 500;$ $\text{H}^+ \sim 10^3;$ $\text{K}^+ \sim 10^{-3};$ $\text{Li}^+ \sim 10^{-3};$ $\text{Cs}^+ \sim 10^{-3};$ $\text{Ti}^+ \sim 2 \cdot 10^{-3};$ $\text{Rb}^+ \sim 3 \cdot 10^{-5};$ $\text{NH}_4^+ \sim 3 \cdot 10^{-5}$	7-10 При pH на 4 единицы выше значения pNa	0-100	$\sim > 100$	Ag/AgCl с двойным солевым мостиком ($1\text{M NH}_4\text{NO}_3$)	Beckman Corning EIL Ingold Metrohm Orion Philips Polymetron Radiometer Schott & Gen Tacussel
pKat	NAS_{27-4} KABS_{20-5-9} Состав стекла указан в тексте	$\text{H}^+ >$ $> \text{Ag}^+ >$ $> \text{K}^+ >$ $> \text{NH}_4^+ >$ $> \text{Na}^+ >$ $> \text{Li}^+ >$ $\text{RB}^+, \text{Cs}^+, \text{TI}^+$	$1-5 \times 10^{-6}$	$\text{Na}^+ \sim 0,1;$ $\text{NH}_4^+ \sim 0,3;$ $\text{Rb}^+ \sim 0,5;$ $\text{Li}^+ \sim 0,05;$ $\text{Cs}^+ \sim 0,03$ (нормирован по $\text{K}^+ = 1$)	7-13 (для pK) 4-10 (для pAg) При pH на 2 единицы выше значения pK	0-100	$\sim > 100$	Ag/AgCl с двойным солевым мостиком (1 M Li-трихлорат)	Beckman Corning EIL Ingold Philips Polymetron Tacussel

Стекланные мембранные электроды

^а По данным изготовителя.

изменяется в пределах $10^{-2} - 10^{-3}$, т. е. электродный материал более избирателен к ионам натрия по сравнению с ионами калия, значение коэффициента селективности K_{K-Na} для катиончувствительных электродов приблизительно равно $\sim 0,1 - 0,2$. Поэтому электроды этого типа нельзя использовать для точного определения содержания калия в присутствии переменного количества ионов натрия. Между тем ионселективные рNa и рK стеклянные мембранные электроды предлагают почти все фирмы – изготовители рН-электродов. Как видно из табл. 3.1, оба вида электродов дают отклик и на ионы H^+ и Ag^+ .

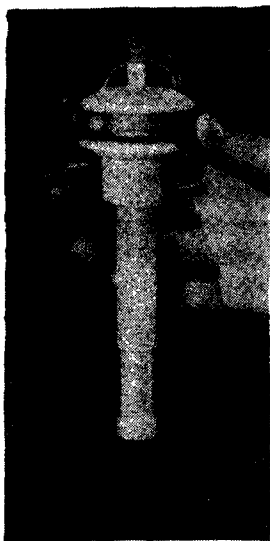


Рис. 3.3. Микропроточная конструкция из натрийселективного стекла («Cognipng»).

Конструктивно оба типа ионселективных стеклянных мембранных электродов, которые можно приобрести в настоящее время, построены как обычные стеклянные рН-электроды, которые представляют собой, как правило, выдутое из специального стекла полушарие. Это полушарие соединено со стержнем из токонепроводящего приборного стекла. Исключение составляет натриевый электрод фирмы «Ogion», в котором стеклянная шайба из натриевого селективного стекла закреплена в корпусе из пластмассы. Стеклянная шайба отделяется от корпуса специальным термически обработанным стеклянным прутком. Эти условия изготовления гарантируют стабильные свойства электродов.

В электроде содержится внутренний раствор с постоянной активностью основного катиона, т. е. ионов натрия или калия. С целью измерения потенциала во внутренний раствор погружают полуэлемент электрода сравнения без переноса. В большинстве случаев используют $Ag/AgCl$ -полуэлемент. Чтобы равновесный гальвани-потенциал на внутреннем выводном электроде оставался постоянным, внутренний раствор

должен содержать постоянное количество хлорид-ионов. В настоящее время разработана микропроточная измерительная ячейка из натрийселективного стекла (рис. 3.3). При работе с такой ячейкой, как и в случае капиллярного рН-электрода, необходимо примерно 50 мкл раствора.

3.2.1.2. Свойства электродов

Если ионселективный стеклянный электрод в паре с соответствующим электродом сравнения (измерительная цепь с переносом или без

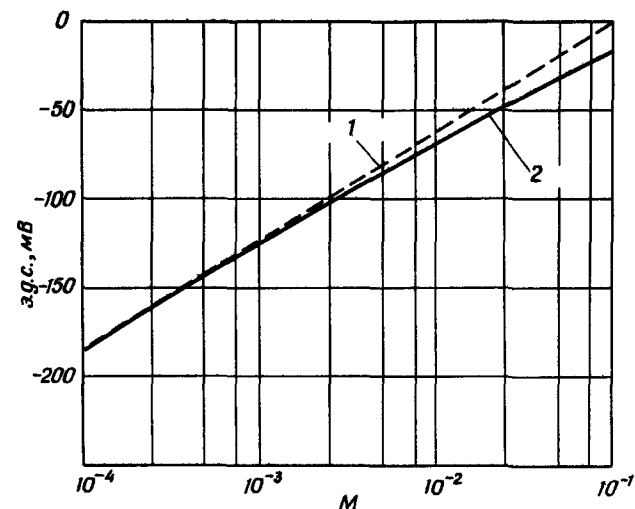


Рис. 3.4. Калибровочные кривые для активности и концентрации ионов натрия. 1 – активность; 2 – концентрация.

переноса) погружен в раствор, содержащий соответствующий измеряемый ион, то э.д.с. цепи описывается уравнением

$$E = E' + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \left(a_M + \sum_S K_{M-S} a_S^{1/z_S} \right), \quad (30)$$

где E – стандартное значение э.д.с. измерительной цепи; E' зависит от ряда условий, в том числе от активности внутреннего раствора и от вида применяемого внутреннего электрода сравнения; a_M – активность определяемых ионов; a_S – активность мешающих ионов; z_S – зарядность мешающих ионов; K_{M-S} – коэффициент селективности (определяемый ион – мешающий ион).

Так как натрийселективный стеклянный электрод очень избирательно реагирует на ионы натрия, то во многих случаях можно пренебречь произведением коэффициентов селективности и активности мешающих ионов. Тогда при 25°C выражение (30) приобретает вид

$$E = E' + 0,059 \lg a_{\text{Na}^+} \text{ [В]} \quad (31)$$

или при введении значения $p\text{Na} \equiv -\log a_{\text{Na}^+}$

$$E = E' - 0,059 p\text{Na} \text{ [В]} \quad (32)$$

Поскольку стеклянные электроды этого вида всегда преимущественно реагируют на ионы водорода, то значение pH измеряемого раствора

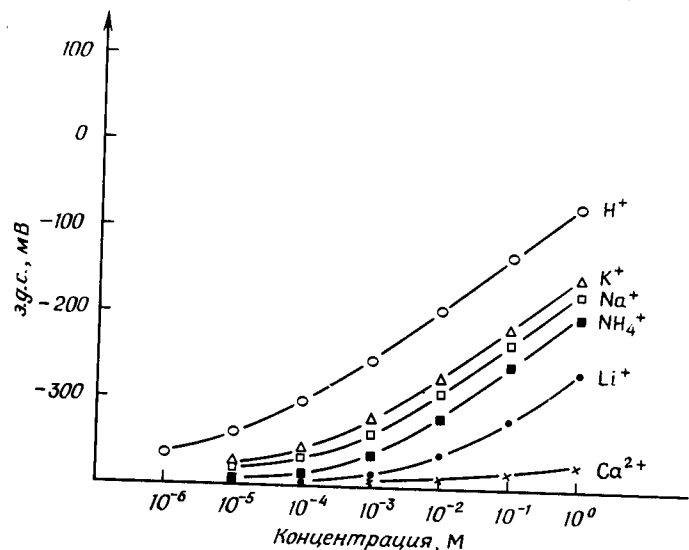


Рис. 3.5. Соотношения селективности для электрода из катионселективного стекла.

должно быть на четыре порядка выше соответствующего значения $p\text{Na}$ или $p\text{K}$. На рис. 3.4 показана логарифмическая зависимость э.д.с. измерительной цепи, составленной из натрийселективного стеклянного электрода и электрода сравнения, от соответствующей активности или концентрации ионов натрия [77]. На рис. 3.5 приведены селективные характеристики электрода из катиончувствительного стекла по отношению к различным катионам [78].

3.2.1.3. Практические рекомендации

Перед использованием стеклянные мембранные электроды следует выдержать некоторое время в воде. Целесообразнее применять примерно 0,1 М раствор иона, для определения активности которого предполагается использовать электрод. Необходимость этого обоснована в разд. 1.3. Там обсуждались эффекты, которые объясняют постоянно наблюдаемый дрейф ионселективных стеклянных мембран электродов, если после определения одного катиона необходимо сразу же перейти к определению концентрации другого. Этот эффект особенно проявляется после измерения концентрации ионов серебра, так как ионы серебра очень медленно вытесняются с поверхностного слоя электрода. Поэтому, чтобы результаты измерения были стабильными, следует рекомендовать катиончувствительные электроды после измерения активности одного вида ионов, вымочить в течение нескольких часов в растворе, содержащем определяемый ион. Не рекомендуется при переходе от одного раствора к другому вытирать иончувствительную мембрану, так как это может разрушить гелевую поверхность электрода. Вполне достаточно тщательно промыть электрод дистиллированной водой. Если при работе с небольшими объемами есть опасность разбавления, то допустимо подсушивание электрода легким прикосновением хорошо впитывающей воду фильтровальной бумаги. Необходимо избегать сушки электродов. Лучше всего каждый стеклянный электрод хранить в 0,1 М растворе измеряемого иона.

При использовании стеклянных электродов в неводных растворах их также необходимо вымачивать. Поэтому вначале стеклянный мембранный электрод следует вымочить в соответствующей измеряемой среде. Установлено, что селективные характеристики стеклянных электродов (за исключением электродов для определения pH) сохраняются при переходе к частично водным системам (до 90%-ного этанола, ацетона, этиленгликоля, диметилформамида). Смещение потенциала, наблюдаемое по отношению к чисто водным фазам, можно объяснить исключительно изменением диффузионного потенциала на границе фаз: электрод сравнения с водным раствором электролита/анализируемый раствор [79]. Это свойство позволяет использовать ионселективные твердые электроды в качестве полуэлементов сравнения без переноса при измерении потенциала в неводных системах (электроды с органической фазой для этого мало пригодны). Развитие этого метода очень актуально прежде всего для полярографирования органических соединений в неводных растворах. При длительном использовании стеклянных электродов в неводных системах их рекомендуется периодически вымачивать.

В отличие от электродов сравнения стеклянные электроды менее требовательны к условиям работы и хранения. Только при применении одноэлектродной измерительной цепи, в которой ионселективный электрод и электрод сравнения выполнены в виде одного стержня, необ-

ходимо заполнять электролитом внешнюю стеклянную оболочку солевого мостика, содержащую сравнительный полуэлемент. В случае загрязнения стеклянные электроды можно *быстро* обрабатывать хромовой смесью, но очень непродолжительное время. Осадок белка хорошо удаляется смесью пепсина и соляной кислоты (5%-ный пепсин в 0,1 М HCl). В обоих случаях после такой обработки электроды необходимо основательно промывать водой. Если электродная функция стеклянного электрода в результате сушки необратимо исчезла (хотя прежде всего нужно проверить электрод сравнения), то ее иногда можно восстановить травлением (1–2 мин) 5%-ным раствором плавиковой кислоты или удалением внешнего набухшего слоя и продолжительным вымачиванием электрода в воде.

Стеклянные электроды могут служить несколько лет. Чаще всего электроды разрушаются механически при неосторожном обращении.

3.2.1.4. Подготовка пробы

Для стеклянных электродов различных типов, производимых в настоящее время, большие концентрации ионов водорода являются потенциалопределяющими и мешают определению, поэтому (как уже было указано) при измерении следует наблюдать за тем, чтобы значение рН было на 4 единицы больше определяемого значения рNa или рK. При работе с цепями без переноса нет необходимости точно устанавливать рН, если в качестве электрода сравнения применяют рН-стеклянный или водородный электрод. В качестве буферного раствора предложено использовать раствор 1 М NH_4OH + 1 М NH_4Cl [80]. Для биологических систем оказался эффективным так называемый трис-буфер (раствор 2-амино-2-оксиметил-1,3-пропанола) [81]; однако есть сообщения, что в этом случае наблюдаются нестабильные диффузионные потенциалы при применении электрода сравнения с диафрагмой из льняных ниток, так что лучше применять электрод сравнения с двойным солевым мостиком (ионы K^+ могут мешать) и диафрагмой на шлифе. *Неорганические основания, такие, как $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, нецелесообразно использовать для установления рН, особенно при определении следовых количеств элементов, так как в них всегда содержатся следы однозарядных катионов.* Для этой цели удобны органические основания с большой буферной емкостью (например, диизопропиламин), так как они в большинстве случаев меньше загрязнены неорганическими солями. При хранении органических оснований в стеклянной посуде необходимо помнить, что ионы щелочных металлов могут легко выщелачиваться из стекла в раствор. *Для длительного хранения щелочных растворов, безусловно, предпочтительнее емкости из синтетических материалов.* В промышленности оправдал себя также газообразный NH_3 . Природа анионов не влияет на результаты измерения; в значительной степени она влияет только на коэффициент активности соответствующего катиона. Сильные окислители и восстановители также не мешают

определению. *Необходимо соблюдать осторожность при работе с растворами, содержащими ионы фтора: если раствор слишком кислый, то стеклянная мембрана растворяется.* Методика точных измерений с применением различной измерительной техники приведена в гл. 5.

Из имеющихся в продаже стеклянных электродов различных типов применяют главным образом натрийселективные электроды для прямого измерения активности ионов натрия аналогично измерению рН. Измерению мешают только ионы Ag^+ . Для селективного измерения ионов калия катиончувствительные электроды менее пригодны, хотя прежде их применяли для этой цели из-за отсутствия лучших электродов. Так, Фридман с сотр. [82] сообщил об одновременном определении натрия и калия в крови и плазме при помощи электродов обоих типов. Учитывая соотношение селективности, содержание калия определяют при помощи компьютера по содержанию ионов натрия, установленному при помощи натрийселективного электрода. При этом достигается точность определения порядка 0,5%, т. е. выше, чем точность определения пламенно-фотометрическим методом. Используя подобную же технику, Леонард с сотр. [83] при определении калия в сыворотке получили результаты с воспроизводимостью приблизительно 10%. Такое расхождение при применении одинаковых типов электродов можно объяснить использованием разных электродов сравнения и, следовательно, разных электролитов. После создания калийселективного ионсольватного электрода, который достаточно селективно работает в присутствии переменных количеств ионов натрия и поэтому позволяет определять содержание калия с большей точностью, катиончувствительные стеклянные электроды утратили свое значение. Электроды этого типа преимущественно используют для определения конечной точки титрования однозарядных ионов [78].

3.2.2. Гомогенные твердые мембранные электроды для определения ионов Ag^+ , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , S^{2-} , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , CN^-

3.2.2.1. Принцип действия

Как уже было отмечено, серебряная проволока в качестве электрода первого рода в соответствии с уравнением Нернста чувствительна к ионам серебра в растворе. Эта чувствительность сохраняется до тех пор, пока плотность тока обмена фазового перехода ионов серебра обладает большим значением по сравнению с плотностью тока обмена других ионов в растворе. Это условие нарушается в присутствии ионов, обладающих большей энергией, чем ион серебра. При фазовом переходе такой ион выделяется на серебряной проволоке. Прежде всего это могут быть ионы металлов, более благородных, чем серебро. Элект-

родная реакция



является окислительно-восстановительным процессом, и уравнение (P11) показывает, что в отличие от стеклянных электродов в электродных реакциях могут участвовать также электроны. Это приводит к тому, что на электродный потенциал серебряной проволоки оказывают влияние также окислители и восстановители, так как они могут принимать или отдавать электроны металлу электрода. Поэтому для всех электродов первого рода характерно изменение селективности в присутствии окислительно-восстановительных систем. Следовательно, эти электроды нельзя рассматривать в качестве селективных. При нанесении на поверхность труднорастворимой соли (электроды второго рода) их окислительно-восстановительная чувствительность не изменяется, так как при изготовлении не всегда удается исключить возможность контакта чистого металла с измеряемым раствором. Исходя из этого, можно предположить, что для электронов характерен туннельный эффект, т. е. они могут преодолевать мономолекулярный слой*.

3.2.2.2. Строение гомогенных твердых мембранных электродов

В 1937 г. Кольтгоф и Сендерс [85] показали, что таблетку из расплавленного хлорида серебра можно использовать в качестве ион-чувствительного материала в электроде, изготовленном по аналогии со стеклянным электродом. При использовании соответствующего электрода сравнения возникает такая же э.д.с., как и в случае серебряной проволоки, покрытой AgCl. Однако электроды этого типа не обладают окислительно-восстановительной чувствительностью. Но для них характерна известная светочувствительность, которая ограничивает их широкое применение. Светочувствительность можно объяснить, если рассмотреть полупроводниковые свойства поликристаллических галогенидов серебра [3]. В поликристаллических галогенидах свободная зона между валентной и проводящей зонами меньше, чем в монокристаллах, так что при определенных условиях в видимой области спектра достаточно света, чтобы электрон перешел из валентной зоны в энергетически более высокую проводящую зону. «Дырки» в валентной зоне, а также фотоэлектроны в проводящей зоне, если они не рекомбинированы, могут взаимодействовать с соответствующими энергетическими состояниями адсорбированного вещества. На рис. 3.6 схематически показан случай окисления адсорбированного вещества при освещении.

* Как показали новейшие исследования Харцдорфа [84], электроды, полученные электролитическим осаждением толстого слоя осадка на серебре, ведут себя аналогично гомогенным электродам на основе твердых мембран (например, при осаждении в течение 1 ч при анодной плотности тока $\sim 1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ из 1 М растворов KCl, KBr, 0,1 М раствора KI с последующей полировкой мягким материалом).

Суммарный эффект процессов, происходящих при освещении, показан соответствующим изменением электродного потенциала по сравнению с равновесным гальвани-потенциалом в темноте. У электродов с прессованными мембранами из Ag_2S фотоэффект не так ярко выражен. Сульфид серебра, как и многие соли серебра, является ионпроводящим

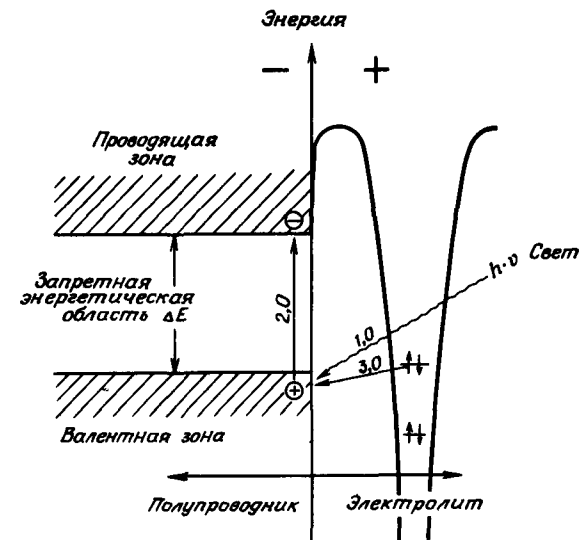


Рис. 3.6. Схема, поясняющая возникновение фото-э.д.с.

материалом. При комнатной температуре сульфид серебра обладает большей ионной проводимостью по серебру, чем галогенидные соединения, и в противоположность им легко прессуется в плотные таблетки. Это позволяет использовать сульфид серебра для изготовления ионселективных электродов, обладающих нернстовским откликом на ионы серебра в растворе. Отсутствие сильного отклика этих полупроводниковых материалов на окислительно-восстановительные системы объясняется наличием у них большой запрещенной энергетической зоны (рис. 3.6), в которой не могут находиться электроны. Однако электроны не могут переходить и в энергетически более благоприятную зону, так как она целиком заполнена, и переходят поэтому только в зону проводимости. Для этого необходимо относительно более высокое энергетическое состояние, так что только незначительное число электронов может перейти в окислительно-восстановительную систему измеряемого раствора. Этим и объясняется низкая чувствительность по отношению к окислителям и восстановителям.

Для приготовления электродно-активной фазы одинаково пригодны как моно-, так и поликристаллические мембраны. Хлорид- и соответственно бромидселективные электроды из монокристаллов AgCl (соответственно AgBr) обладают по отношению к мешающим ионам, которые образуют труднорастворимые соединения серебра, более высокими коэффициентами селективности, чем электроды на основе поликристаллических смешанных таблеток из Ag_2S и соответствующего галогенида серебра [86]. В этом случае, по-видимому, необходимо предположить, что реализуется другой механизм потенциалообразования. В противоположность механизму, который будет рассмотрен ниже, при использовании мембран из чистого AgCl (или соответственно AgBr) в фазовом переходе, вероятно, непосредственно участвует анион. Поэтому для мембран из чистого AgCl (соответственно AgBr) характерна большая плотность тока обмена и, как следствие, лучшая селективность.

Монокристалл селенида меди (обладающий ионной проводимостью по меди) использует в качестве активной фазы для медьселективных электродов фирмы «Radiomet»; монокристалл Ag_2S (ионная проводимость по серебру) применяет фирма «Crytur» (Научно-исследовательский институт монокристаллов, Турнов, ЧССР) в качестве мембран для электродов на серебро и сульфид-ионы*.

Электроды на основе твердых мембран фирмы «Electrofact» (Голландия) состоят из смеси (1:10) порошка золота (< 3 мкм) с солью серебра; они не должны быть чувствительными к окислителям и восстановителям [88].

Особое место занимает фторидселективный электрод, обладающий высокой селективностью. Электродно-активная фаза этого электрода представляет собой монокристалл LaF_3 , в который для понижения чисто омического сопротивления добавлены следы Eu^{2+} . Высокая селективность фторидселективных электродов основана на участии в фазовом переходе только фторид-ионов [4].

Сульфид серебра хорошо прессуется, и поэтому его используют многие фирмы в качестве основного материала для галогенид- и соответственно металлселективных электродов. В этом случае смешивают ~ 30% соответствующего галогенида серебра или сульфида металла с сульфидом серебра. Прессование проводят при высоком давлении и температуре, после чего в этом случае уже нельзя говорить о гомогенных электродах на основе твердых мембран.

Как правило, электроды, выпускаемые промышленностью на основе твердых мембран, состоят из пластмассового корпуса (поливинилхлорид, эпоксицидная смола, полипропилен, тефлон и т. д.), в конец которого

* У хлоридных электродов этой фирмы сопротивление монокристалла AgCl , применяемого для изготовления электрода, понижают введением в монокристалл O^{2-} -ионов (повышением концентрации ионов Ag^+ в кристаллической решетке), что позволяет проводить измерения с электродами, приготовленными на основе AgCl [87].

вклеен или плотно вставлен в оправу монокристалл или прессованная мембрана (рис. 3.1). В качестве вывода большей частью применяют Ag/AgCl -полуэлемент, погруженный во внутренний раствор. Для достижения постоянного гальвани-потенциала на обеих внутренних границах фаз (Ag/AgCl /внутренний раствор/мембрана) во внутренний раствор добавляют постоянное количество хлорида серебра, фторида серебра или фторида меди. При этом целесообразно использовать большую концентрацию хлорид-ионов, так чтобы равновесный гальвани-потенциал, образующийся на внутреннем полуэлементе, как можно ближе соответствовал потенциалу внешнего электрода сравнения (симметричная измерительная цепь). Так, для фторидного электрода подбирают раствор приблизительно 1 М по NaCl и 10^{-2} М по NaF . Фирмы — изготовители электродов поставляют соответствующие растворы. При заполнении электрода этим раствором и при использовании каломельного электрода сравнения э.д.с. измерительной цепи примерно равна нулю при погружении электродов в 10^{-3} М раствор по F-иону.

3.2.2.3. Изготовление твердофазных мембранных электродов на основе Ag_2S

Исходным материалом в этом случае является порошок Ag_2S достаточной чистоты. Чтобы исключить загрязнение материала посторонними ионами, которые при известных условиях могут влиять на полупроводниковые свойства сульфида серебра (например, на ферми-потенциал), при его получении применяют примерно 10^{-2} М раствор AgNO_3 (используют ч.д.а. AgNO_3 ; трижды перегнанную воду) и в качестве осадителя пропускают газообразный H_2S . Осадок Ag_2S промывают HNO_3 (1:1) и несколько раз горячей водой. После высушивания при 110°C Ag_2S обрабатывают сероуглеродом для удаления следов серы, затем промывают спиртом и вновь высушивают при 110°C .

Для изготовления таблеток толщиной ~ 3 мм соответствующее количество порошка Ag_2S помещают в подходящее приспособление, используют опыт, накопленный ИК-спектроскопией, рентгенофлюоресценцией, и прессуют в течение 10 мин под давлением примерно $1000 \text{ кг}\cdot\text{см}^{-2}$ в вакууме, а затем в течение 2 ч под давлением $8000 \text{ кг}\cdot\text{см}^{-2}$. При изготовлении металлселективных электродов лучше всего добавлять соответствующий металл в виде нитрата из расчета 30% от массы мембраны перед осаждением его H_2S . Если получаются хрупкие таблетки, то следует прессовать их при повышенной температуре (> 150°C). Электроды изготавливают следующим образом. Полуценную таблетку вклеивают в конец трубки из пластмассы или стекла необходимого размера (Araldit). В качестве внутренней отводящей системы предпочитают использовать примерно 10^{-2} М раствор AgNO_3 , в который погружают серебряную проволоку, а не прямой контакт. В каждом случае следует обращать внимание на то, чтобы между внутренним и внешним раствором не возникало прямого электролитического

ческого соединения (например, при некачественном вклеивании таблетки или при микротрещинах в мембране).

Для получения электродов с быстрым временем отклика рекомендуется поверхность твердого мембранного электрода отполировать до блеска алмазной пастой или пастой Al_2O_3 с размером зерен $< 0,1$ мкм. При отравлении электрода его можно очистить наждачной бумагой и повторно отполировать.

3.2.2.4. Свойства электродов

Электроды с мембраной из чистого Ag_2S в паре с соответствующим электродом сравнения реагируют на изменение активности ионов серебра в растворе в соответствии с уравнением Нернста

$$E = E' + \frac{R \cdot T}{F} \ln a_{Ag^+}. \quad (33)$$

Учитывая очень низкое произведение растворимости сульфида серебра

$$K_{L(Ag_2S)} = 6 \cdot 10^{-50},$$

для него следует ожидать большого концентрационного диапазона работы. На практике этот диапазон лежит в интервале $1 \text{ M} - 10^{-7} \text{ M}$ раствора серебра. Это объясняется адсорбционной способностью ионов серебра. Предел обнаружения серебра этим электродом связан не с растворимостью, а ограничен нестабильностью растворов серебра при концентрации ниже 10^{-7} M . В данном случае возникает проблема, аналогичная проблеме измерения рН незабуференных растворов. Внесенные следы примесей могут сильно изменить активность измеряемых ионов в таких разбавленных растворах. Если требуется получить стабильные растворы при концентрациях ниже 10^{-7} M , то необходимо использовать буферные системы, так же как и при измерении рН. Буферные системы должны удерживать равновесную активность ионов серебра в заданном интервале. Хорошими буферными системами для ионов серебра являются его труднорастворимые соединения. При добавлении таких соединений в анализируемый раствор в виде осадка (насыщенного раствора) активность ионов серебра регулируется в измеряемом растворе в зависимости от растворимости данного соединения. Для этих систем необратимые явления адсорбции скомпенсированы. Как показали исследования, в таких растворах электроды реагируют на активность ионов серебра примерно до концентрации 10^{-20} M строго по уравнению Нернста (рис. 3.7)! Таким образом, в этом случае активность серебра соответствует всего только двум или трем ионам в 1 мл измеряемого раствора!

Согласно равновесию



активный материал электрода представляет собой буфер для ионов

серебра. Концентрация ионов серебра, согласно закону действующих масс, зависит от активности сульфид-ионов. Из этого следует, что электроды реагируют также на свободные сульфид-ионы. Как уже было

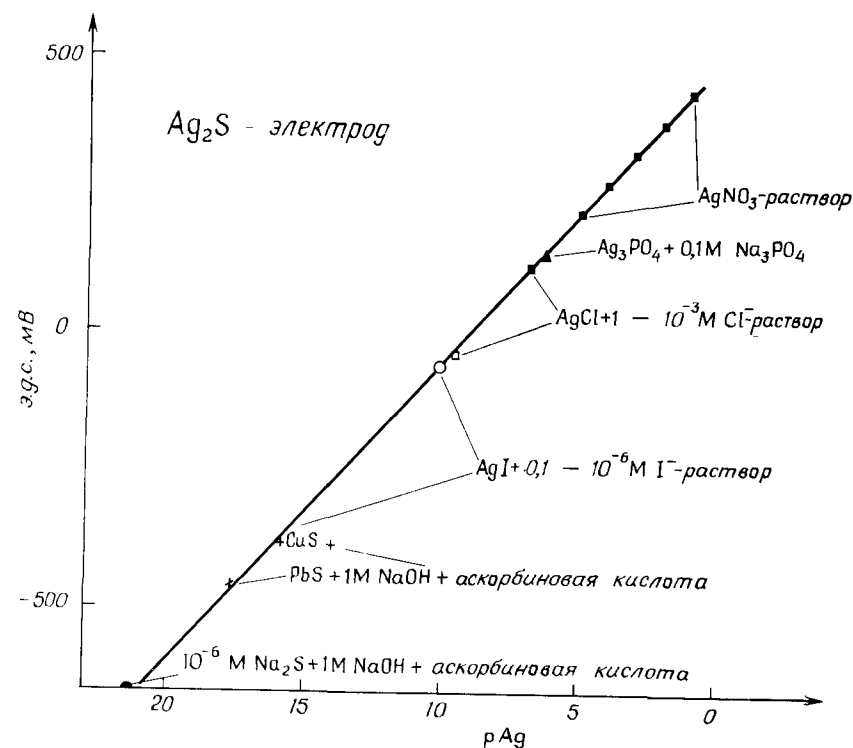


Рис. 3.7. Калибровочная кривая для Ag-селективного твердофазного мембранного Ag_2S -электрода.

показано для электродов второго рода, зависимость потенциала от активности анионов можно описать уравнением

$$E = E' - \frac{R \cdot T}{2F} \ln a_{S^{2-}}. \quad (34)$$

Если для получения буферного раствора по отношению к ионам серебра используют соответствующий галогенид серебра, то диапазон концентраций ионов серебра вследствие его большой растворимости выше, чем в случае сульфида, и определяет электродный потенциал, значение которого, согласно уравнению (33), положительнее (рис. 3.7).

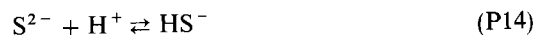
В соответствии с равновесием



активность соответствующего галогенида или псевдогалогенида (SCN^-) влияет на активность свободных ионов серебра и на электродный потенциал (на основе закона действующих масс):

$$E = E' - \frac{R \cdot T}{F} \ln a_{\text{Hal}^-}. \quad (35)$$

Системы такого типа реагируют на галогенид. Фирмы – изготовители электродов поставляют соответствующие соединения серебра вместе с сульфидсеребряной матрицей в тонкоизмельченной форме, а также электроды со смешанными прессованными таблетками $\text{AgHal} - \text{Ag}_2\text{S}$ в качестве галогенидных электродов с твердыми мембранами. Учитывая принцип действия таких электродов, можно понять, почему их использованию мешают все анионы, которые дают с серебром менее растворимые соединения, чем определяемый ион. Число мешающих ионов понижается в ряду: хлорид, бромид, иодид, сульфид, так как в этой последовательности понижается число анионов, дающих менее растворимые соединения серебра. На работу сульфидного электрода влияют только ионы Hg^{2+} , которые дают с сульфид-ионами очень труднорастворимое соединение, осаждающееся на поверхности электрода. При определении сульфид-ионов требуются особые меры предосторожности, так как эти ионы склонны к образованию ассоциатов с ионами водорода:



что приводит к снижению активности свободных сульфид-ионов. Кроме того, следы сульфид-ионов легко окисляются кислородом воздуха, растворенного в анализируемом растворе.

До настоящего времени эффективную активность ионов серебра в анализируемом растворе устанавливали добавлением соответствующего галогенида *серебра*. Так как основной материал электрода реагирует также на сульфид-ионы, то для достижения стабильного потенциала электрода можно использовать сульфидный буфер. Для этого применимы буферные системы с CuS , CdS и PbS , которые в соответствии с их значением K_L дают по сравнению с Ag_2S более высокую и стабильную концентрацию ионов S^{2-} . Число сульфид-ионов контролируется, согласно закону действующих масс, соответствующей активностью ионов металла. Это значит, что изменение активности ионов Cu^{2+} , Cd^{2+} или Pb^{2+} связано с двумя равновесными реакциями



при

$$K_{L(\text{MS})} = a_{\text{M}^{2+}} \cdot a_{\text{S}^{2-}}, \quad (36)$$

$$K_{L(\text{Ag}_2\text{S})} = a_{\text{Ag}^+}^2 \cdot a_{\text{S}^{2-}}, \quad (37)$$

$$a_{\text{Ag}^+} = \sqrt{\frac{K_{L(\text{Ag}_2\text{S})} \cdot a_{\text{M}^{2+}}}{K_{L(\text{MS})}}} \quad (38)$$

и активностью ионов Ag^+ , а следовательно, с электродным потенциалом. Таблетки, которые наряду с Ag_2S содержат также и CuS , PbS и CdS , работают соответственно как Cu -, Cd -, Pb -электроды (электроды третьего рода). Потенциал таких электродов можно описать уравнением, полученным совместным решением уравнений (38) и (33), и суммированием констант E' :

$$E = E' + \frac{R \cdot T}{2F} \ln a_{\text{M}^{2+}}. \quad (39)$$

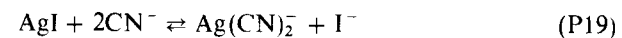
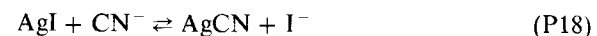
В этом случае определению мешают ионы, которые с сульфид-ионами образуют еще более труднорастворимые осадки, чем определяемые ионы металла. Это прежде всего серебро и ртуть.

Более сложный характер носит совместное влияние ионов Cu^{2+} и Cl^- , присутствующих в больших концентрациях. В этом случае в растворе между электродным материалом и ионами Cu^{2+} и Cl^- устанавливается равновесие



которое, как следует из закона действующих масс, существенно сдвинуто вправо. На поверхности электрода образуется слой AgCl , который реагирует на ионы хлора вместо ионов меди. Это связано с буферным действием ионов серебра, образующихся за счет растворения AgCl (за счет более высокой концентрации ионов Ag^+ по сравнению с $\text{Ag}_2\text{S} - \text{CuS}$).

Другой тип мешающего влияния связан с *комплексобразованием* ионов серебра, приводящим к растворению материала мембраны. Этот случай может наблюдаться при использовании мембран $\text{AgI} - \text{Ag}_2\text{S}$ (иодидный электрод), при определении цианид-ионов в пределах концентрации $0,1 - 10^{-8}$ М. В этом случае возможны следующие реакции на электродах:



Константа равновесия второй реакции примерно в 10^4 раз больше, поэтому на поверхности электрода концентрация CN^- -ионов крайне

мала. Образующийся $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ -ион переходит в раствор, так же как и иодид-ион. Освобождающийся иодид-ион определяет электродный потенциал. Так как фаза электрода мало растворяется, оставшаяся часть ее дает отклик на Ag^+ -ионы, концентрация которых зависит от концентрации иодид-иона. На каждый освобождающийся иодид-ион приходится два цианид-иона, поэтому для этой реакции можно записать уравнение Нернста в виде

$$E = E' - \frac{2R \cdot T}{F} \ln a_{\text{CN}^-}. \quad (40)$$

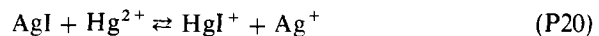
Вместо изменения потенциала на 59,16 мВ (25°C), наблюдаемого обычно для однозарядных ионов при десятикратном изменении активности, при преобладающем протекании реакции (P19) тангенс углового коэффициента э. д. с. (крутизна электродной функции) равен удвоенному значению. Необходимо при этом отметить, что в данном случае речь идет об упрощенной модели. В действительности в устойчивом состоянии частицы, участвующие в реакции, связаны между собой законами диффузии, которые приводят к следующему выражению для электродного потенциала [89]:

$$E = E' - \frac{R \cdot T}{F} \ln \left(\frac{D_{\text{CN}^-}}{D_{\text{I}^-}} a_{\text{CN}^-} + a_{\text{I}^-} \right). \quad (41)$$

Для цианидных электродов тангенс углового коэффициента э. д. с. составляет 58–118 мВ на порядок.

Вследствие возможного растворения мембраны электрода (P19) его не следует слишком долго держать в растворах с концентрацией цианид-ионов более 10^{-3} М. Очевидно, как и в случае сульфид-иона, при определении цианид-ионов большую роль играет значение рН. В кислых растворах образуется цианистый водород, который улетучивается. Поэтому начальное содержание цианид-иона в пробе искажается и, кроме того, опасно для аналитика.

Мешающее влияние вещества на работу электродов можно иногда использовать для определения этих веществ. Иодидный электрод ($\text{AgI} - \text{Ag}_2\text{S}$) дает отклик в диапазоне концентраций $10^{-4} - 10^{-8}$ М в соответствии с уравнением



на ионы ртути. В данном случае тангенс углового коэффициента э. д. с. в уравнении Нернста имеет иное значение, чем можно ожидать для двухзарядных ионов. Так как при протекании реакции освобождается только 1 моль Ag^+ -ионов, который фиксируется Ag_2S -электродом, то тангенс углового коэффициента э. д. с. составляет 59,16 мВ (25°C) при изменении активности Hg^{2+} -ионов на порядок [90]. Для практических измерений важно знать, что воспроизводимые значения можно получить только после соответствующей обработки поверхности электрода между измерениями (шлифование и полировка).

Было проведено много исследований по разработке таких важных анионселективных электродов на основе осадочных мембран, как сульфат- и фосфатселективные электроды. К сожалению, до настоящего времени успеха в решении этой проблемы нет. Несмотря на то что созданы электроды с твердыми мембранами (обратимые к сульфат-ионам) на основе прессованных таблеток состава 31,7% Ag_2S , 31,7% PbS , 31,7% PbSO_4 и 5% Cu_2S [91], но селективность их по отношению к I^- , HPO_4^{2-} , SO_3^{2-} — невелика.

Прессованные таблетки состава 40 мол.% HgS и 60 мол.% Hg_2Cl_2 (время прессования 4 ч при 150°C, внутренний вывод — ртуть) должны в соответствии с уравнением Нернста давать отклик на хлорид-ионы в диапазоне концентраций 0,1 М — $5 \cdot 10^{-7}$ М. При этом сопротивление мембраны составляет < 100 Ом при толщине мембран в несколько миллиметров. Соответственно бромид- и иодид-ионы с $K_{\text{Cl-Br,I}} \sim 3$ показывают существенно большую селективность, чем у описанных выше прессованных таблеток из Ag_2S и AgCl .

Вместо применения прессованных смешанных таблеток с соответствующими соединениями серебра можно эти соединения суспендировать в анализируемом растворе, чтобы достигнуть соответствующего селективного соотношения (рис. 3.7). В качестве измеряющего электрода в этом случае достаточно одного электрода на основе твердой мембраны из Ag_2S . Правда, нужно наблюдать за отсутствием кислорода и оптимальным значением рН для равновесных реакций, протекающих с участием сульфид-ионов. Время установления потенциала при этом может быть значительным.

В заключение вследствие большого значения фторидного электрода из-за его высокой селективности остановимся несколько подробнее на его свойствах.

Если фторидселективный электрод с соответствующим электродом сравнения составляет измерительную цепь, которая погружена в раствор, содержащий фторид-ионы, то э. д. с. цепи зависит от активности этих ионов в растворе в диапазоне концентрации $1 - 10^{-6}$ М согласно уравнению Нернста

$$E = E' - \frac{R \cdot T}{F} \ln a_{\text{F}^-} \quad (42)$$

или при 25°C

$$E = E' - 0,059 \cdot \log a_{\text{F}^-} [\text{В}]. \quad (43)$$

Селективность активной фазы (монокристалл LaF_3) настолько велика, что даже 1000-кратный избыток галогенид-ионов, NO_3^- , PO_4^{3-} , HCO_3^- и т. д., не оказывает влияния; катионы также не мешают при измерении. Э. д. с. цепи меняется при добавлении к измеряемому раствору постороннего электролита, т. к. это приводит к соответствующему изменению коэффициента активности. Высокая селективность обеспечила

этому электроду широкое применение; он позволяет определять косвенно ряд катионов (Al^{3+} , Fe^{3+} , Ce^{4+} , Li^+ , Th^{4+} и т. д.), образующих прочные фторидные комплексы. Сопротивление электрода в зависимости от толщины монокристалла составляет примерно 0,15–5 МОм.

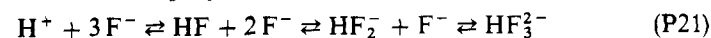
При измерении следов фторид-ионов следует учитывать эффект, связанный с перемешиванием раствора (1–10 мВ), который частично можно объяснить диффузионным распределением заряда фторид-ионов на поверхности измерительного электрода, а частично также соответствующим изменением диффузионного потенциала в местах контакта: электролит электрода сравнения анализируемый раствор. Эту чувствительность, связанную с перемешиванием, можно уменьшить добавлением в раствор индифферентного электролита (например, 5 М NaNO_3) [93]. Из-за длительности определений не рекомендуется проводить измерения без перемешивания анализируемого раствора. При точной работе в нижней области концентраций ($< 10^{-4}$ М) всегда необходимо соблюдать одинаковые гидродинамические условия (одинаковые скорости перемешивания, типы мешалок, измерительных сосудов, объемов анализируемых растворов, глубина и угол погружения электродов).

Диапазон определения фторидного электрода связан с растворимостью монокристалла в анализируемом растворе. Когда электрод находится в растворе, не содержащем фторид-ионов, то уже при внесении его в раствор из электродного материала вымывается такое количество фтора и лантана, которое соответствует растворимости LaF_3 . При этом в растворе устанавливается небольшая и постоянная активность фторида, которая фиксируется электродом и определяет нижний предел рабочего диапазона электрода*. В нейтральных растворах диапазон определения составляет $1-10^{-6}$ М [93]. При работе вблизи предела обнаружения нужно учитывать, что время отклика может быть равно нескольким минутам. При этом время, необходимое для достижения стабильного электродного потенциала, больше в случае проведения измерений от концентрированных растворов к разбавленным, чем наоборот. Большой избыток ионов (цитрат⁻, PO_4^{3-} , HCO_3^- и т. д.), которые могут связывать ионы лантана, снижает скорость отклика**. Показания фторселективного электрода очень стабильны и можно принимать в расчет стабильность примерно ± 2 мВ в неделю [97]. При использовании цепи без переноса с электродами этого типа можно получить стандартное отклонение приблизительно 0,1 мВ. Это обстоятельство, а также незначительное влияние других ионов при измерении позволяют использовать этот электрод в цепях без переноса, в которых они действуют как обратимые электроды сравнения. У фторидселектив-

* Предел обнаружения может определяться необратимой сорбцией ионов фторида на поверхности электрода [94, 95].

** Зависимость потенциал – время при использовании измерительной цепи с фторидселективным электродом лежит в диапазоне миллисекунды – секунды и описывается следующим уравнением: $t/E = a + bt$ [96].

ных монокристаллических мембранных электродов наблюдается два вида влияния. Одно из них – установление равновесия в растворе между связанными и свободными ионами. Известно, что ионы водорода с фторид-ионами образуют



(недиссоциирующие соединения, на которые электрод не дает отклика).

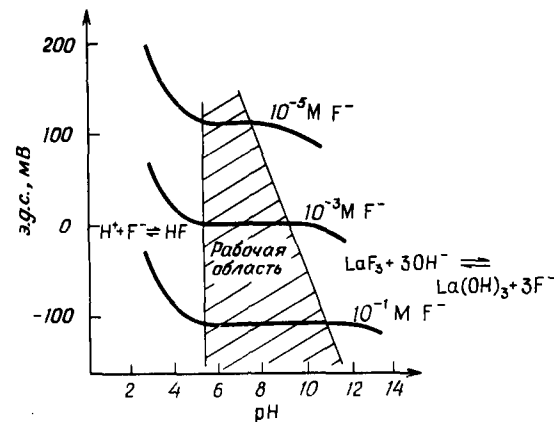
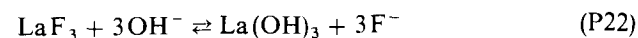


Рис. 3.8. Зависимость э.д.с. элемента, составленного из F-селективного монокристаллического мембранного электрода и электрода сравнения, от pH.

Поэтому активность свободных фторид-ионов с уменьшением pH понижается. Как следует из рис. 3.8, электродный потенциал в этом случае возрастает и становится более положительным. Однако при слишком высоком значении pH возникает влияние, связанное с образованием на поверхности электрода слоя La(OH)_3 , растворимость которого соизмерима с растворимостью монокристалла LaF_3 [58]. В результате реакции



освобождается определенное количество фторид-ионов. При измерении растворов с незначительным содержанием фторид-ионов это приводит к тому, что потенциал электрода становится более отрицательным при увеличении pH [4]. Это также следует из рис. 3.8.

Неясным остается тот факт, почему фторидный электрод реагирует также на отдельные фторидные комплексы, такие, как SiF_6^{2-} [98] или PO_3F^{2-} [99], содержащие полностью или частично свободный фторид-ион.

Электрохимические свойства всех гомогенных твердых мембранных электродов в значительной степени близки. В качестве выводов для

таких электродов нельзя применять контакты «твердое – твердое», которые легко поляризуются. Эти электроды допускают значительно большие токи в измерительном контуре без изменения нернстовской зависимости (после исправления iR – падение напряжения).

Все гомогенные электроды на основе твердых мембран можно применять в неводных средах. При этом растворитель не должен взаимодействовать с мембраной электрода. Для этих сред можно составить большое число цепей без переноса, которые имеют важное практическое значение. Следует упомянуть области органического электроанализа и синтеза, которые благодаря имеющимся в распоряжении потенциостатам приобретают большое значение. При полярографических исследованиях в неводных средах некоторые ионселективные электроды могут служить электродами сравнения.

При осадительном титровании небольшого количества вещества предпочитают неводные или частично водные системы для уменьшения растворимости соответствующего осадка. При этом получают более низкий предел обнаружения и лучшую оценку кривой титрования. С описанными электродами (с электрическим сопротивлением менее 1 МОм) можно получить хорошие результаты и с охлажденными растворами, что снижает произведение растворимости осадка на 2–3 порядка и уменьшает предел обнаружения.

3.2.2.5. Практическое применение

Как правило, гомогенные твердые мембранные электроды нет необходимости готовить к работе. Их хранят в сухом состоянии и сразу же используют для измерения. Их следует очищать шлифованием или полировкой только в том случае, если электрод был погружен в раствор, содержащий ионы, образующие с определяемым ионом более труднорастворимое соединение, чем с материалом электрода (так называемое «отравление» электрода).

Время отклика электрода возрастает, если на поверхности измерительной мембраны появляются царапины и отложения. Царапины тщательно удаляют тонкой влажной наждачной бумагой, которая поставляется фирмой – изготовителем электродов. После этого поверхность мембраны полируют влажным хлопчатобумажным сукном с алмазной пастой или Al_2O_3 ($< 0,1$ мкм).

Для предотвращения отложений на кончик электрода перед первым употреблением ватным тампоном наносят силиконовое масло. Это масло поставляется фирмой вместе с электродом. При работе с ионселективными электродами необходимо соблюдать чрезвычайную осторожность, чтобы не повредить рабочую поверхность электрода, а у электродов с вклеенной мембраной не повредить место крепления мембраны!

Время жизни твердых мембранных электродов определяется их износом. Если поверхность мембраны в процессе работы мало изнашивается, электроды можно использовать в течение нескольких лет. Для электродов с внутренним раствором количество раствора должно

быть достаточным для беспрепятственного отвода потенциала. Если в корпусе электрода между поверхностью мембраны и отводящим полужоном образуются невидимые снаружи пузырьки воздуха, то это может снизить воспроизводимость значений и даже привести к прерыванию тока измерительного контура, о чем свидетельствует нестабильность стрелки измерительного прибора. Пузырьки воздуха убирают резким встряхиванием электрода в вертикальном положении (мембрана внизу). Если это не помогает, что возможно прежде всего при небольшом диаметре корпуса электрода, то необходимо энергично встряхнуть электрод, держа его вертикально мембраной вниз, как медицинский термометр. Если в процессе измерения необходимо работать с перевернутым электродом, т. е. с измерительной мембраной вверх (об этом будет сказано позднее при описании соответствующих микроизмерений), то нужно особо обращать внимание на то, чтобы не прерывалось соединение электролита между внутренней поверхностью мембраны и внутренним отводящим электродом. В этом случае к внутреннему раствору добавляют агар-агар и внутреннее пространство электрода заполняют гелем полностью.

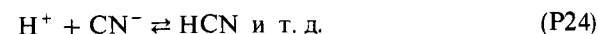
В качестве внутреннего раствора (если фирма не рекомендует другие) для всех электродов на основе твердых материалов с мембранами из Ag_2S применяют 10^{-2} М раствор $AgNO_3$; для электродов на основе ионпроводящих медных мембран из Cu_2S или Cu_2Se – 10^{-2} М раствор $CuCl_2$; для фторидного электрода – смесь 0,1 М NaF и 1 М $NaCl$.

3.2.2.6. Подготовка пробы

В табл. 3.2 и на рис. 3.7 показано, какие ионы и в какой концентрации оказывают влияние на работу гомогенных твердых мембранных электродов. При подготовке пробы особо следует обращать внимание на интервал рН. Хотя ионы водорода непосредственно не участвуют в электродной реакции, они могут с некоторыми определяемыми ионами образовать слабо диссоциирующие соединения, такие, как HF , H_2S , HCN , $HSCN$. В кислых растворах, естественно, также можно измерять активность свободных анионов при помощи электродов. Однако, исходя из равновесия



или



можно заключить, что содержание определяемого аниона очень мало и не равно в этом случае общему содержанию. Так как образующиеся водородсодержащие соединения представляют собой газы, то они легко улетучиваются из растворов и поэтому первоначальное содержание анионов в пробе не соответствует определяемому. При слишком высоком значении рН могут выпадать соответствующие гидроксиды металлов,

Гомогенные твердые мембранные электроды

Тип электрода	Активная фаза	Потенциалоопределяющие ионы	Область измерения, М	Коэффициенты селективности ^а , КМ-С	Рекомендуемая область рН	Температурная область, С	Электрическое сопротивление при 25 С, МОм	Рекомендуемый электрод сравнения	Фирма-изготовитель
pAg	Ag ₂ S-прессованная таблетка	Ag ⁺ , S ²⁻	1-10 ⁻⁷ < 10 ⁻²³ , забуференный раствор	Следы Hg ²⁺ мешают, длительный контакт с Hg ²⁺ -содержащими растворами требует обработки поверхности Cu ²⁺ ~ 10 ⁻⁶ , Pb ²⁺ ~ 10 ⁻¹⁰	2-9	-5 до 100	< 1	Ag/AgCl с двойным солевым мостиком 1 M KNO ₃	Beckmann Orion Elektrofact Philips Coleman Polymetron Corning Radiometer Foxboro Schott & Gen. Metrohm Tacussel
pAg	Ag ₂ S-монокристалл	Ag ⁺ , S ²⁻	1-10 ⁻²³	Cu ²⁺ ~ 10 ⁻⁵ ; Pb ²⁺ ~ 10 ⁻⁶ ; H ⁺ ~ 10 ⁻⁷ ; Hg ²⁺ мешает	2-9	-	-	См. выше	Crytur
pCu	CuS/Ag ₂ S	Ag ⁺ , S ²⁻ , Hg ²⁺ , Cu ²⁺	1-10 ⁻⁸ < 10 ⁻¹⁷ , забуференный р-р	Ag ⁺ , Hg ²⁺ должны отсутствовать; Fe ³⁺ ~ 10; Cu ⁺ ~ 1;	0-14	0-100	См. выше	См. выше	Beckmann Metrohm Elektrofact Orion Coleman Tacussel Corning Philips
	Cu ₂ S	Cu ²⁺		Cl ⁻ , Br ⁻ при больших концентрациях	3-14	0-70			Polymetron
	CuSe-монокристалл	Cu ⁺ , Cu ²⁺	1-10 ⁻⁶ < 10 ⁻¹⁷ , забуференный раствор	Pb ²⁺ ~ 10 ⁻⁴ ; Cd ²⁺ ~ 10 ⁻⁵ ; Cu ⁺ ~ 10 ¹¹ ; Ag ⁺ ~ 10 ⁶ ; Hg ²⁺ ~ 10 ⁴	0-14	-5-60	< 0,01	См. выше	Radiometer
pCd	CdS/Ag ₂ S	Ag ⁺ , S ²⁻ , Cu ²⁺ , Cd ²⁺	0,1-10 ⁻⁷ < 10 ⁻¹⁰ , забуференный раствор	Ag ⁺ , Hg ²⁺ , Cu ²⁺ должны отсутствовать; Fe ²⁺ ~ 200; Ti ⁺ ~ 120; Pb ²⁺ ~ 6; Mn ²⁺ ~ 3	1-14	0-100	См. выше	См. выше	Electrofact Orion Metrohm Philips
pPb	PbS/Ag ₂ S	Ag ⁺ , S ²⁻ , Cu ²⁺ , Pb ²⁺	0,1-10 ⁻⁷ < 10 ⁻¹⁰ , забуференный раствор	Ag ⁺ , Hg ²⁺ , Cu ²⁺ должны отсутствовать; Fe ³⁺ ~ 1. Cd ²⁺ ~ 1	2-14	0-100	См. выше	См. выше	Corning Metrohm Electrofact Orion
pS	Ag ₂ S прессованная таблетка	Ag ⁺ , S ²⁻	1-10 ⁻⁶ < 10 ⁻²³ , забуференный раствор	Следы Hg ²⁺ мешают, длительный контакт с Hg ²⁺ -содержащими растворами требует обработки поверхности	13-14	-5-100	< 1	Ag/AgCl с двойным солевым мостиком 1 M KNO ₃	Beckman Orion Elektrofact Philips Coleman Polymetron Corning Radiometer Foxboro Schott & Gen. Metrohm Tacussel

Тип электрода	Активная фаза	Потенциалоопределяющие ионы	Область измерения, М	Коэффициенты селективности ^а , КМ-С	Рекомендуемая область рН	Температурная область, С	Электрическое сопротивление при 25 С, МОм	Рекомендуемый электрод сравнения	Фирма-изготовитель
pF	Ag ₂ S-монокристалл	Ag ⁺ , S ²⁻	См. выше	См. выше; Cu ²⁺ ~ 10 ⁻⁵ ; Pb ²⁺ ~ 10 ⁻⁶ ;	См. выше			См. выше	Crytur
	LaF ₃ -монокристалл	F ⁻	1 до 10 ⁻⁶	ОН ⁻ ~ 0,1; другие галогениды, NO ₃ ⁻ , HCO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ ~ < 10 ⁻³	4-8	-5-100	~ 0,2-5	Обычные электроды сравнения	Beckman Coleman Corning Crytur Metrohm Orion Philips Foxboro Polymetron Radiometer
pCl	AgCl/Ag ₂ S-прессованная таблетка	Ag ⁺ , Cl ⁻	1-10 ⁻⁵	Br ⁻ ~ 10 ² ; I ⁻ ~ 10 ⁶ ; ОН ⁻ ~ 10 ⁻² ; CN ⁻ ~ 10 ⁴ ; S ²⁻ должен отсутствовать	2-11	~ 0-80	10-30	Ag/AgCl с двойным солевым мостиком 1 М КNO ₃	Beckman Corning Electrofact Foxboro Metrohm Orion Polymetron
	AgCl-монокристалл	Ag ⁺ , Cl ⁻	1-10 ⁻⁵	Br ⁻ ~ 2; I ⁻ ~ 2; CN ⁻ ~ 8; ОН ⁻ ~ 10 ⁻² ; NH ₃ ~ 0,1	0-14	-5-60	< 25	См. выше	Radiometer
	AgCl	Ag ⁺ , Cl ⁻	1-10 ⁻⁵	Br ⁻ ~ 1; I ⁻ ~ 10 ² ; CN ⁻ ~ 400;	1-10	0-100	< 1	См. выше	Philips Schott & Tacussel Gen.
pBr	AgBr/Ag ₂ S-прессованная таблетка	Ag ⁺ , Br ⁻	1-5 · 10 ⁻⁶	S ₂ O ₃ ²⁻ ~ 60; ОН ⁻ ~ 10 ⁻² ; CO ₃ ²⁻ ~ 10 ⁻³ ; I ⁻ ~ 5 · 10 ³ ; CN ⁻ ~ 10 ² ; Cl ⁻ ~ 5 · 10 ⁻³ ; ОН ⁻ ~ 10 ⁻⁵ ; S ²⁻ должен отсутствовать	2-12	См. выше	См. выше	См. выше	Beckman Corning Electrofact Foxboro Metrohm Orion
	AgBr-монокристалл	Ag ⁺ , Br ⁻	1-10 ⁻⁶	I ⁻ ~ 2; CN ⁻ ~ 1; Cl ⁻ ~ 5 · 10 ⁻³ ; ОН ⁻ ~ 10 ⁻⁴ ; NH ₃ ~ 4 · 10 ⁻³	0-14	-5-60	< 25	См. выше	Radiometer
	AgBr	Ag ⁺ , Br ⁻	1-10 ⁻⁶	I ⁻ ~ 20; CN ⁻ ~ 25; Cl ⁻ ~ 6 · 10 ⁻³ ; ОН ⁻ ~ 10 ⁻³ ; S ₂ O ₃ ²⁻ ~ 1 · 5; CO ₃ ²⁻ ~ 2 · 10 ⁻³	1-11	0-50	< 1	См. выше	Philips Schott & Gen. Tacussel
pI	AgI/Ag ₂ S-прессованная таблетка	Ag ⁺ , S ²⁻ , I ⁻	1-5 · 10 ⁻⁸	S ²⁻ ~ 30; S ₂ O ₃ ²⁻ ~ 3 · 10 ² ; CN ⁻ ~ 10 ⁻² ; Br ⁻ ~ 10 ⁻⁴ ; Cl ⁻ ~ 10 ⁻⁶ ; SCN ⁻ ~ 10 ⁻⁴ ; ОН ⁻ ~ 10 ⁻⁷ ; NH ₃ ~ 5 · 10 ⁻⁵	0-14	0-80	< 0,5	См. выше	Beckman Electrofact Corning Foxboro Metrohm Orion Radiometer

Тип электрода	Активная фаза	Потенциалоопределяющие ионы	Область измерения, М	Коэффициенты селективности ^а , K_{M-S}	Рекомендуемая область рН	Температурная область, °С	Электрическое сопротивление при 25 С, МОм	Рекомендуемый электрод сравнения	Фирма-изготовитель
	AgI	Ag ⁺ , I ⁻		CN ⁻ ~ 0,34; CrO ₄ ²⁻ ~ 4·10 ⁻³ ; S ₂ O ₃ ²⁻ ~ 7·10 ⁻⁴ ; CO ₃ ²⁻ ~ 10 ⁻⁴ ; Br ⁻ ~ 6·10 ⁻⁵ ; Cl ⁻ ~ 6·10 ⁻⁶ ; S ²⁻ должен отсутствовать	1–12	0–50	< 0,5	См. выше	Crytur Philips Schott & Gen. Tacussel
pSCN	AgSCN/ Ag ₂ S-прессованная таблетка	Ag ⁺ , SCN ⁻	1–5·10 ⁻⁶	I ⁻ ~ 10 ³ ; Br ⁻ ~ 10 ² ; CN ⁻ ~ 10 ² ; S ₂ O ₃ ²⁻ ~ 10 ² ; NH ₃ ~ 10; Cl ⁻ ~ 0,1; OH ⁻ ~ 10 ⁻² S ²⁻ должен отсутствовать;	2–12	0–95	< 100	См. выше	Metrohm Orion
pCN аналогично pI	AgI/Ag ₂ S-прессованная таблетка	Ag ⁺ , I ⁻ , CN ⁻		I ⁻ ~ 10 ² ; Br ⁻ ~ 10 ⁻⁴ ; Cl ⁻ ~ 10 ⁻⁶ ; OH ⁻ ~ 10 ⁻⁸ ;	11–13	0–80	< 30	См. выше	Beckman Electrofact Corning Foxboro Metrohm Orion Polymetron Radiometer

	AgI	Ag ⁺ , I ⁻ , CN ⁻		S ²⁻ должен отсутствовать I ⁻ ~ 3; CrO ₄ ²⁻ ~ 10 ⁻² ; S ₂ O ₃ ²⁻ ~ 10 ⁻³ ; CO ₃ ²⁻ ~ 10 ⁻⁴ ; Br ⁻ ~ 10 ⁻⁴ ; Cl ⁻ ~ 10 ⁻⁵	10–12	0–50	0,5	См. выше	Crytur Philips Schott & Gen.
--	-----	--	--	--	-------	------	-----	----------	------------------------------

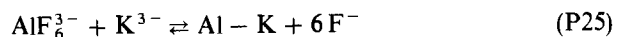
^а По данным фирмы – изготовителя.

главным образом при определении меди, кадмия и свинца, и показания, таким образом, уменьшаются. Необходимое значение рН связано прежде всего с химической природой соответствующего измеряемого иона.

Особую осторожность нужно соблюдать при измерении сульфид-ионов. При анализе очень разбавленных растворов сульфид-ионов нужно работать в 1 М растворе NaOH. При этом сульфид находится преимущественно в виде S^{2-} -ионов. В таких растворах очень велика опасность окисления сульфидов кислородом воздуха. Поэтому пробы раствора хранят только в течение короткого времени в герметичной посуде (без большого воздушного пространства над раствором). В процессе измерения не применяют перемешивания и не вводят инертный газ. При измерении сульфид-ионов электроды погружают в раствор на максимальную глубину и ожидают установление потенциала в течение длительного времени. Для определения следов сульфид-ионов рекомендуются к измерительному раствору добавлять небольшое количество аскорбиновой кислоты или формальдегида [80].

Как показано на рис. 3.8, оптимальный диапазон рН для измерения с фторидным электродом лежит в интервале 5–6. Этот диапазон легко можно установить при помощи ацетатного буферного раствора [80]. При этом значении рН анализируемого раствора можно определить активность свободного фторид-иона в диапазоне концентрации $1-10^{-6}$ М.

Если определяют общее содержание фтора в пробе или же часть фтора, связанного в комплексы с такими катионами, как Al^{3+} , Fe^{3+} и т. д., то к раствору необходимо добавить комплексообразующий реагент К, который в свою очередь образует еще более прочные комплексы с катионами металлов по реакции вытеснения, например



и освобождает фтор, который можно измерить электродом. Подходящими комплексообразующими реагентами являются цитрат, ЭДТА, этиленгликоль-бис-(аминоэтиловый эфир)-N,N,N',N'-тетрауксусная кислота и 1,2-диаминоциклогексан-N,N,N',N'-тетрауксусная кислота. Если прямой потенциометрией с электродом нужно определить общее содержание фтора в растворе, то целесообразно перед измерением к анализируемому раствору (в целях экономии рабочего времени) добавить только один раствор, который содержит компоненты буферного раствора – вещества для поддержания постоянной ионной силы (NaCl, KNO_3 и др.), а также комплексообразующие реагенты. Такие кондиционирующие растворы поставляет фирма – изготовитель электродов.

Раствор, который предлагает фирма «Orion», можно приготовить по прописи фирмы следующим образом [100]:

в химический стакан на 1 л помещают 500 мл дистиллированной воды и добавляют 57 мл ледяной уксусной кислоты, 58 г NaCl и 4 г динатриевой соли 1,2-диаминоциклогексан-N, N, N', N'-тетрауксусной кислоты. Динатриевую соль получают растворением 36 г кислоты (Titriplex IV, Merck, Idranal IV,

de Naen) в 200 мл 1 М раствора NaOH; 18 мл этого раствора содержит приблизительно 4 г соли; рН раствора устанавливают NaOH или HCl в интервале 5–5,5. Затем раствор доводят дистиллированной водой до 1 л. Разумеется, все используемые реагенты не должны содержать фтора.

Таким кондиционирующим раствором очень просто подготовить пробу. Пробу разбавляют от 1:1 до 1:10 этим раствором, и она готова для анализа. Влияние мешающих ионов не наблюдается, иногда только при высокой концентрации комплексообразующих катионов (например, при анализе полевого шпата); это в равной мере относится к крайне высокой концентрации ионов H^{+} и OH^{-} . В этом случае нужно использовать больше комплексообразующего реагента и точно устанавливать рН сильными кислотами или основаниями. При работе вблизи предела обнаружения при применении комплексообразующих реагентов сталкиваются с трудностями, связанными с тем, что эти реагенты равным образом реагируют с ионами лантана монокристалла LaF_3 , освобождая ионы фтора по реакции (Р 22). Это может происходить при большом избытке комплексообразующих реагентов вблизи предела обнаружения. Все это приводит к замедлению скорости отклика электрода. В случае определения чрезвычайно малых содержаний фтора нужно применять возможно меньшее количество комплексообразующих реагентов.

Обычно при исследовании следовых количеств полагают, что концентрация самых разбавленных растворов остается постоянной в течение очень короткого времени из-за необратимых явлений адсорбции на стенках сосудов. Разбавленные растворы серебра и фтора уже при концентрации меньше 10^{-5} М в стеклянном сосуде настолько нестабильны, что остаются устойчивыми всего несколько часов, после чего их концентрация понижается. В этом случае рекомендуется применять посуду из синтетических материалов и «кондиционировать» ее анализируемым раствором примерно за 10 мин до анализа и только затем заполнять новой порцией раствора и проводить анализ. Если измерения проводят начиная с концентрированных растворов, переходя к очень разбавленным, то адсорбция на электродно-активной мембране может привести к дрейфу показаний и ошибкам. В этом случае поверхность мембраны следует полировать иногда (например, при измерении ионов Hg^{2+} с иодидным электродом) даже в промежутке между измерениями!

В качестве электрода сравнения рекомендуется во всех случаях применять электроды с двойным солевым мостиком, так как многие определяемые ионы образуют труднорастворимые соединения (например, Ag_2S , HgS , $CuCl$ и т. д.) с ионами, обычно находящимися в электроде сравнения (K^{+} , Cl^{-} , Ag^{+} или Tl^{+} или Hg_2^{2+}). Труднорастворимые соединения могут образоваться в порах диафрагмы, что приведет к появлению нестабильного диффузионного потенциала, а в некоторых случаях – к полному выходу из строя электрода сравнения (см. разд. 2.3.3). При работе с сильно щелочными растворами целесообразно устанавливать значение рН в электролите солевого мостика,

равное рН анализируемого раствора, чтобы диффузионный потенциал был небольшим [см. уравнение (27)]. Это в равной мере относится к сильно кислым анализируемым растворам.

3.2.3. Гетерогенные твердые мембранные электроды для определения ионов Ag^+ , Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , SCN^- , S^{2-}

3.2.3.1. Конструкция электродов

Еще в период разработки гомогенных осадочных мембранных электродов делали попытки отделить функциональный наружный слой электрода второго рода от носителя, чтобы уменьшить влияние окислителей и восстановителей. Но так же как не все осадки можно без изменения переплавить или спрессовать в механически стабильные мембраны, то нужно было искать другие пути для получения механически прочных и электролитически плотных шайб из соответствующих соединений.

Гетерогенные осадочные мембранные электроды впервые упомянуты в работах Хабера [101] и Маршалла [102]. Эти исследователи пытались получить механически прочные мембраны распределением соответствующего поликристаллического или аморфного труднорастворимого соединения в парафине. Для повышения механической прочности Танделло с сотр. [103] в мембраны добавлял хлопковые нити. Так как активный материал представляет собой гетерогенное соединение, смешанное с инертным носителем, то в этом случае говорят о гетерогенных мембранных электродах. Некоторые электроды, изготовленные таким образом, обнаруживают специфическую чувствительность к ионам, входящим в состав труднорастворимого соединения. Однако в большинстве случаев селективность их невелика. Это объясняется частично присутствием хлопковых нитей, которые могут функционировать как солевой мостик между внутренним и внешним раствором. Для этих целей были испытаны другие носители, например ПВХ, полиэтилен и т. д., однако эти вещества непрочны и на мембранах часто образуются трещины и царапины.

Пунгор с сотр. [104–109] в качестве носителя предложил *силиконовую резину*. Силиконовая резина достаточно прочна и, несмотря на это, эластична. Она гидрофобна, и тонкий слой поверхности ее способен к набуханию. Пунгор разработал технологию изготовления мембран в промышленном масштабе. На основе его работ в настоящее время фирма «Radelkis» (Будапешт) производит гетерогенные осадочные электроды. Фирма «Amel» (Милан) также изготавливает гетерогенные электроды на основе твердых мембран [110]. В процессе изготовления соответствующий галогенид серебра распределяется в полимерной матрице (полиэтилене). Эти коммерческие гетерогенные твердые мембранные

электроды (табл. 3.3) устроены так же, как и соответствующие гомогенные электроды с внутренним раствором.

В настоящее время в качестве активной фазы были апробированы различные труднорастворимые материалы. Для отдельных материалов, перечисленных ниже, были исследованы ионселективные электродные функции: K_2SiF_6 , $\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ [111], галогениды серебра [105], Ag_2S [109], CaF_2 [112], оксалат кальция [113], стеарат кальция [114], BaSO_4 [41, 42, 115, 116], BaCrO_4 [116], тетрафенилборат калий [117], PbWO_4 [111], $\text{Mn}(\text{III})\text{PO}_4$ [105], $\text{Mn}(\text{II})\text{C}_2\text{O}_4$ [118], MnCO_3 , MnHPO_4 [42], оксихинолинат алюминия [105], диацетилдиоксимат никеля [42, 114, 118], $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ [42], $\text{Ni}(\text{II})\text{C}_2\text{O}_4$ [118], $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ [42, 118], LaF_3 , ThF_4 [112].

Очень часто результаты бывают отрицательными. Часто электроды дают отклик на все катионы и анионы одного заряда без изменения. Селективное поведение показывают все галогениды серебра и сульфид серебра по отношению к серебру, а также фторид кальция и фторид лантана по отношению к ионам фтора. Необходимо отметить, что гетерогенные мембранные шайбы только тогда являются ионселективными, когда они содержат небольшое количество инертного носителя. В новейших исследованиях [42], которые проводили с целью разработки электродных материалов для переходных металлов, авторы пришли к заключению, что кристаллическая форма, содержание кристаллизационной воды и природа противоиона не оказывают большого влияния на электрохимическое поведение электродов по отношению к определяемым ионам. Результаты исследования указывают на то, что только ионные соли, которые обладают хорошей проводимостью и большой плотностью тока обмена по отношению к ионам в растворе, дают желаемый эффект. Так же как и для стеклянных электродов, при рассмотрении поведения гетерогенных электродов можно исходить из того, что собственный потенциал на границе фаз набухший слой мембраны/раствор возникает на основе различных химических потенциалов. В качестве активной фазы можно применять также ионообменные мембраны [119, 120]. Однако в данном случае селективность невысока. Электроды на этой основе следует применять только в чистых растворах солей определяемого иона.

3.2.3.2. Изготовление мембран

В работе [42] описана следующая методика: электродно-активный материал смешивают с достаточным (50 вес.%) количеством силиконовой резины (например, марки «Clear Seal» – резина фирмы «General Electric», США, вулканизуемая при комнатной температуре) и пресуют между двумя гладкими пластинами в мембрану толщиной примерно 0,5 мм. После постепенного затвердевания на воздухе из полученной мембраны вырезается кусочек, который силиконовой резиной приклеивают к концу боросиликатной трубки. При этом необходимо

Гетерогенные электроды на основе твердых мембран

Тип электрода	Активная фаза	Потенциал-определяющие ионы	Область измерения, М	Коэффициент селективности ^а , КМ-С	Рекомендуемая область рН	Температурная область, С	Электрическое сопротивление при 25°С МОм	Рекомендуемый электрод сравнения	Фирма-изготовитель
pAg	Ag ₂ S	Ag ⁺ , S ²⁻	1-10 ⁻⁷ 1-10 ⁻¹⁷ , забуференный раствор	Hg ²⁺ мешает в следах	2-8	0-80	~ 1	Ag/AgCl с двойным солевым мостиком	Radelkis Amel
pCd	CdS	Ag ⁺ , Hg ²⁺ , Cd ²⁺	10 ⁻¹ - 10 ⁻⁶	Pb ²⁺ ~ 1; Zn ²⁺ ~ 10 ⁻³ ; Co ²⁺ ~ 10 ⁻³ ; Ni ²⁺ ~ 10 ⁻³	1-8	0-50	См. выше		Amel
pCu	CuS	Ag ⁺ , Hg ²⁺ , Cu ²⁺	1 - 10 ⁻⁶	Pb ²⁺ ~ 10 ⁻³ ; Cd ²⁺ ~ 10 ⁻³ ; Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Zn ²⁺ ~ 10 ⁻³	1-14	0-50	-		См. выше
pHg	AgI	Ag ⁺ , Hg ²⁺	10 ⁻⁴ - 10 ⁻⁶	Cl ⁻ , Br ⁻ ~ 10 ⁻²	1-6	0-50	-		См. выше
pPb	PbS	Ag ⁺ , Hg ²⁺ , Pb ²⁺	10 ⁻¹ - 10 ⁻⁶	Cd ²⁺ ~ 1; Fe ²⁺ ~ 10 ²	2-7	0-50	-		См. выше
pS	Ag ₂ S	См. выше	См. выше	См. выше	13-14	См. выше	См. выше		См. выше

pCl	AgCl	Ag ⁺ , S ²⁻ , I ⁻ , Br ⁻ , Cl ⁻	1-5·10 ⁻⁵	CN ⁻ ~ 400; I ⁻ ~ 86,5; S ₂ O ₃ ²⁻ ~ 60; Br ⁻ ~ 1,2; NO ₃ ⁻ ~ 1; OH ⁻ ~ 2·10 ⁻² ; SO ₄ ²⁻ ~ 10 ⁻²	2-12	См. выше	См. выше	1 М KNO ₃	Radelkis Amel
pBr	AgBr	Ag ⁺ , S ²⁻ , I ⁻ , Br ⁻	1-10 ⁻⁶	CN ⁻ ~ 25; I ⁻ ~ 20; S ₂ ²⁻ ~ 1,5; NO ₃ ⁻ ~ 1; Cl ⁻ ~ 6·10 ⁻³	2-12	См. выше	См. выше		См. выше
pI	AgI	Ag ⁺ , S ²⁻ , I ⁻ , CN ⁻	1-5·10 ⁻⁸	NO ₃ ⁻ ~ 1; SO ₄ ²⁻ ~ 1; CN ⁻ ~ 0,34;	3-12	См. выше	См. выше		См. выше
pCN	AgI	См. выше	10 ⁻² - 10 ⁻⁶	I ⁻ ~ 3; NO ₃ ⁻ ~ 3; SO ₄ ²⁻ ~ 3	11-13	См. выше	См. выше		См. выше
pSCN	AgSCN	Ag ⁺ , S ²⁻ , I ⁻ , Br ⁻	1-10 ⁻⁵	I ⁻ ~ 70; Br ⁻ ~ 1	2-12	См. выше	См. выше		См. выше

^а По данным фирмы -- изготовителя.

получить высокую плотность шва при склеивании, так как при прямом электrolитическом контакте внутреннего раствора с измеряемым ионная селективность исчезнет!

По другой методике 70 вес.% активной фазы (галогенид серебра) смешивают с 30 вес.% диметилполисилоксана (Silopren K 1000, «Farbenfabrik Bayer») и полимеризуют при комнатной температуре [121].

3.2.3.3. Свойства мембран

Электрические и электрохимические свойства гетерогенных твердых мембранных электродов, выпускаемых в настоящее время, во многих случаях по своим характеристикам соответствуют аналогичным гомогенным осадочным мембранным электродам. В обзорной табл. 3.3 приведены важнейшие характеристики таких электродов. В данном случае по тем же причинам, рассмотренным в предыдущем разделе, при помощи иодидного электрода можно определять цианид. В отличие от электродов с гомогенными прессованными мембранами у гетерогенных электродов с силиконовой резиной в качестве носителя образуется водный набухший слой (отчетливо прослеживается увеличение сопротивления мембран во время набухания). Это значит, что электроды с силиконовой резиной перед измерением необходимо кондиционировать. Сравнительно длительное время отклика у электродов этого типа по сравнению с гомогенными [122] связано с наличием набухшего слоя. Малисса и Елинек [123] установили, что бромидные электроды после отравления иодидами следует регенерировать примерно в течение 10 мин и только после этого можно использовать для определения концентрации бромид-ионов.

При работе в неводных средах необходимо соблюдать осторожность, чтобы растворитель не растворял носитель (силиконовая резина, полиэтилен) активной фазы.

3.2.3.4. Практическое применение

Коммерческие гетерогенные твердые мембранные электроды перед первым использованием необходимо примерно в течение 2 ч вымочить в $\sim 0,1$ М растворе определяемого иона. При изготовлении электродов в лабораторных условиях из материала, не являющегося ионным проводником, рекомендуется кондиционировать электроды в ~ 1 М измеряемом растворе при нагревании (90° С). Следует избегать высыхания электродов, так как в результате сжатия носителя в мембране появляются мелкие трещины. Такие гетерогенные мембранные электроды лучше всего обрабатывать так же, как и стеклянные электроды, а в промежутке между использованием хранить в $0,01 - 0,1$ М растворе определяемого иона.

При работе с суспензиями необходима осторожность, чтобы не повредить острыми частицами относительно мягкие мембраны. Отрав-

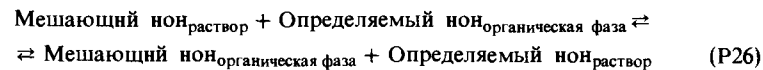
ленные электроды можно регенерировать длительным кондиционированием. Во всех других отношениях, а также при подготовке пробы они ведут себя так же, как и гомогенные электроды.

3.3. Жидкостные мембранные электроды для определения ионов K^+ , NH_4^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ca^{2+} , Me^{2+} , Cl^- , ClO_4^- , NO_3^- , BF_4^-

3.3.1. Ионообменники для катионов Ca^{2+} , Me^{2+} и анионов Cl^- , ClO_4^- , NO_3^- , BF_4^-

У всех рассмотренных выше типов электродов для энергетической стабилизации измеряемых ионов, переходящих из раствора в фазу электрода, служила стеклянная или кристаллическая матрица. Эти материалы (стекло, кристаллы, микрокристаллические осадки [3]) можно рассматривать как специфически работающие ионообменники с фиксированными противозарядами. Все попытки изготовить селективные электроды с другими твердыми ионообменниками на неорганической или органической основе оказались безуспешными. Солнер с сотр. [124, 125] нашли, например, что коллоид представляет собой подходящий, легко обрабатываемый электродный материал для однозарядных катионов. В качестве фиксированных противоионов в этом случае выступают карбоксильные группы. На дно пробирки наливают смесь коллодия с растворителем и высушивают при определенной влажности воздуха. Затем непосредственно на коллодиевых мембранах быстрым окислением в щелочных растворах синтезируют небольшое количество ($< 10^{-6}$ моль \cdot см $^{-2}$) карбоксильных групп. Если смешивают коллодий с протамином, то мембраны реагируют на однозарядные анионы. Но в обоих случаях мембраны неселективны.

При переходе к жидким органическим фазам с соответствующими ионообменными свойствами решается проблема различной подвижности ионов в электродном материале (ср. разд. 1.4). Если вначале ион проникает в жидкую органическую фазу электрода, то в мембране ион остается подвижным, более или менее прочно ассоциируя с противозарядами. В этом случае селективность достигается благодаря благоприятному положению равновесия соответствующей межфазной реакции:



Специфическим электродом станет только в том случае, если равновесие смещено влево. Мешающие ионы не должны переходить в органическую фазу электрода. Уже в 1906 г. Кремер [8] описал электроды, которые в качестве жидкой ионообменной фазы содержали насыщенные пикриновой кислотой фенол и нитробензол. Эти электроды давали отклик на однозарядные катионы, но селективность их была очень низка.

Сформулируем еще раз условия благоприятного ионселективного поведения мембраны на основе рассуждений, приведенных в разд. 1.3 и 1.4.

а) Для создания между фазами скачка химических потенциалов необходимо, чтобы одно и то же вещество находилось в двух достаточно различающихся фазах. Это требование можно выполнить, если в качестве жидкой органической фазы выбрать нерастворимую в воде жидкость. Для уменьшения потерь, связанных с испарением (что влечет за собой изменение электродных свойств), необходимо, чтобы давление паров органической фазы было как можно более низким. Этим требованиям удовлетворяют длинноцепочечные спирты, а также ароматические соединения.

б) Не смешивающиеся с водой органические растворители должны иметь определенный химический потенциал μ определяемых ионов, чтобы при погружении в анализируемый раствор и обмене соответствующими ионами сохранилось тождество электродных фаз (ионный буфер). Изменение тождества приводит к дрейфу значений. Чтобы определяемый ион уже при измерении переходил в больших количествах в органическую фазу, в ней должны присутствовать группы с соответствующими противозарядами (условие электронейтральности). Эти группы также обязаны удовлетворять некоторым требованиям: они должны образовывать с определяемым ионом в водных растворах труднорастворимые соединения. В случае значительной растворимости этих соединений при контакте органической фазы с водным анализируемым раствором они вымываются из органической фазы, и устанавливаются слишком высокая концентрация определяемых ионов в растворе, что приводит к сужению предела обнаружения. Наоборот, ассоциат определяемый ион – противоион должен быть достаточно растворим в органической фазе с низкой диэлектрической проницаемостью. Это достигается применением соединений с длинноцепочечными группами в противоионе. Чтобы получить специфический отклик только на определенный ион, в качестве носителей противозарядов подбирают органические соединения с достаточно гидрофобными группами и такими атомными группировками, которые быстро и селективно связывают соответствующий ион. При выборе специфичных атомных группировок полезен опыт аналитической химии.

В 1967 г. Росс [126] описал электрод на основе жидкого ионообменника, состоящего из кальциевой соли додецилфосфорной кислоты, растворенной в диоктилфенилфосфате. Этот электрод селективно реагирует на активность кальция в анализируемом растворе в диапазоне концентраций $0,1 - 10^{-4}$ М. Выбор фосфорных соединений связан с тем (что из аналитической практики хорошо известно), что фосфат- и полифосфат-ионы образуют устойчивые комплексы с ионами Ca^{2+} . Для предотвращения образования смешанного комплексного соединения ионов Ca^{2+} и H^+ и тем самым уменьшения влияния ионов водорода был выбран дизфир. Хотя в присутствии ионов Zn^{2+} , Fe^{2+} и Pb^{2+} электрод недостаточно селективен, однако в физиологических пробах эти ионы никогда не присутствуют в таких концентрациях, чтобы заметно мешать определению.

Если использовать это же соединение кальция, но растворить его в менее полярном растворителе по сравнению с диоктилфенилфосфо-

натом, например в деканоле, то электрод становится в равной степени специфичным по отношению ко всем двухзарядным ионам [127]. Такой ионообменник применяют в качестве активной фазы электродов для определения жесткости воды.

Росс и Франт [128] описали ионообменную фазу на основе замещенной тиогликолевой кислоты $\text{R} - \text{S} - \text{CH}_2 - \text{COO}^-$, селективно реагирующей на ионы Cu^{2+} и Pb^{2+} . В связи с появлением соответствующих твердых электродов для этих ионов разработка ионселективных электродов с жидким ионообменником была прекращена.

Если противозаряды имеют положительный заряд, то соответствующие мембраны проявляют анионселективное действие. Так, ионообменная система, содержащая комплекс $\text{Fe}(\text{фенантролин})_3^{2+}$, дает отклик на ClO_3^- и NO_3^- -ионы. В нитратных электродах можно применять комплекс на основе производного фенантролина никеля [*трис*-(4,7-дифенил-1, 10-фенантролин) $\text{Ni}(\text{II})$ нитрат в *n*-нитроцимоле]. Если заменить нитрат-анион на анион BF_4^- , а это можно сделать перемешиванием ионообменной фазы в нитратной форме с раствором NaBF_4 , то электрод с таким ионообменником дает отклик на анионы BF_4^- [129]. При этом не должно быть отклика на соответствующий противоион Ni^{2+} и Fe^{2+} . Как уже было отмечено в разд. 1.3, вследствие делокализации заряда в металлфенантролиновом комплексе энергия активации слишком велика, чтобы могло быстро устанавливаться равновесие ионов металла между органической и водной фазой. Если в качестве носителя противозарядов применяют длинноцепочечный тетраалкиламмоний-ион (например, диметилдистеариламмонийхлорид), то получают хлоридселективный электрод [127].

3.3.2. Ионсольватные соединения для определения катионов Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ , NR_4^+ , Ca^{2+} и Ba^{2+}

Для ионообменников, в органической фазе которых содержатся противоионы, переход сольватированных ионов из фазы раствора в фазу мембраны объясняется выигрышем в энергии ассоциации определяемого иона с противоионом органической фазы. Переход определяемого иона в фазу мембраны можно рассматривать также как специфическую экстракцию органическими ионообменниками. Мур и Прессман [130] в 1964 г. показали, что некоторые нейтральные макроциклические соединения, представляющие собой антибиотики, также обеспечивают растворимость катионов в органических растворителях. Первый жидкостный мембранный электрод с *антибиотиком* в качестве ионселективной фазы описали Симон и Стефанак [43]. В работах Симона с соотр. [131, 132] исследована селективность нонактина и валиномицина по отношению к щелочным металлам. Эти исследования привели к созданию калийселективного электрода. Антибиотик растворяют в

смеси нуйола с 2-октанолом или в дифениловом эфире. Структура антибиотика (нонактин, тринактин, валиномицин, нигерицин и т. д.) предполагает внедрение катионов во внутреннюю полость соединения и стабилизацию системы за счет ион-дипольного взаимодействия (см. рис. 1.12 и 1.13). Полагают, что чрезвычайная специфичность биологических клеток по отношению к определенному иону основана на этих свойствах биологических переносчиков ионов. Если молекула находится в очень тонком слое (биологические размеры $< 60 \text{ \AA}$), заряд органической фазы, связанный со специфическим процессом растворения катионов, не препятствует переносу катионов через тонкий слой. Так как для стабильности электродов необходимы сравнительно толстые мембраны, заряд мембраны препятствует дальнейшей диффузии специфического катиона. Высокая селективность антибиотиков при разделении ионов Na^+ и K^+ привела к исследованию синтетических молекул, построенных аналогично антибиотикам. Педерсон [44] показал, что при использовании макротетролидов (рис. 1.12 и 1.13) достигаются соотношения селективности, близкие к системам с антибиотиками*. С другой стороны, Симон [134] отмечает трудности, с которыми приходится сталкиваться при изготовлении практически работающих электродов на основе нейтральных, исключительно специфичных комплексообразующих реагентов, размеры внутренней полости которых точно соответствуют размеру того или иного иона. Очень часто органический растворитель так сильно нивелирует свойства систем, что теоретически возможное соотношение селективности (рассчитанное на основе экспериментально установленных констант комплексообразования) изменяется на несколько порядков. В процессе кондиционирования органическая мембрана должна, кроме того, растворять определенное количество определяемых ионов (а также противоионов), чтобы устанавливался требуемый химический потенциал определяемых ионов в активной фазе (необходимость идентичности фаз, ср. разд. 1.3). Кедем [135] показал, что мембранные тефлоновые фильтры можно использовать в качестве носителя активной фазы, так как концентрация электродно-активного вещества в этом случае приблизительно равна 10^{-4} M^{**} .

*Наряду с соотношением оптимальных размеров внутренней полости молекулы к радиусу определяемых ионов (решающее для термодинамического равновесия) на селективность оказывает влияние подвижность циклических остовов [133], что связано с кинетикой установления потенциала.

** В последнее время Симон с сотр. смогли синтезировать специфические соединения (нейтральные лиганды), которые дали возможность создать селективные электроды на ионы Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} и Ba^{2+} [136]. Их структура приведена на рис. 1.12.

3.3.3. Строение жидкостных ионообменных электродов

При конструировании ионселективных электродов с жидкими ионообменниками в качестве активной фазы нужен особый технический прием. Дело в том, что нестабильная граница раздела фаз должна так укреплять две несмешивающиеся жидкости, чтобы гидростатические и гидродинамические колебания анализируемого раствора не оказывали большого влияния на объемное распределение заряда. Для этого предлагается много вариантов.

Можно, как это было реализовано в первых электродах фирмы «Ogion», конец стеклянной трубки плотно закрыть целлюлозной диалезной мембраной. Такая мембрана для небольших ионов обладает одинаковой хорошей проницаемостью. В таких трубках высота слоя жидкого ионообменника составляет примерно 5 мм. Для вывода потенциала можно применять Ag/AgCl -полуэлемент в $0,01 \text{ M}$ растворе определяемого иона, стабилизированном агар-агаром, и примерно такую же концентрацию хлорида (рис. 3.9). Электроды такого типа легко можно сделать в лаборатории, но в обращении они неудобны, так как характеризуются низкой устойчивостью по отношению к механической вибрации и выходят из строя. Необходимо добавить, что при низкой ионообменной способности, а следовательно, длительности времени отклика продолжительность измерения с этим электродом слишком велика. При небольшой толщине мембраны появляется опасность прямого контакта раствора элемента сравнения с диалезной мембраной, и за счет недифференцированного ионного переноса между внутренним раствором и анализируемым раствором селективность исчезает. Прямой контакт растворов можно предотвратить введением гидрофобных электродных наконечников. В качестве гидрофобного средства используют, например, десикот («Beckman») или дихлордиметилсилан в четыреххлористом углеводе.

Механически и гидродинамически стабильными электродными конструкциями являются электроды «серия 92» фирмы «Ogion». Как следует из рис. 3.9, жидкая органическая фаза в них стабилизирована гидрофобной мембранной шайбой, в порах которой жидкий ионообменник удерживается относительно прочно. Уменьшение объема жидкого ионообменника в мембране при испарении или при переходе его в анализируемый раствор компенсируется дополнительной подпиткой из корпуса электрода. Во внутренний заполняющий раствор электрода погружен выводной полуэлемент сравнения. При такой конструкции толщина малопроводящей ионообменной фазы лимитируется толщиной стабилизирующей мембраны. Таким образом можно получить электроды, время установления потенциала для которых порядка 30 с.

В последнее время фирмой «Ogion» предложен электрод «серия 93», который является модификацией электрода «серия 92» с уменьшенным размером электродного наконечника. Конструкция электрода

этой серии приведена на рис. 3.9. При потере работоспособности электрода, что, по данным фирмы, происходит после полугодовой эксплуатации, наконечник заменяют новым, имеющимся в комплекте.

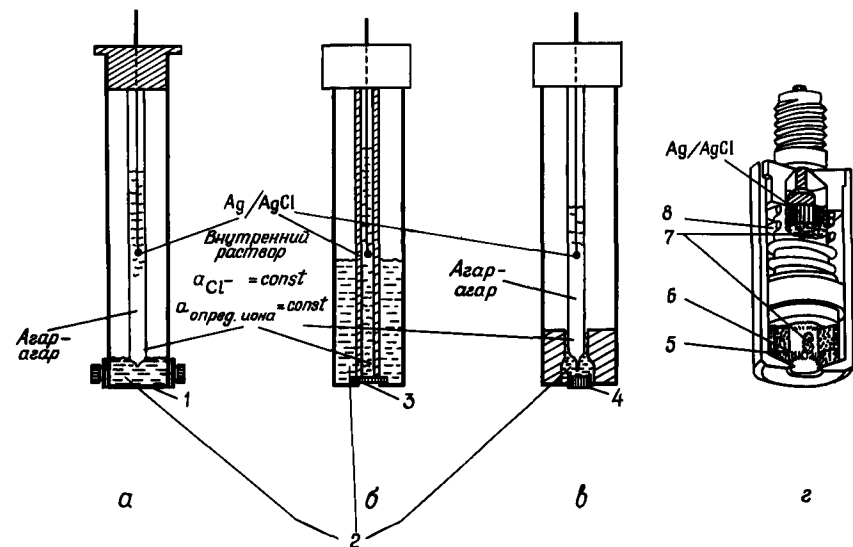


Рис. 3.9. Конструкции ионселективных электродов с жидкой активной фазой.

a – Общая конструкция, *б* – Жидкостной ионообменный электрод фирмы «Orion» («серия 92»), *в* – Жидкостной ионообменный электрод фирмы «Corning», *г* – Жидкостной ионообменный электрод фирмы «Orion» («серия 93»).

1 – диализная мембранная фольга; 2 – жидкая иончувствительная фаза; 3 – ацетатная мембранная шайба; 4 – керамическая диафрагма; 5 – емкость для иончувствительной фазы; 6 – гидрофобная мембрана; 7 – внутренний раствор; 8 – пружина.

При работе с такой конструкцией пузырьки воздуха, а также электростатические поля не должны оказывать влияние на измерение.

У жидкостного ионообменного электрода фирмы «Corning», как и у электрода сравнения с соевым мостиком, в качестве стабилизатора поверхности раздела фаз служит мембрана из пористого стекла, вделанная в корпус электрода. Как видно из рис. 3.9, внутренний полуэлемент сравнения с соответствующим электролитом погружают непосредственно в ионообменную фазу.

Совершенно по другому пути пошли фирмы «Philips» и «Radiomet» при изготовлении ионообменных и ионсольватных электродов. Они фиксируют активную фазу в пористой поливинилхлоридной (ПВХ) матрице. Ионообменный или ионсольватный материал добавляют к пропитанному пористому носителю. Время жизни электрода (время, в течение которого такая фиксированная фаза активно показывает нернстовскую зависимость) ограничивается ионообменной емкостью, а также необратимыми изменениями и составляет примерно 2–4 недели.

3.3.4. Изготовление ПВХ-мембранных электродов

Мули, Оке и Томас [137, 138] предлагают следующую методику: 0,4 г электродно-активной фазы (коммерческий жидкий ионообменник или разработанный в лаборатории) и 0,17 г ПВХ (для хроматографии) растворяют в 6 мл тетрагидрофурана, а затем выливают на стеклянную пластинку и фиксируют раствор стеклянным кольцом с внутренним диаметром примерно 30 мм. Кольцо покрывают фильтровальной бумагой и упаривают растворитель при комнатной температуре. После 48 ч образуется мембрана толщиной 0,5 мм, из которой сверлом для пробок вырезают мембранные шайбы. Эти шайбы небольшим количеством раствора ПВХ приклеивают к концу поливинилхлоридной трубки. В качестве внутреннего раствора большей частью служит ~0,01 М хлоридный раствор определяемого иона [для анионселективных мембран небольшое количество хлорид-ионов (10^{-3} М) добавляют к внутреннему раствору аниона]. В качестве внутреннего полуэлемента в этом случае применяют серебряную проволоку, покрытую AgCl. Активная фаза при этом одновременно играет роль пластификатора ПВХ.

При изготовлении отвержденных ПВХ-электродов с нейтральными лигандами, как правило, применяют небольшие концентрации активных соединений. В этом случае нернстовская зависимость достигается при дополнительном введении пластификатора; так, 0,2 г ПВХ, 5 мг специфического лиганда (см. рис. 1.12), 0,2 г пластификатора растворяют в 6 мл тетрагидрофурана, выливают в чашку Петри диаметром 48 мм и получают после высушивания селективные мембраны толщиной примерно 1,5 мм. В качестве пластификатора дибутилфталат дает лучшие результаты, чем трибутилфосфат и дифениловый эфир [139]. При применении менее полярного пластификатора, например дифенилфталата с $\epsilon = 5$, время отклика уменьшается [140].

3.3.5. Свойства жидкостных мембранных электродов

Если жидкостной мембранный электрод с соответствующим электродно-сравнения составляет измерительную цепь, которая погружена в измеряемый раствор, то э.д.с. этой цепи подчиняется (рис. 3.10) уравнению

$$E = E' \pm \frac{RT}{Z_m F} \ln \left[a_m + \sum_s K_{i-s} a_s^{z_m/z_s} \right]. \quad (43)$$

Объяснение величин, входящих в уравнение, дано в разд. 1.5. Для катионов знак перед логарифмическим выражением положительный, для анионов – отрицательный. В противоположность гомогенным и

гетерогенным осадочным мембранным электродам, для которых коэффициент селективности определяется соотношением произведений растворимости соответствующих соединений и, следовательно, не зависит от фирмы, изготавливающей электроды, для жидких мембранных электродов характерно большое различие в коэффициентах селективности в зависимости от фирмы, изготавливающей электроды. Это связано,

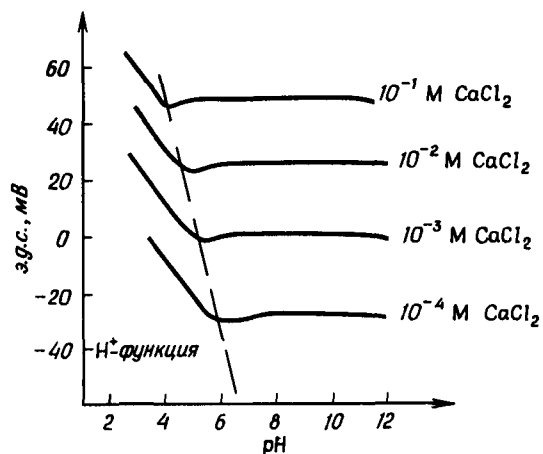


Рис. 3.10. Влияние рН на показания рСа-ионообменного электрода.

с одной стороны, с применением различных ионообменных и ионсольватных соединений, с другой — с различными растворителями или носителями, которые также влияют на селективность. Перед применением рекомендуется изучить более подробно селективность электродов, ориентировочно указанную фирмой по отношению к определенным мешающим ионам. Бывают случаи, когда электроды одной фирмы в присутствии данного мешающего иона имеют лучшую селективность, в то время как в присутствии других мешающих ионов целесообразнее использовать электрод другой фирмы. Перед приобретением электрода следует по инструкции определить оптимальную область работы электрода на модельных растворах (см. разд. 5.9). Необходимо учитывать, что при старении жидкостных мембранных электродов может происходить изменение селективности.

Скорость отклика жидкостных мембранных электродов из-за незначительной плотности тока обмена хуже, чем у всех типов электродов, рассмотренных ранее. При переходе от 10^{-2} к 10^{-3} М раствору она изменяется от 10 до 30 с. Вблизи предела обнаружения и в отсутствие мешающих ионов оно больше (причины указаны в разд. 1.4).

В табл. 3.4 приведены некоторые характерные свойства электродов подобного типа.

Если различие концентраций определяемого иона во внутреннем и внешнем растворах (анализируемый раствор) слишком велико (более 3—4 порядков), то для некоторых электродов вследствие дополнительных диффузионных потенциалов внутри ионселективных мембран наблюдается отклонение от уравнения Нернста [68]. В этом случае для точного измерения выбирают концентрацию определяемых ионов во внутреннем растворе соответственно концентрации определяемых ионов во внешнем растворе. Большинство фирм, изготавливающих электроды, применяют 10^{-2} — 10^{-3} М внутренний раствор. При замене внутреннего раствора необходимо добавлять определенное количество хлорид-ионов для образования стабильного равновесного гальвани-потенциала на Ag/AgCl-выводном полуэлементе, который используют в большинстве случаев.

При работе со всеми жидкостными мембранными электродами (отвержденными или неотвержденными) в частично водных или неводных средах нужно соблюдать большую осторожность. Из-за растворимости активной фазы в таких средах граница фаз нарушается, и при определенных условиях вся активная фаза вымывается из электрода.

Как следует из табл. 3.4, для всех электродов этого типа, основанных на специфической экстракции ионов из водной фазы в органическую, ионы поверхностно-активных соединений одноименного знака мешают определению [141, 142]. Нитратный электрод можно «перевести» в электроды на MnO_4^- , IO_4^- [143], ReO_4^- , SCN^- [144], фталат- [145] и карбоксилат-ионы. В последнем случае удалось установить, что селективность по отношению к различным органическим карбоксилат-ионам возрастает с увеличением размера ионов и делокализации зарядов [146].

3.3.6. Практическое применение

Так как все электроды с внутренним раствором содержат лабильную внутреннюю фазовую границу, их можно применять только в вертикальном положении, т. е. активной фазой вниз. В отдельных случаях нужно следовать инструкциям фирм — изготовителей.

Следует отметить, что электроды с отвержденными мембранами обладают меньшим сроком службы, чем жидкостные с дополнительной емкостью ионообменника. Поэтому целесообразно хранить их в растворах определяемого иона. Лучше всего хранить электроды во влажном воздухе и перед применением кондиционировать в течение 0,5—2 ч в растворе, содержащем определяемые ионы в концентрации, сравнимой с концентрацией определяемого иона в пробе. В противоположность отвержденным электродам жидкостные мембранные электроды, имеющие резервуар для активной фазы, хранят в 10^{-3} М растворе соответствующего определяемого иона. Не следует касаться руками чувствительной электродной поверхности любого электрода, так как нане-

Жидкостные мембранные электроды

Тип электрода	Активная фаза	Потенциал-определяющие ионы	Область измерения, М	Коэффициент селективности ^а , K_{M-S}	Рекомендуемая область рН	Температурная область, С	Электрическое сопротивление при 25°С, МОм	Рекомендуемый электрод сравнения	Фирма-изготовитель
рСа жидкостной	Са-соль дидецил-фосфорной кислоты в диоктил-фенил-фосфонате	Zn ²⁺ , Ca ²⁺ , Fe ²⁺ , Pb ²⁺	1-10 ⁻⁵	Zn ²⁺ ∼ 3,2; Ca ²⁺ ∼ 1,0; Fe ²⁺ ∼ 0,8; Pb ²⁺ ∼ 0,63; Cu ²⁺ ∼ 0,27; Ni ²⁺ ∼ 0,080; Sr ²⁺ ∼ 0,017; Mg ²⁺ ∼ 0,014; Ba ²⁺ ∼ 0,010; Na ⁺ ∼ 10 ⁻³ ; K ⁺ ∼ 10 ⁻³ ; катионные ПАВ должны отсутствовать	5,5-11	0-50 10-60	< 25 < 500	Обычный Ag/AgCl	Orion Corning
рСа отвержденный	См. выше в ПВХ-матрице	См. выше	1-10 ⁻⁵	Zn ²⁺ ∼ 1-5; Ca ²⁺ ∼ 1,0; Al ³⁺ ∼ 0,90; Mn ²⁺ ∼ 0,38; Cu ²⁺ ∼ 0,070; Fe ²⁺ ∼ 0,045; Co ²⁺ ∼ 0,042; Mg ²⁺ ∼ 0,032; Ba ²⁺ ∼ 0,020; Na ⁺ ∼ 10 ⁻⁵ ; K ⁺ ∼ 10 ⁻⁶ ; Li ⁺ ∼ 10 ⁻⁴ ; катионные ПАВ должны отсутствовать	См. выше	0-50 10-60	< 25 ∼ 2		Philips Radio- meter
* рМе ²⁺ жидкостной (жесткость воды)	Са-соль дидецил-фосфорной кислоты в деканоле	Zn ²⁺ , Fe ²⁺ , Cu ²⁺ , Ni ²⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Ba ²⁺ , Sr ²⁺	1-10 ⁻⁵	Zn ²⁺ ∼ 3,5; Fe ²⁺ ∼ 3,5; Cu ²⁺ ∼ 3,1; Ni ²⁺ ∼ 1,35; Ca ²⁺ ∼ 1,0; Mg ²⁺ ∼ 1,0; Ba ²⁺ ∼ 0,94; Sr ²⁺ ∼ 0,54; Na ⁺ , K ⁺ ∼ 0,01; катионные ПАВ должны отсутствовать	См. выше	0-50 10-60	< 25 < 500	См. выше	Orion Corning
рСl жидкостной	Большой четвертичный амин	ClO ₄ ⁻ , I ⁻ , HS ⁻ , NO ₃ ⁻ , Br ⁻ , OH ⁻ , Cl ⁻	1-10 ⁻⁵	ClO ₄ ⁻ ∼ 32; I ⁻ ∼ 17; HS ⁻ ∼ 7,5; NO ₃ ⁻ ∼ 4,2; Br ⁻ ∼ 1,6; OH ⁻ ∼ 1,0; HPO ₄ ²⁻ ∼ 0,97; Ac ⁻ ∼ 0,32; SO ₄ ²⁻ ∼ 0,14; F ⁻ ∼ 0,10; анионные ПАВ должны отсутствовать	2-10	0-50	∼ 25	Ag/AgCl с двойным солевым мостиком (1 M Li-трихлор-ацетат)	Orion
	См. выше	I ⁻ , ClO ₄ ⁻ , NO ₃ ⁻ , Br ⁻ , Cl ⁻ , OH ⁻	0,1-10 ⁻⁵	I ⁻ ∼ 15; ClO ₄ ⁻ ∼ 5; NO ₃ ⁻ U 2,5; Br ⁻ ∼ 2,5; OH ⁻ ∼ 0,4; OAc ⁻ ∼ 0,22; анионные ПАВ должны отсутствовать	1-12	10-50	∼ 100	См. выше	Corning

^а По данным фирмы-изготовителя.

Тип электрода	Активная фаза	Потенциал-определяющие ионы	Область измерения М	Коэффициент селективности ^a K_{M-S}	Рекомендуемая область рН	Температурная область, С	Электрическое сопротивление при 25°С, МОм	Рекомендуемый электрод сравнения	Фирма-изготовитель
рClO ₄ жидкостной	См. выше	ClO ₄ ⁻ , OH ⁻	0,1–10 ⁻⁵	OH ⁻ ∼ 1,0; I ⁻ ∼ ∼ 1,2 · 10 ⁻² ; NO ₃ ⁻ ∼ ∼ 1,5 · 10 ⁻³ ; Br ⁻ ∼ ∼ 5,6 · 10 ⁻⁴ ; OAc ⁻ ∼ ∼ 5,1 · 10 ⁻⁴ ; HCO ₃ ⁻ ∼ ∼ 3,5 · 10 ⁻⁴ ; F ⁻ ∼ ∼ 2,5 · 10 ⁻⁴ ; Cl ⁻ ∼ ∼ 2,2 · 10 ⁻⁴ ; SO ₄ ²⁻ ∼ ∼ 1,6 · 10 ⁻⁴ ; анионные ПАВ должны отсутствовать	4–11	0–50	∼ 25	Обычный Ag/AgCl	Orion
рNO ₃ жидкостной	Ni ²⁺ -фенантролиновый комплекс в <i>n</i> -нитроцимене	ClO ₄ ⁻ , I ⁻ , ClO ₃ ⁻ , NO ₃ ⁻	См. выше	ClO ₄ ⁻ ∼ 10 ³ ; I ⁻ ∼ 20; ClO ₃ ⁻ ∼ 2; Br ⁻ ∼ 0,9; S ²⁻ ∼ 0,57; NO ₂ ⁻ ∼ ∼ 6 · 10 ⁻² ; CN ⁻ ∼ ∼ 2 · 10 ⁻² ; HCO ₃ ⁻ ∼ ∼ 2 · 10 ⁻² ; Cl ⁻ ∼ 6 × × 10 ⁻³ ; OAc ⁻ , CO ₃ ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , SO ₃ ²⁻ ∼ 6 × × 10 ⁻³ ; F ⁻ ∼ 9 · 10 ⁻⁴ ; SO ₄ ²⁻ ∼ 6 · 10 ⁻⁴ ; H ₂ PO ₄ ⁻ , PO ₄ ³⁻ ∼ 3 × × 10 ⁻⁴ ; HPO ₄ ²⁻ ∼ 8 × × 10 ⁻⁵ ; анионные	2–12	0–50	∼ 25		Orion

	См. выше	См. выше	См. выше	ПАВ должны отсутствовать ClO ₄ ⁻ ∼ 10 ³ ; I ⁻ ∼ 25; Br ⁻ ∼ 0,012; Cl ⁻ ∼ ∼ 4 · 10 ⁻³ ; OAc ⁻ , HCO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ ∼ 10 ⁻³ ; анионные ПАВ должны отсутствовать	2,5–10	См. выше	∼ 100		Corning
рBF ₄ жидкостной	См. выше	I ⁻ , BF ₄ ⁻	0,1–10 ⁻⁵	I ⁻ ∼ 20; NO ₃ ⁻ ∼ 0,1; Br ⁻ ∼ 4 · 10 ⁻² ; OAc ⁻ , HCO ₃ ⁻ ∼ 4 · 10 ⁻³ ; F ⁻ , Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ ∼ ∼ 10 ⁻³ ; анионные ПАВ должны отсутствовать	2–12	0–50	∼ 25		Orion
рК жидкостной	Валиномицин	Cs ⁺ , Rb ⁺ , K ⁺	1–10 ⁻⁵	Cs ⁺ ∼ 1,0; NH ₄ ⁺ ∼ ∼ 3 · 10 ⁻² ; H ⁺ ∼ 1 × × 10 ⁻² ; Ag ⁺ ∼ 1 × × 10 ⁻³ ; Na ⁺ ∼ 1 × × 10 ⁻² ; Li ⁺ ∼ ∼ 1,10 ⁻⁴ ; катионные ПАВ должны отсутствовать	2–11	0–50	> 25	Ag/AgCl с двойным солевым мостиком	Orion

^a По данным фирмы-изготовителя.

Тип электрода	Активная фаза	Потенциал-определяющие ионы	Область измерения, М	Коэффициент селективности ^а КМ-С	Рекомендуемая область рН	Температурная область, С	Электрическое сопротивление при 25 С, МОм	Рекомендуемый электрод сравнения	Фирма-изготовитель
pNH ₄ жидкостной		Cs ⁺ , K ⁺ , Rb ⁺	1-10 ⁻⁶	Cs ⁺ ∼ 20; Rb ⁺ ∼ 10; NH ₄ ⁺ ∼ 2 · 10 ⁻² ; Na ⁺ ∼ 1 · 10 ⁻² ; Ca ²⁺ ∼ 5 · 10 ⁻³ ; Li ⁺ ∼ 4 · 10 ⁻⁴ ; Mg ²⁺ ∼ 3 · 10 ⁻³ ; катионные ПАВ должны отсутствовать	См. выше	15-50	∞ 100	(1 М Li-трихлорат)	Corning
	Валиномицин (0,009 М) в дифениловом эфире	Rb ⁺ , K ⁺ , Cs ⁺	См. выше	Rb ⁺ ∼ 1,9; Cs ⁺ ∼ 0,38; NH ₄ ⁺ ∼ 10 ⁻² ; Na ⁺ ∼ 2,6 · 10 ⁻⁴ ; Li ⁺ ∼ 2,1 · 10 ⁻⁴ ; H ⁺ ∼ 5,5 · 10 ⁻⁵ ; Ca ²⁺ ∼ 10 ⁻⁴ ; катионные ПАВ должны отсутствовать	См. выше	0-50	< 2		Philips
	Нонактин Монактин в трис-(2-этилгексил) фосфате	NH ₄ ⁺	0,1-10 ⁻⁵	K ⁺ ∼ 0,12; Rb ⁺ ∼ 4,3 · 10 ⁻³ ; H ⁺ ∼ 1,6 × 10 ⁻² ; Cs ⁺ ∼ 4,8 × 10 ⁻³ ; Li ⁺ ∼ 4,2 × 10 ⁻³ ; Na ⁺ ∼ 2 · 10 ⁻³ ; Ca ²⁺ ∼ 1,7 · 10 ⁻⁴ ; V ₄ N ⁺ ∼ 30; катионные ПАВ должны отсутствовать	2-8	0-50	< 1		Philips
					См. выше	4 до 50	∞ 10		

^а По данным фирмы-изготовителя.

сенный таким образом слой жира может влиять на электродную функцию. Как только электрод показывает слишком большое отклонение (> 20%) от уравнения Нернста, необходимо обновить активную фазу. Кроме того, нужно учитывать, что при определенных условиях небольшое количество активной фазы может попасть в диафрагму электрода сравнения, из-за чего возникает дополнительный скачок потенциала, зависящий от активности соответствующего определяемого иона. В худшем случае измеряемый электродный потенциал прямо компенсируется (два идентичных электрода в общем электролите; ср. разд. 2.1).

Чтобы избежать «отравления» мембран, жидкостные мембранные электроды можно погружать только на короткое время в анализируемый раствор, содержащий гидрофобные соединения, такие, как масла или белки. Между измерениями в таком растворе электроды многократно нужно ополаскивать дистиллированной водой. На отравление мембран (например, калиевых электродов пикрат-анионами) указывает внезапная потеря нернстовской чувствительности по отношению к определяемому иону. У отвержденных ПВХ-мембран поверхностные загрязнения можно удалить влажным целлюлозным сукном. При отравлении электродов с мембранными фильтрами нужно заменить фильтр на новый.

Если присутствуют ионы ПАВ противоположного заряда, то рекомендуется кондиционировать электрод в присутствии этих соединений, чтобы избежать дрейфа потенциала [141].

3.3.7. Изготовление жидкостных мембранных электродов в лабораторных условиях

Учитывая основные положения разд. 3.3.1, можно выбрать большое число ионных ассоциатов для приготовления активной фазы. Для проверки электродной функции нет необходимости самим готовить корпус электрода; во многих случаях можно использовать коммерческие жидкостные мембранные электроды (например, «Orion», серия «электрод 92») и заполнять их органической жидкостью, которую необходимо испытать. При этом могут возникнуть трудности в случае, если вязкость испытуемого раствора значительно отличается от вязкости жидкого ионообменника, обычно применяемого в электродах. В отдельных случаях испытывают мембранные фильтры разной пористости, гидрофобизованные дихлордиметилсиланом. В данном случае пригодными являются те мембраны, которые показывают самый быстрый отклик, а также лучшую нернстовскую зависимость.

В качестве активной фазы средней вязкости хорошо зарекомендовали себя целлюлозно-ацетатные мембраны со средним диаметром пор 0,1 мкм (Millipore VC) [147]. Для этого также можно использовать мембранные фильтры (SM-113-06) фирмы «Sartorius» (ФРГ), силиконизованные триметилхлорсиланом в бензоле [148]. Сверлом для

пробок вырезают шайбы диаметром 4 мм (пригодные для электродов фирмы «Ogion» серии «электрод 92») из больших мембран, не касаясь их руками. Можно избежать силиконизации, если после сборки добавить в корпус электрода вначале органическую фазу и не начинать заполнения соответствующего внутреннего раствора, пока мембрана не станет прозрачной. Если используют мембраны фирмы «Ogion», их следует прежде всего промыть петролейным эфиром и высушить [149].

При проверке на селективность растворов большого числа органических соединений оказалось, что этим свойством обладают очень немногие. Следующие примеры подтверждают это.

Если применяют сравнительно большого объема трикаприметиламоний-катион («Aliquat 336 S», General Mill, США), растворенный в деканоле-1, то жидкостной мембранный электрод, заполненный этим раствором ($\sim 0,01 - 0,1$ М), дает отклик на многие анионы. Для получения стабильных значений при измерении нужно предварительно насытить органическую фазу ~ 1 М раствором натриевой соли соответствующего аниона [150]. На основе этого соединения описаны электроды на HPO_4^{2-} [151], CrO_4^{2-} , ZnCl_4^{2-} , PdCl_4^{2-} [152], MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, IO_4^- [143], салицилат [153], HgCl_4^{2-} , HgI_4^{2-} , FeCl_4^- [154], а также на CO_3^{2-} [147].

При исследовании объектов окружающей среды могут быть полезны электроды, дающие отклик на ионы ПАВ [155]. Они в основном также соответствуют описанным выше типам электродов: раствором длинноцепочечного алкилпиридиниевого катиона с соответствующим анионом в нитробензоле насыщают водный раствор натриевой соли соответствующего анионного детергента, например додецилсульфоновой, тетрапропиленбензосульфоновой или диоктилсульфоянтарной кислот. Жидкостные мембранные электроды, заполненные этими активными фазами, позволяют проводить определение критических концентраций мицеллообразования [156].

Левинс [157] описал ионсолеватные соединения нового вида, исключительно высокая селективность которых, возможно, объясняется спиральной конформацией с соответствующим катионом. Продукт взаимодействия полиэтиленгликоля и тетрафенилбората — нонилфенол, растворенный в *n*-нитроэтилбензоле, в интервале концентраций $10^{-1} - 10^{-5}$ М селективен по отношению к ионам Ba^{2+} . Коэффициент селективности по отношению к ионам кальция $K_{\text{Ba}-\text{Ca}}$ составляет 10^{-4} . Метиленовый голубой, растворенный в *o*-дихлорбензоле, можно использовать в качестве активной фазы для уранилтрибензоат-аниона. При помощи этого электрода можно определять в полевых условиях следы урана в горных породах [158]. Насыщенный раствор цезийтетрафенилбората в 4-этилнитробензоле можно применять в качестве активной фазы цезиевого электрода [149], а 0,2 М раствор *o*, *o'*-додецилдитиофосфата таллия (I) — в хлорциклогексане в качестве активной фазы таллиевого электрода [148].

Конечно, читатель может испытать другие ассоциаты в качестве специфической электродной фазы, и не надо лишать его этого удовольствия.

3.4. Твердофазные электроды с электродно-активным покрытием

Фирма «Radiometer» (Дания) предлагает универсальный электрод «Ruzicka-Selectrode®», селективность которого легко можно изменить. Он состоит из прессованной таблетки графитового порошка, гидрофобизованного тефлоном®, которая надлежащим образом закреплена в тефлоновой оболочке. В качестве внутреннего вывода в графит ввинчена необожженная платиновая проволока [159]. Подобного рода графитовые электроды до этого применяли исключительно для вольтамперометрических исследований. Если на графитовую поверхность нанести электродно-активное соединение (например, различные галогениды серебра, смесь Ag_2S и сульфида металла и т. д.), для чего может служить закругленная стеклянная палочка, то получают соответствующие электроды (см. разд. 3.2.2). Полировка активированной поверхности повышает скорость отклика и уменьшает эффект памяти (полировка закрывает поверхностные поры). При соответствующей конструкции электрода на графитовой поверхности можно зафиксировать жидкую активную фазу. Селективность этого электрода определяется соответствующей активной фазой. Из-за отсутствия соответствующих потенциалотводящих систем значение E_0 в уравнении Нернста для этого электрода может колебаться, что следует компенсировать частой калибровкой. Если требуется после измерения одного иона «перейти» к другому, то от конца электрода отрезают тонкую шайбу при помощи резца и очищенную свежую графитовую поверхность активируют активной фазой, селективной по отношению к другому иону.

Похожие конструкции описаны Ансальди и Эпштейном [160]. Они закрепили кальцийселективную ПВХ-мембрану толщиной 0,5 мм (изготовление см. в разд. 3.3.4) на поверхности графитового электрода (для спектроскопии) и получили твердофазный кальциевый электрод со свойствами жидкостного мембранного электрода.

Симон, Морф и Претш [161] сообщили о «твердофазном» микроэлектроде, состоящем из ионселективной ПВХ-мембраны на Ca^{2+} , Ba^{2+} , Li^+ , Na^+ и K^+ (методику см. в разд. 3.3.4), нанесенной на поверхность серебра, предварительно обработанную тетрафенилборатом. Срок службы таких электродов около года. Электроды обладают стабильной э. д. с., значение которой вследствие отсутствия подвижной границы фаз жидкость/жидкость не зависит от давления.

Джеймс, Гармак и Фрайзер [162] описали конструкции электродов для жидких ионообменных систем без внутреннего раствора. Электроды просты в изготовлении, и они могут быть небольшого размера. Поэтому, а также потому, что эти электроды активны на аминокислоты,

они особенно интересны для физиологических исследований. Так как в настоящее время электроды этого типа фирмы еще не производят, отсутствует практический опыт их применения. Активной фазой подобных электродов является жидкий органический ионообменник, который содержит большого объема четвертичный трикаприлметиламмоний-катион («Aliquat 336S», General Mill, USA; Serva Heidelberg). Поэтому электроды дают отклик на анионы. При измерении аминокислот необходимо, чтобы значение pH анализируемого раствора было достаточно большим и чтобы аминокислоты были преимущественно в анионной форме.

Для изготовления электродов, чувствительных к анионам (табл. 3.5), необходимо сначала, как обычно, органическую ионообменную фазу насытить соответствующим определяемым ионом (ср. требование идентичности электродных фаз в разд. 1.3). Для этого 6 об.-%-ный раствор трикаприлметиламмониевого соединения в деканоле-1 насыщают 0,5–1 М водным раствором натриевой соли соответствующего аниона. Если при этом образуется эмульсия, то смесь центрифугируют. Насыщение повторяют до тех пор, пока в водной фазе не будет больше обнаруживаться хлор («Aliquat 336S» большей частью выпускают в хлоридной форме). Обычно это происходит после шести насыщений. Для лейцина и фенилаланина рекомендуется 30 об.-%-ный раствор четвертичного аммониевого соединения. Органическая фаза, получаемая после насыщения, представляет собой активную фазу. Для изготовления соответствующих носителей тонкую, предварительно прокаленную платиновую проволоку покрывают слоем поливинилхлорида. Для этого ее опускают в 15%-ный раствор ПВХ («Serva», Хайдельберг) в циклогексаноне, после чего сушат (~30 мин). Затем слой ПВХ пропитывают активной фазой при погружении его в эту фазу на 2 ч. Оба процесса можно совместить и платиновую проволоку погрузить прямо в смесь (10:1) раствора ПВХ (8%) с активной фазой и сушить (~1 ч). В обоих случаях необработанную поверхность платиновой проволоки необходимо покрывать парафином, чтобы предотвратить прямой контакт с измеряемым раствором.

Многие ионы, указанные в табл. 3.5, определяются в диапазоне концентраций $0,1 - 10^{-4}$ М соответствующим покрытым электродом с угловым коэффициентом э.д.с., близким к рассчитанному по уравнению Нернста. Для сульфат- и оксалат-анионов крутизна электродной функции составляет примерно 28 мВ на порядок изменения активности при 25° С. В табл. 3.5 приведены коэффициенты селективности для этих электродов. Во многих случаях селективность оказывается лучше, чем у соответствующих жидкостных мембранных электродов [150]. Время отклика, равное нескольким секундам, также очень мало. Время жизни подобного рода микроэлектродов около 3 мес.

Во избежание дрейфа потенциала покрытых ионселективных электродов перед первым измерением их нужно кондиционировать в течение примерно 15 мин в 0,1 М растворе того аниона, который необ-

ходимо определить. Между измерениями электроды хранят на воздухе и после долгого хранения снова примерно в течение 5 мин кондиционируют в 0,1 М анализируемом растворе. Нужно следить за тем, чтобы между платиновой проволокой и анализируемым раствором не возникал прямой электролитический контакт, который может приводить к неверным показаниям.

Проволочные электроды с покрытием теоретически очень интересны. Несмотря на одинаковую активную фазу, они могут обладать разной селективностью, что связано с условиями кондиционирования. Так как при этом повышается только концентрация определяемых ионов в фазе электрода, то разную селективность можно объяснить увеличением соответствующей плотности тока обмена. Для этих электродов легко доказать появление суммарного потенциала, так как зависимость $E - p$ для некоторых, чувствительных к ПАВ электродам имеет крутизну, превышающую нернстовскую.

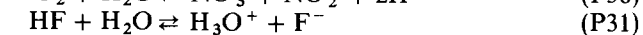
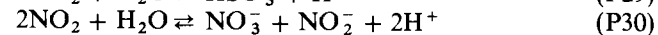
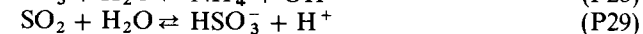
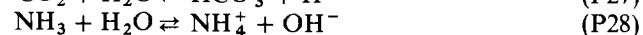
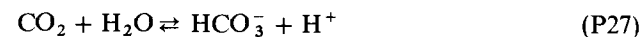
В заключение следует отметить, что при работе с «твердофазными» электродами часто трудно воспроизвести опубликованные в литературе данные. В некоторых случаях наблюдается дрейф электродных характеристик в течение длительного времени, в других случаях происходит вымывание активных соединений из ПВХ-матрицы. Если необходим большой вывод потенциала на границе фаз металл – ПВХ, нужно работать по возможности с более высокоомным усилителем ($> 10^{14}$ Ом), чтобы уменьшить поляризацию электрода для предотвращения происходящих на границе фаз окислительно-восстановительных реакций, природа которых до конца еще не известна.

3.5. Газовые датчики для CO_2 , NH_3 , SO_2 , NO_2 , HF , H_2S , HCN и др.

В данном случае речь идет об измерении концентрации нейтральных газов. Поэтому необходимо кратко обсудить чувствительные элементы, применяемые в подобных датчиках. В качестве чувствительных элементов наряду со стеклянными мембранными электродами для измерения pH используют также ионселективные электроды (в случае HF , H_2S и HCN).

3.5.1. Принцип работы

Принцип работы газочувствительных электродов основан на индикации электродами ионов, образующихся в результате реакции газов с водой:



Проволочные электроды с покрытием [162–164]

Тип электрода	Активная фаза	Потенциал-определяющие ионы	Область измерения, М	Коэффициент селективности КМ-С	Рекомендуемая область, рН	Температурная область, С	Электрическое сопротивление при 25°С, МОм	Рекомендуемый электрод сравнения
pCl	"Aliguat 336 S" в ПВХ-матрице	NO ₃ ⁻ , Br ⁻ , Cl ⁻	10 ⁻¹ –10 ⁻⁴	NO ₃ ⁻ ~ 2,0; Br ⁻ ~ 1,2; SO ₄ ²⁻ ~ 0,12	2–12	0–50	~ 100	Ag/AgCl с двойным солевым мостиком
pBr	См. выше	I ⁻ , NO ₃ ⁻	10 ⁻¹ –10 ⁻³	I ⁻ ~ 14,5; NO ₃ ⁻ ~ 2,0; Cl ⁻ ~ 0,19; SO ₄ ²⁻ ~ 0,020	См. выше			
pI	См. выше	I ⁻	10 ⁻¹ –10 ⁻⁴	NO ₃ ⁻ ~ 0,11; Br ⁻ ~ 0,056; Cl ⁻ ~ 0,0048; SO ₄ ²⁻ ~ 0,001	См. выше			
pSCN	См. выше	SCN ⁻ , I ⁻	10 ⁻¹ –10 ⁻³	I ⁻ ~ 0,34; NO ₃ ⁻ < 0,046; SO ₄ ²⁻ ~ 0,001; Cl ⁻ < 0,001	См. выше			
pClO ₄	См. выше	ClO ₄ ⁻	10 ⁻¹ –10 ⁻⁴	ClO ₃ ⁻ ~ 0,039; Cl ⁻ ~ 0,004; NO ₃ ⁻ ~ 0,028; SO ₄ ²⁻ < 0,001	См. выше			
pSO ₄	См. выше	NO ₃ ⁻ , Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻	10 ⁻¹ –10 ⁻³	NO ₃ ⁻ ~ 30; Cl ⁻ ~ 16	См. выше			
<i>n</i> -Оксалат	См. выше	Cl ⁻ , OAc ⁻ , оксалат ⁻	10 ⁻¹ –10 ⁻⁴	Cl ⁻ ~ 51; OAc ⁻ ~ 11; SO ₄ ²⁻ ~ 1,3	> 8			
<i>n</i> -Бензоат	См. выше	Салицилат ⁻ , Cl ⁻ , бензоат ⁻	10 ⁻¹ –10 ⁻³	Sal ⁻ ~ 1,4; Cl ⁻ ~ 1,3; NO ₃ ⁻ ~ 1,3; SO ₄ ²⁻ ~ 0,15	> 10			

<i>n</i> -Салицилат	См. выше	Sal ⁻ , NO ₃ ⁻	10 ⁻¹ –10 ⁻³	NO ₃ ⁻ ~ 0,42; <i>m</i> -ОН-бензоат ⁻ ~ 0,22; Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ ~ < 0,001;	> 10			
<i>n</i> -Лейцин	См. выше	Phe ⁻ , Leu ⁻ , Cl ⁻ , NO ₃ ⁻	10 ⁻¹ –10 ⁻³	Phe ⁻ ~ 2,0; Cl ⁻ ~ 1,3; NO ₃ ⁻ ~ 0,50; Val ⁻ ~ 0,25; Gly ⁻ ~ 0,032; SO ₄ ²⁻ ~ 0,025	> 10			
<i>n</i> -Фенилаланин	См. выше	NO ₃ ⁻ , Phe ⁻ , Cl ⁻	10 ⁻¹ –10 ⁻³	NO ₃ ⁻ ~ 2,0; Cl ⁻ ~ 0,8; Leu ⁻ ~ 0,13; SO ₄ ²⁻ ~ 0,020; Gly ⁻ ~ 0,025	> 10			
<i>n</i> -FeCl ₄	См. выше	FeCl ₄ ⁻ , FeCl ₄ ²⁻	10 ⁻¹ –10 ⁻⁴	Fe ²⁺ ~ 0,1; Hg ²⁺ ~ 10 ⁻² ; Sn ²⁺ ~ 0,05; Zn ²⁺ ~ 0,05; SO ₄ ²⁻ < F ⁻ < NO ₃ ⁻ ~ 10 ⁻²	0 (1 М HCl + 5 М LiCl)			
<i>n</i> , <i>n</i> -Толуолсульфонат	См. выше	<i>n</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₃ ⁻	10 ⁻¹ –10 ⁻⁵	Cl ⁻ ~ 10 ⁻² ; SO ₄ ²⁻ ~ 10 ⁻² ; NO ₃ ⁻ ~ 1; ClO ₄ ⁻ ~ 1; Ac ⁻ ~ 0,5	> 10			
<i>n</i> -Лаурилбензолсульфонат	См. выше	C ₁₂ H ₂₅ C ₆ H ₄ SO ₃ ⁻	10 ⁻³ –10 ⁻⁶	См. выше	> 10			
<i>n</i> -Лаурилсульфат	См. выше	C ₁₂ H ₂₅ SO ₄	10 ⁻² –10 ⁻⁴	См. выше	> 10			

Если при введении газа в водный раствор образуются или потребляются ионы водорода, то для измерения значения рН раствора можно использовать стеклянный рН-электрод. В трех последних приведенных выше случаях можно использовать ионселективные электроды (фторидный, серебряный).

В соответствии с законом действующих масс

$$K = \frac{a_{\text{HCO}_3^-} \cdot a_{\text{H}^+}}{a_{\text{CO}_2}}, \quad a_{\text{H}^+} = K \frac{a_{\text{CO}_2}}{a_{\text{HCO}_3^-}}, \quad (44)$$

$$K = \frac{a_{\text{NH}_4^+} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{NH}_3}}, \quad a_{\text{OH}^-} = K \frac{a_{\text{NH}_3}}{a_{\text{NH}_4^+}} \text{ и т. д.} \quad (45)$$

при постоянной активности ионов HCO_3^- , HSO_3^- и т. д. существует пропорциональность между концентрацией нейтрального газа и концентрацией ионов, определяемых при помощи электрода.

3.5.2. Конструкции газочувствительных электродов

Описанные выше принципы измерения можно реализовать в виде измерительных индикаторов двух разных конструкций. В качестве примера первой конструкции может служить применяющийся в течение долгого времени CO_2 -электрод [165, 166], который прежде всего используют при клинических измерениях pCO_2 . У этого электрода необходимый реакционный раствор при помощи газопроницаемой мембраны и кольцевого ограничителя удерживается в тонком слое на поверхности индикаторного электрода. Так как внешняя тонкая мембрана пропускает только газы, то мешающие ионы не могут проникать к измерительному электроду. В другой конструкции небольшой воздушный зазор (электроды с воздушным промежутком [167]) служит для устранения ионных составных частей измеряемого раствора с поверхности индикаторного электрода. В этом случае перед каждым измерением поверхность индикаторной мембраны необходимо смачивать соответствующим реакционным раствором (контакт с полиуретановой губкой, пропитанной соответствующим раствором электролита). На рис. 3.11 приведены оба типа конструкций. Так как в обоих случаях в качестве индикаторного электрода применяют одноствержневой электрод с плоским наконечником (с интегрированным электродом сравнения), то у газовых датчиков отсутствует внешний электрод сравнения. Преимуществом электрода с воздушным промежутком является быстрый отклик. Диффузия газов через воздушный зазор шириной примерно 10 мм осуществляется быстрее, чем через микropоры газопроницаемой мембраны. Но вместе с тем равновесие во внешнем тонком слое электролита с ограниченным объемом устанавливается быстрее (в про-

тивоположность мембранам с покрытием). Так как у электродов с воздушным зазором индикаторная поверхность не имеет прямого контакта с измеряемой средой, то для них не характерны обычные помехи, связанные с применением мембран (закупорка пор вязкой

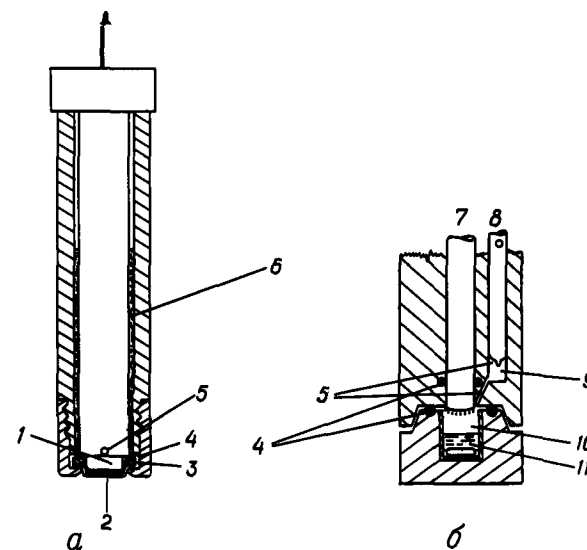


Рис. 3.11. Строение газочувствительных электродов. *a* – Электрод мембранного типа. *б* – Электрод с воздушным зазором.

1 – одноствержневой рН-электрод; 2 – газопроницаемая мембрана; 3 – кольцо-ограничитель; 4 – о-кольцо; 5 – диафрагмы электродов сравнения; 6 – внутренний раствор; 7 – измерительный электрод; 8 – электрод сравнения; 9 – электролит электрода сравнения; 10 – воздушный зазор; 11 – мешалка.

средой, образование слоя белка и т. д. проникновение раствора в присутствии смачивающих веществ внутрь электрода). Но практически эти преимущества дорого обходятся, так как необходимо постоянно увлажнять поверхность индикаторной мембраны и это следует делать воспроизводимо!

3.5.3. Свойства газочувствительных электродов

Табл. 3.6 обобщает важнейшие свойства выпускаемых газочувствительных электродов. Необходимо обратить внимание на то, что перенос газа через мембранную пленку, так же как и через воздушный слой, лимитируется диффузией. Движущей силой диффузии газа является градиент парциальных давлений. При погружении в раствор электрод измеряет различные парциальные давления газа в измеряемом раство-

Газовые датчики [167, 170]

Определяемый газ	Индикаторный электрод	Мембрана	Реакционный а.б. раствор, М	Границы определения, М	Оптимальные значения pH	Мешающие вещества	Фирма — изготовитель
CO ₂	Стекланный pH-электрод	Микропор (1,5 мкм-фильтр) ^б	10 ⁻² NaHCO ₃ 10 ⁻² NaCl	~10 ⁻⁵	< 4		Ingold Radiometer
NH ₃	См. выше	0,1-мм микропористый тефлон	10 ⁻² NH ₄ Cl 0,1 KNO ₃	~10 ⁻⁶	> 12	Летучие амины	EIL Orion
SO ₂	См. выше	0,025-мм силиконовый каучук	10 ⁻³ NaHSO ₃ рН 5	~5 · 10 ⁻⁶	< 0,7	Cl ₂ , NO ₂ разрушают N ₂ H ₄ , HCl, HF, ацетат	EIL
NO/NO ₂	См. выше	0,025-мм микропористый полипропилен	0,02 NaNO ₂ 0,1 KNO ₃	~10 ⁻⁶	< 0,7	SO ₂ улавливают CrO ₄ ²⁻ ; CO ₂	EIL Orion
HF	Фторидный электрод	Микропористый фильтр ^б	1 Н ⁺	~10 ⁻³	< 2		Orion
H ₂ S	Ag ₂ S-мембранный электрод	См. выше	Цитратный буфер рН 5	~10 ⁻⁸	< 5	O ₂ восстанавливают аскорбиновой кислотой	Orion
HCN	См. выше	См. выше	10 ⁻² KAg(CN) ₂	~10 ⁻⁷	< 7	H ₂ с Pb ²⁺	Orion

а У электродов с воздушным газом к этому раствору электролита добавляют 0,1% несмачивающего агента (например, добавляется викариет (Scaffer Chemical Co.) [167].
 б Например, микропор с размером пор 1 мкм с полиэтиленом на обратной стороне (миллипор) [171].
 в Датчики с покрытиями мембранами могут содержать еще добавки повышенной вязкости. [172].

ре. Связь между парциальным давлением газа P_g и концентрацией физически растворенного количества вещества А описывается законом Генри

$$P_g = k[A]. \quad (46)$$

Коэффициент пропорциональности k выражает специфическую физическую растворимость соответствующего вещества в растворе. Значение коэффициента зависит от состава раствора. Так как при калибровке электродов фиксируется равновесное состояние в растворе, то анализируемые и калибровочные растворы должны быть одинаковы. В случае сомнения разбавляют и тот и другой раствор. При различии осмотического давления реакционного и анализируемого раствора, согласно принципу работы этих электродов, возможен перенос паров воды. Это может привести к изменению концентрации тонкой пленки электролита на поверхности индикаторного электрода, а следовательно, к дрейфу измеряемых значений.

Если ионную силу анализируемого раствора подгоняют к ионной силе реакционного, то имеют дело с изотоническими растворами. Многие газочувствительные электроды работают в соответствии с уравнением Нернста в диапазоне концентраций 0,1 – 10⁻⁵ М

$$E = E' - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln [\text{газ}]. \quad (47)$$

При работе в щелочных растворах (рН > 13) необходимо соблюдать осторожность, так как при длительной работе в таких средах мембранная пленка может набухать. А это в свою очередь вызывает уменьшение величины пор, необходимой для переноса газа и нарушает процесс диффузии. Все это справедливо и при работе в неводных средах. Если стремятся получить оптимальную чувствительность соответствующего газового датчика, то рекомендуется установить оптимальное значение рН в анализируемом растворе (табл. 3.6). В отсутствие аммиака NH₃-датчик можно применять для измерения летучих аминов (например, для контроля воздуха при промышленном производстве этих соединений). Чтобы освободить связанный в комплекс NH₃ (например, медь- или цинктетраминный комплекс), рекомендуют добавлять 15 г · л⁻¹ ЭДТА [168].

При определении SO₂ и NO₂ оптимальное значение рН должно быть менее 0,7, для установления которого можно использовать H₂SO₄ или HClO₄. Проведение измерений при значении рН, при котором равновесие не полностью смещено в сторону образования газов, ограничивает чувствительность. Для получения сравнимых показаний необходимо точно устанавливать значение рН. Скорость отклика при достижении конечного значения в зависимости от концентрации анализируемого раствора равна 10 с – несколькими минутам при работе вблизи предела обнаружения. Все то, что сказано выше относительно техники измерения и обработки данных о других ионселективных электродах, справедливо и по отношению к этим датчикам.

3.5.4. Практическое применение

Все типы датчиков с мембранами следует хранить в растворе, который изотоничен внутреннему раствору. Для этого можно использовать растворы электролитов, указанные в табл. 3.5. При длительном хранении на воздухе происходит концентрирование внутреннего раствора, что может вызвать кристаллизацию соли на внутренней поверхности мембраны. После работы с электродами в течение 1 нед – 1 мес необходимо заменить мембрану и внутренний раствор. При измерении следов газа можно применять разбавленные реакционные растворы. Мембрану нельзя трогать руками. Необходимо следить за тем, чтобы в реакционном объеме не было воздушных пузырьков. Если нет электрода с воздушным зазором, то в процессе измерения необходимо обращать внимание на то, чтобы газы, выделяющиеся при установлении оптимального значения pH, удалялись из раствора. В первую очередь непосредственно перед измерением надо установить точное значение pH. *Соотношение объема и поверхности анализируемого раствора должно быть как можно больше [169].* При использовании pH-стеклянного электрода в качестве индикаторного равновесие может устанавливаться в течение нескольких месяцев вследствие старения стеклянного электрода. Электроды можно активировать обработкой 0,1 М растворами HCl и NaOH (попеременно). В остальном следует руководствоваться инструкциями фирмы – изготовителя.

3.5.5. Подготовка пробы

Для успешной работы с газовыми датчиками в заключение следует еще раз остановиться на некоторых моментах:

- а) калибровочные и анализируемые растворы не должны различаться по составу (одинаковые факторы пропорциональности закона Генри);
- б) измерение калибровочных и анализируемых растворов необходимо вести при одинаковой температуре (также изменяются факторы пропорциональности);
- в) оптимальное значение pH (см. табл. 3.5) необходимо устанавливать непосредственно перед измерением;
- г) ионная сила анализируемого раствора внутри электрода должна быть одинакова (в противном случае наблюдается перенос паров воды и дрейф измеряемого значения);
- д) во всех случаях требуется хорошее перемешивание растворов. Если измеряемый газ может улетучиваться, нужно проводить измерение в закрытой системе;
- е) при концентрациях более 0,1 М можно попасть в область насыщения, в которой не соблюдается закон Генри;

ж) точность зависит от применяемых стандартов. Так как раствор NaHSO_3 (SO_2 -электрод) быстро разлагается, то в этом случае необходим иодометрический контроль.

Наряду с NH_3 и NH_4^+ -ионами при помощи NH_3 -электрода можно измерять ионы NO_3^- , NO_2^- и органические азотсодержащие соединения после перевода их в NH_3 . Органически связанный азот следует определять методом Кьельдаля. Нитрат и нитрит можно восстановить в растворе HCl–NaF порошком Al до NH_4^+ -ионов, а затем действием NaOH перевести в NH_3 . *Прямое восстановление в щелочном растворе приводит к повышению потерь NH_3 .* При таком восстановлении выход составляет порядка 90%. В этом случае для проб и калибровочных растворов нужно соблюдать одинаковые условия. При прямом потенциометрическом измерении нитратным электродом большие количества хлорида мешают определению; NH_3 -электрод позволяет анализировать хлоридсодержащие пробы земли и морской воды на содержание нитрата. Это открывает для данного электрода широкую область применения [169]. Другая большая область применения мембранного покрытого NH_3 -электрода – это ферментные электроды, что будет подробно рассмотрено в следующей главе. Ружичка и Хансен [167] сообщили об успешном применении электрода с воздушным зазором для определения NH_4^+ -ионов в пробах сыворотки и плазмы. При использовании автоанализатора фирмы «Technicon»[®] можно проводить до 60 определений в час. CO_2 -электрод позволяет просто и дешево провести анализ на полное содержание углерода в воде (органического и неорганического происхождения) [170].

SO_2 -электрод дает возможность определять «серусодержащие кислоты» в пищевых продуктах и напитках. При простом подкислении HClO_4 до pH менее 0,7 определяют «свободный SO_2 ». Сера, связанная в альдегиде, определяется при подщелачивании раствора до pH более 12,5, а затем при подкислении до pH менее 0,7, так как рекомбинация кинетически заторможена [168].

3.6. Биодатчики

За исключением ацетилхолинбромидного селективного жидкостного мембранного электрода фирмы «Corning-476200», в настоящее время не выпускаются биодатчики, которые давали бы возможность определить биохимически важные соединения (например, белки, антигены, гормоны, ферменты, а также субстраты). Большое число биодатчиков для этих видов веществ легко можно изготовить самим. Поэтому необходимо коротко остановиться на них. Для более подробного ознакомления с ними следует указать обзорные статьи Рехница [173], а также Муди и Томаса [174].

Примеры биодатчиков

Субстрат (определяемое вещество)	Биологически активное соединение (взаимодействующее с субстратом вещество)	Продукт (собственно определяемое вещество)	Оптимальный буферный раствор и значение pH	Индикаторный электрод	Область измерения	Литература
Ацетилхолин (косвенно: фосфорорганические пестициды в области $\text{нг} \cdot \text{мл}^{-1}$)	Ацетилхолинэстераза	Холин, уксусная кислота	Физиологический раствор соли; pH 7,2	Ацетилхолин — жидкостной мембранный электрод	10^{-2} — 10^{-4} М	192–195
5'-Аденозинмонофосфат (5'-АМФ)	АМФ-деаминаза	5'-Инозинмонофосфат, NH_3	0,05 М трис; pH 7,5	NH_3 -газовый датчик	10^{-2} — 10^{-4} М	215
Альбумин (чел.)	Антитела к сыворот. альбумину человека (иммунореакция)	Нереагируемое антитело	0,1 М NaOH	Ag_2S	0,5–30 мкг/мл	196
Амигдалин	-Глюкозидаза	Глюкоза, бензальдегид, CN^-	NaH_2PO_4 ; pH 6,4	Цианидный	10^{-2} — 10^{-5} М	197, 198
L-Аргинин	Аргиназа + уреаза	NH_3 , CO_2	Трис; pH 7	NH_3 , с воздушным зазором		199
Аспарагин	Аспарагиназа	Аспаргиновая кислота, NH_4^+	Трис; pH 7	NH_4^+ -стеклянный мембранный		200
Пирокатехин	Полифенолоксидаза	Хинон	Ацетат; pH 5,9	Медный		174
Холестерол	Холестероловый эфир гидролазы + холестеролоксидаза (последов. реакции)	Холест-4-ен-3-он, H_2O_2	Na_2HPO_4 / NaH_2PO_4 ; pH 6,8	Иодидный	50–400 мг%	187
Цианид/тиосульфат	Роданаза	SCN^-	NaH_2PO_4 ; pH 7,9	SCN или CN		201
L-Цистеин/цианид	-Цианоаланин-синтаза	-Цианоаланин, HS^-	Трис-ацетат; pH 8,5	Ag_2S		202
Дифенилкарбамилфторид (ДФК-фторид)	-Химотрипсин	ДФК-химотрипсин, F^-	pH 7,5	Фторидный	0,03 мкМ	203
Глюкоза	Глюкозооксидаза	Глюконовая кислота, H_2O_2	KH_2PO_4 / K_2HPO_4 ; pH 5,7	Иодидный	1–300 мг%	204
Глутамин	Глутаминаза	Глутаминовая кислота, NH_4^+	Трис, pH 7	NH_4^+ -стеклянный мембранный		200
Мочевина	Уреаза	NH_3 , CO_2	Фосфат; pH 7–8,5	NH_4^+ -стеклянный мембранный; NH_3 -, CO_2 -газовые датчики		181, 183, 190, 205 184, 206
Дрожжи (маннны)	Конканвалин А (иммуноэлектрод)	—	Фталат; pH 3,5	ПВХ-проволочный		189

новой пленкой. Фермент реагирует специфически только с мочевиной или аминокислотой, находящейся в растворе, с образованием ионов NH_4^+ , которые определяются катиончувствительным электродом. Подобного рода электроды работают без потери активности в течение трех недель как специфические датчики. Датчики на мочевины работают в диапазоне концентраций $1,6 \cdot 10^{-1} - 5 \cdot 10^{-5}$ М со временем отклика ~ 25 с.

3.6.3. Изготовление ферментных электродов

а) *Изготовление датчика для определения мочевины комбинированным методом* [182].

600 М.Е.* уреазы растворяют в 1 мл фосфатного буфера (рН 6,8), добавляют 1 мл 17,5%-ного раствора бычьего альбумина и 0,07 мл 25%-ного раствора глутарового альдегида; смесь перемешивают в течение 2 мин. Катионселективный стеклянный электрод после длительного вымачивания в воде тщательно осушают мягкой целлюлозной тканью и быстро погружают в приготовленный раствор. Затем его примерно в течение 15 мин вращают под углом 45° для получения равномерной толщины пленки сетчатых молекул. Чтобы образующаяся пленка не отделялась от электрода, ее фиксируют на ионселективном стеклянном шарике при помощи кольца. После этого датчик промывают дистиллированной водой, глицином и вновь водой для удаления или связывания избытка бифункционального реагента.

Продолжительность образования пленки для функционирования электрода очень важна. При слишком коротком времени образуется очень мягкая пленка, которая легко может разорваться. При слишком продолжительном времени активность фермента сильно понижается и прочность сцепления мала. При правильно выбранном времени образования пленки происходит потеря менее 30% первоначальной активности фермента.

б) *Изготовление датчика типа «сэндвич» для определения мочевины.*

60 М.Е. уреазы растворяют в 0,56 мл фосфатного буфера (рН 6,8), добавляют 0,4 мл 1,5%-ного раствора бычьего альбумина и 0,04 мл 25%-ного раствора глутарового альдегида и смесь выливается на ровную стеклянную пластину. Процесс образования сетчатых молекул проводят при 4°C до полного затвердевания. Затем полученную мембрану промывают водой и отделяют от стеклянной пластины. Сверлом для пробок вырезают шайбы и собирают CO_2 -датчик с газопроницаемыми мембранами по типу «сэндвич» [182].

По другой методике одну каплю смеси уреазы и буферного раствора (рН 7,0) помещают на внешнюю поверхность газопроницаемой мембраны NH_3 -датчика, покрывают подходящей по размеру целлюлозной

мембраной и собирают в чувствительный элемент по методике изготовителя [183]. Несмотря на то что для последнего электрода значение рН определяется только преимущественно NH_4^+ -ионами, датчик дает нернстовский отклик на концентрацию мочевины; с этим датчиком возможен даже полный анализ крови.

в) *Изготовление датчика на основе электрода с воздушным зазором для определения мочевины* [184].

10 М.Е. иммобилизованной уреазы («Boehringer-Enzygel») уреазы 650 ед./г; уреазы, связанная со стеклом фирмы «Corning» — 300 ед./г) наносят на тефлоновую мешалку электрода с воздушным зазором, обтягивают нейлоновой сеткой и на конце завязывают. Относительно благоприятная гидродинамика этого расположения позволяет выполнить анализ примерно за 2 мин, несмотря на то что использование трис-буфера (0,5 М; рН 8,5) приводит к значению рН, при котором фермент не может проявлять оптимальную активность.

Эти три метода изготовления позволяют применять самые высоко-селективные ферменты или цепи последовательного превращения ферментов.

3.6.4. Свойства биодатчиков

Относительно свойств биодатчиков можно сделать только некоторые общие замечания, так как к свойствам ионселективных или газочувствительных основных электродов добавляются еще и свойства биологически активных соединений, которые используют в каждом отдельном случае (ферменты, антитела, гормонорецепторы и т. д.).

Биодатчики, изготовленные по типу «сэндвич» по приведенной выше методике, дают нернстовскую зависимость концентрации субстрата от э.д.с. Время отклика таких электродов зависит от многих факторов [182]. Вначале с определенной скоростью происходит ферментативная реакция, зависящая от исходной концентрации субстрата и константы Михаэлиса. Продукт ферментативной реакции диффундирует к поверхности индикаторного электрода, и соответственно при изменяющейся концентрации должна происходить *обратная* диффузия. Концентрация определяемого вещества (субстрат или продукт) на поверхности электрода в условиях «равновесного состояния» зависит от константы Михаэлиса, активности биологически активного соединения в мембране, толщины этой мембраны и от коэффициентов диффузии субстрата и продукта. Можно показать, что в данной системе время отклика ферментного электрода определяется соотношением d^2/\bar{D} (где d — толщина слоя; \bar{D} — эффективный коэффициент диффузии), за исключением случая мембраннопокрытых газовых датчиков, в которых определяющей стадией является диффузия газов через газопроницаемую мембрану. На практике можно уменьшить толщину слоя до 30 мкм. В зависимости от концентрации субстрата время отклика составляет 10 с — 15 мин.

* М.Е. — междуионные единицы. — Прим. перев.

Время жизни подобного рода датчиков зависит от стабильности биоактивного соединения. У чувствительных соединений активность можно поддерживать в течение нескольких часов. При соответствующей иммобилизации и хранении в холодильнике между измерениями можно, например в случае датчиков на мочевины, добиться времени жизни порядка 60 дней [184]. Уменьшение активности зависит от многих причин. Так, ионы тяжелых металлов в следовых количествах могут действовать как ингибиторы. Есть сообщение об антиферментативном факторе в растворе KCl (вероятно, Hg^+ -ионы), вытекающем из каломельного электрода сравнения, который можно устранить добавлением цистеина (10^{-3} М) [185]. Иногда мешающее влияние ионов тяжелых металлов (например, Cu^{2+} , Zn^{2+} и т. д.) можно предотвратить добавлением комплексообразующего реагента (ЭДТА) [186]. Труднее устранить мешающее влияние анионов (например, нитрата для уреазы). Однако благодаря этому можно косвенно определить ингибиторы. Время жизни ферментного электрода сокращается при поражении его бактериями. Для предотвращения этого необходимо добавить азид натрия (10^{-3} М) [187, 188]. Время жизни удлиняют активаторы (например, фосфат для уреазы, хлорат натрия для холестерина эстера гидролазы).

В настоящее время вследствие легкости и быстроты изготовления биодатчики на основе ферментов в сочетании с автоанализаторами фирмы «Technicon» внедряются в клинические лаборатории. Имеются положительные результаты, которые очень хорошо согласуются с результатами, полученными другими методами. Биодатчики на основе *антител* (иммуоэлектроды) находятся еще в стадии испытания [173, 189], а на основе *гормонов* — в фазе теоретических разработок [173].

3.6.5. Подготовка пробы для биодатчиков

Трудно разработать подробную методику подготовки пробы для биодатчиков, так как существует большое число разных реакций и для каждой из них характерны свои параметры. Основная проблема — это выбор оптимального значения pH. Это значение pH для биоактивного вещества не всегда совпадает со значением pH, рекомендуемым при работе с данным ионселективным электродом. Если ионы водорода непосредственно определяются электродом (например, катионселективным стеклянным электродом), следовательно, они ассоциируются веществом, которое также должно определяться этим электродом (например, образуются ионы NH_4^+ в случае определения NH_3 или HCN в случае определения CN^-). Так, в случае уреазы идут на компромисс, завершая реакцию при pH между 7 [183] и 8,5 [184]. Там, где это можно, реакцию и показания необходимо разделить на две ступени; например, ранее определяли мочевины при полном анализе крови электродом с воздушным зазором [190]. Лучше всего в этом случае расположить электроды в протоке для отделения биохимической реакции от индикаторного электрода и непосредственно перед электродом

произвести необходимую корректировку pH. При этом во многих случаях можно биоактивное вещество связать на поверхности нейлонового рукава [191] и таким образом получить реактор для автоанализатора фирмы «Technicon»[®]. Длину рукава и скорость истечения (время реакции) легко оптимизировать эмпирически.

При выборе области концентраций для анализа следует наблюдать за тем, чтобы не вводить слишком большие количества субстрата.

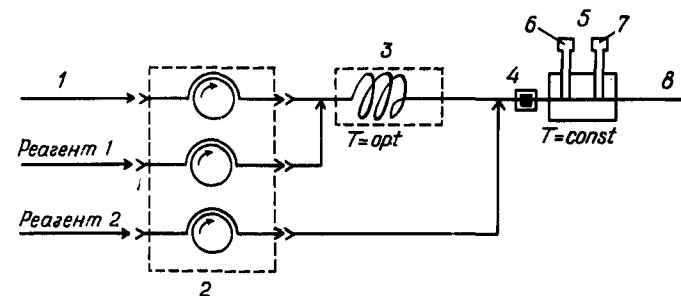


Рис. 3.12. Проточная схема для определения активности фермента и концентрации субстрата.

1 — проба; 2 — многоканальный перистальтический насос; 3 — ферментный реактор; 4 — дегазатор; 5 — измерительная ячейка; 6 — измерительный электрод; 7 — электрод сравнения; 8 — сток.

Нернстовскую зависимость можно получить только в субстратпропорциональной области кинетики Михаэлиса — Ментена. При насыщении субстрата (достижение максимальной скорости) э. д. с. не пропорциональна концентрации субстрата. Кроме того, при проточном методе имеется возможность выбрать температуру для реакции и определения. Так как время отклика у датчиков, построенных по типу «сэндвича», обусловлено диффузией и не является поэтому слишком быстрым, то измерение в потоке не обязательно связано с увеличением продолжительности анализа. На рис. 3.12 приведен такой способ измерения.

Как следует из табл. 3.7, большинство биохимических реакций может происходить одновременно с образованием вещества, определяемого ионселективным электродом. В данном случае при проточной системе нет проблем для создания последовательно включенных реакторов.

4. ИЗМЕРИТЕЛЬНАЯ ТЕХНИКА, ИСПОЛЬЗУЕМАЯ ПРИ РАБОТЕ С ИОНСЕЛЕКТИВНЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ

4.1. Эквивалентная электрическая схема электродной измерительной цепи с переносом

При работе с ионселективными электродами основная задача заключается в том, чтобы по возможности точно измерить э. д. с. электродной измерительной цепи. Для этого необходим измерительный прибор с достаточно высокой, но с электрохимической точки зрения целесообразной точностью. На рис. 4.1 проведена электрическая цепь с ионселективным измерительным электродом в паре с одним из обычных электродов сравнения. Это и есть измерительная цепь с переносом. Измеряемая разность потенциалов представляет собой гальвани-потенциал $\Delta\phi_4$. По причинам, рассмотренным в разд. 2.1, приходится ограничиться измерением их разности потенциалов. Если требуется сопоставить измеренное изменение $\Delta\phi_4$ с соответствующим изменением активности определяемого иона в согласии с уравнением Нернста, то необходимо все другие компоненты измерительной цепи поддерживать постоянными. Для оценки ошибки измерения следует более точно рассмотреть отдельные компоненты измерительной цепи.

Так, $\Delta\phi_1$ является гальвани-потенциалом на границе раздела фаз двух разных металлов в месте соприкосновения серебряной проволоки (обычно применяемой в качестве первичного отвода) с медной проволокой измерительной цепи. Если не учитывать поверхностные потенциалы (ср. $\Delta\chi$, разд. 1.1), то э. д. с. такого контакта известна как контактная разность потенциалов. Значение $\Delta\phi_1$ может сильно зависеть от температуры, как это и наблюдается в случае аналогично приготовленных термоэлементов. Так, контакт Ag/Cu имеет температурный коэффициент $10^{-4} \text{ мВ} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$, контакт Cu с паяльным оловом уже $10^{-3} \text{ мВ} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$, а контакт Cu/CuO имеет довольно высокий коэффициент $-1 \text{ мВ} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$. Именно о последнем контакте следует помнить при использовании корродирующих медных штеккеров. Поэтому при прецизионных измерениях, проводимых с большой точностью и чувствительностью ($\leq 0,1 \text{ мВ}$), необходимо следить за чистотой контактов и пытаться предотвращать температурные изменения.

$\Delta\phi_2$ представляет собой равновесный гальвани-потенциал на границе раздела фаз: внутренний раствор/внутренний полуэлемент сравнения (в большинстве случаев Ag/AgCl). В первую очередь он зависит от

активности таких ионов внутреннего раствора, которые принимают участие в электродной реакции с этим полуэлементом (в случае Ag/AgCl, следовательно, a_{Cl^-}). Только при постоянстве активности $\Delta\phi_2$ можно рассматривать как постоянную величину. Что касается значения члена $R \cdot C$ на этой границе раздела фаз, а также всех других величин,

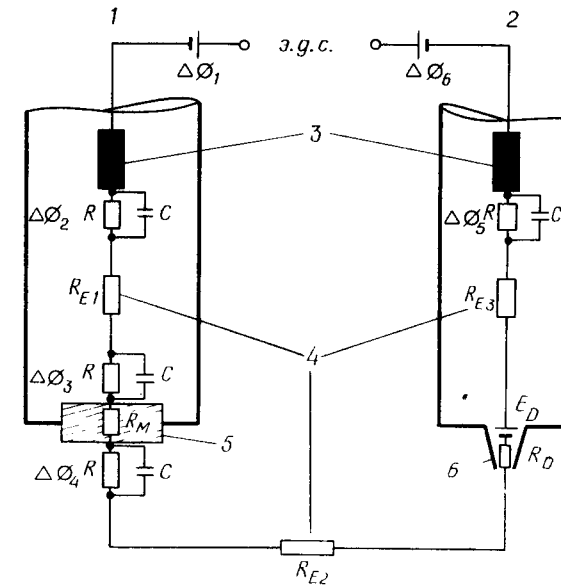


Рис. 4.1. Эквивалентная электрическая схема э. д. с. измерительной цепи с переносом.

1 — измерительный электрод; 2 — электрод сравнения; 3 — полуэлемент сравнения; 4 — проводимость; 5 — иончувствительная мембрана; 6 — диафрагма солевого мостика.

то следует обратиться к разд. 1.1. R представляет собой сопротивление граничных поверхностей и может иметь разную природу. Так, речь может идти о поляризационном сопротивлении, которое возникает при прохождении тока через границу раздела фаз. Концентрация ионов, участвующих в электродной реакции, уменьшается вблизи поверхности электрода, что, по крайней мере на этом участке, понижает проводимость, т. е. увеличивает сопротивление. Однако речь может идти также о так называемом *сопротивлении реакции*, которое возникает в случае, если электродная реакция, поддерживающая ток, кинетически заторможена, так, как это показано на примере осаждения водорода на ртути или свинце в разд. 1.3. Разумеется, что на реальных контактах могут идти оба процесса одновременно. Согласно модели, рассмотренной в разд. 1.1, C представляет собой емкость двойного электрического слоя на поверхности границы раздела фаз. Сопротив-

ление R_E , обусловлено проводимостью внутреннего раствора, в то время как R в зависимости от свойств граничных поверхностей может принимать самые разные значения (мерой служит плотность тока обмена i_0); сопротивлением внутреннего раствора при обычно применяемых концентрациях электролита 0,01–0,1 М (для Ag/AgCl-электрода соответственно NaCl или KCl) можно пренебречь. Это справедливо прежде всего в том случае, если сопротивление ионселективной мембраны на несколько порядков больше.

$\Delta\phi_3$ — это равновесный гальвани-потенциал на внутренней границе раздела фаз ионселективной мембраны. Для него справедливо все то же, что и для $\Delta\phi_2$, т. е. значение этого потенциала также можно рассматривать как постоянную величину, если активность соответствующих ионов, участвующих в электродной реакции (в этом случае измеряемый ион во внутреннем растворе), не изменяется. Сопротивление R_M активной фазы часто имеет наибольшее значение из всех сопротивлений измерительного контура. Оно определяет поэтому падение напряжения $i_m \cdot R_M$ и тем самым ошибку измерения э. д. с. при токе i_m в измерительном контуре, заданном входным сопротивлением измерительного прибора.

$\Delta\phi_4$ является собственно *измеряемой переменной*, представляющей собой изменение гальвани-потенциала на внешней границе раздела фаз ионселективной мембраны. Необходимо отметить, что в данном случае R и C зависят от соответствующего измерительного раствора и, следовательно, могут меняться. Электронный член торможения $R \cdot C$ играет прежде всего большую роль при исследовании быстрого изменения активности в среде. С этим приходится сталкиваться, например, при кинетических измерениях и при физиологических исследованиях, когда необходимо по возможности быстро получить результаты (ср. *C*-нейтрализацию в разд. 6.1.2.4).

Между гальвани-потенциалом $\Delta\phi_4$ и равновесным гальвани-потенциалом $\Delta\phi_5$ на внешнем электроде сравнения имеется еще сопротивление измерительного раствора R_{E_2} . В некоторых случаях оно может принимать значение, *превышающее сопротивление ионселективной мембраны*. Так, при контроле чистоты дистиллированной воды довольно часто получают невоспроизводимые или дрейфующие результаты. Если сопротивление между измерительным электродом и электродом сравнения больше, чем входное сопротивление применяемого измерительного прибора, то при измерении создается такое впечатление, как будто оба электрода находятся в воздухе. Если для установления фоновой проводимости в измерительном растворе достаточно электролита солевого мостика, выходящего из диафрагмы электрода сравнения, то измеряемое значение изменяется во времени. В самом начале измерения падение напряжения $R_{E_2} \cdot i_m$ в растворе еще довольно велико. Только при дальнейшем увеличении проводимости за счет диффузии ионов солевого мостика электрода сравнения в измеряемый раствор падение напряжения постепенно уменьшается и получают истинное значение

э. д. с. измерительной цепи. *При измерениях в таких средах к растворам добавляют индифферентный электролит.*

В случае измерительной цепи с переносом, схема которой приведена на рис. 4.1, между обоими равновесными гальвани-потенциалами $\Delta\phi_4$ и $\Delta\phi_5$ имеется еще диффузионный потенциал E_D и соответствующее сопротивление диафрагмы R_D (в большинстве случаев < 1 кОм). Причины отклонения этого диффузионного потенциала от постоянной величины и методы его стабилизации описаны в разд. 2.3. В обычных лабораторных условиях при работе с небольшими измеряемыми токами ($i_m < 10^{-12}$ А) падением напряжения $i_m \cdot R_D$ можно пренебречь прежде всего потому, что сопротивление ионселективной мембраны в большинстве случаев значительно больше. Но если через диафрагму проходят более высокие рассеянные токи и токи утечки (например, в промышленности при применении заземленной арматуры ср. рис. 6.6), которые не проходят дальше через ионселективную мембрану, то в этом месте может возникнуть мешающее падение напряжения, искажающее результат измерения. То же имеет место при засорении диафрагмы. В этом случае сопротивление R_D резко возрастает. Поэтому при прецизионных измерениях, когда необходимо работать с измерительной цепью с переносом, следует предпочитать соединение на шлифах, которое легко поддерживать в чистоте. При измерениях в плохо проводящих средах высокая скорость перехода ионов электролита солевого мостика быстро обеспечивает необходимую для измерения фоновую проводимость.

Сопротивление R_E раствора солевого мостика обуславливает далее $\Delta\phi_5$ — равновесный гальвани-потенциал на границе раздела фаз полужелемент электрода сравнения/раствор солевого мостика. Как и во всех других случаях, этот гальвани-потенциал зависит от активности ионов, участвующих в электродной реакции. Так как при применении солевого мостика она поддерживается постоянной, то $\Delta\phi_5$ можно рассматривать как постоянную величину. В данном случае необходимо дополнительно учитывать небольшое поляризационное сопротивление (неполяризуемый электрод, ср. разд. 1.2), так как через эту граничную поверхность, особенно в промышленных условиях с применением заземленной арматуры, могут протекать значительные рассеянные токи, и изменить равновесный гальвани-потенциал. И наконец, необходимо указать на гальвани-потенциал $\Delta\phi_6$, который появляется в месте соприкосновения двух металлов. Для него справедливо все то, что было сказано для потенциала $\Delta\phi_1$. В случае однородных металлических контактов $\Delta\phi_1$ и $\Delta\phi_6$ взаимно компенсируются.

Этот детальный анализ электродной измерительной цепи имел целью дать представление о сложности измерения э. д. с., выглядящего на практике так просто. В тех случаях, когда точность измерения не должна превышать ± 5 мВ, многим можно пренебречь. Но при работе с ионселективными электродами часто требуется возможно более высокая точность измерения электрохимической ячейки, чтобы соответ-

венно иметь точные и воспроизводимые результаты анализа. Приведенные сведения о свойствах электрохимических цепей указывают на бессмысленность попыток увеличить точность анализа только при помощи более прецизионного и более чувствительного измерительного прибора!

4.2. Об измерении э. д. с. электродной цепи

Предыдущий раздел и разд. 1.3, в которых шла речь о плотности тока обмена, о поляризующихся и неполяризующихся электродах, показывают, насколько важно измерять э. д. с. между обоими электродами по возможности в отсутствие тока. Непосредственное подключение выводов обоих электродов к измерительному прибору с магнитоэлектрической системой, например к широко распространенному универсальному измерительному прибору без электронного усиления, только в самых редких случаях (очень высокая плотность тока обмена на обоих электродах, небольшое внутреннее сопротивление электродной измерительной цепи) приводит к измерению действительного равновесного значения э. д. с. Хотя в принципе при помощи соответствующих хороших гальванометров таким образом можно точно измерить напряжение на клеммах, еще не известно, можно ли в данном случае говорить о стационарном значении э. д. с. Требование к измерению напряжения при очень небольшом токе можно пояснить на примере измерения напряжения на заряженном конденсаторе. На рис. 4.2 показаны процессы, происходящие при измерении напряжения на заряженном конденсаторе при помощи низкоомного вольтметра. В данном случае речь идет о чем-то подобном короткому замыканию обеих пластин конденсатора. Процесс измерения в этом случае сразу привел бы к выравниванию зарядов. Следовательно, на вольтметре получали бы только кратковременные отклонения (импульсы тока) до тех пор, пока конденсатор не разрядился бы через измерительную катушку. Работа, которая затрачивается системой (в данном случае системой заряженных пластин конденсатора) при измерении напряжения, слишком велика по сравнению с работой, аккумулированной в системе, которую, собственно говоря, и требуется определить измерением напряжения. Полное отсутствие тока при измерении э. д. с. также мало реально, так как взаимодействие с измерительным прибором происходит только при прохождении тока. Ток в измерительном контуре i_m и ток, проходящий через мембрану, должны быть небольшими по сравнению даже с самой малой плотностью тока обмена i_0 на граничных поверхностях электродов, чтобы не нарушать энергетическое равновесие:

$$\text{Химическая энергия} = \text{Электрическая энергия}$$

По сравнению с ионселективными электродами электроды первого и второго рода, а также окислительно-восстановительные электроды имеют часто плотность тока обмена порядка $i_0 > 10^{-3} \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$, которые

могут допускать ток до 10^{-6} А . Поэтому этот метод измерения не имел прежде такого значения. Во многих учебниках в этой связи упоминается метод компенсации по Поггендорфу, по которому к измеряемой э. д. с. подключают встречную равную э. д. с. и таким образом

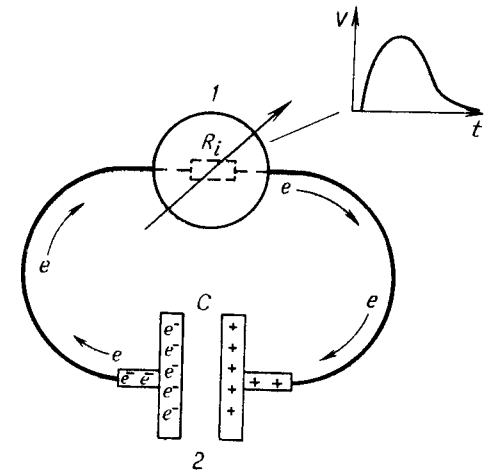


Рис. 4.2. Измерение напряжения на конденсаторе.

1 — измерительный прибор; 2 — конденсатор.

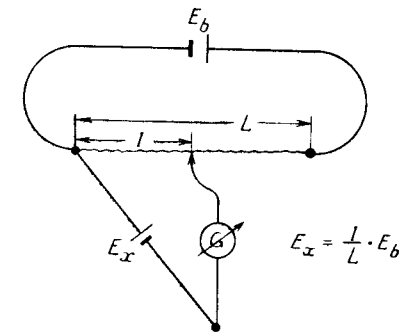


Рис. 4.3. Измерение э. д. с. методом компенсации Поггендорфа.

пытаются исключить слишком большой ток в измерительном контуре. На рис. 4.3 показана схема этого метода. Напряжение компенсации с потенциометрическим отводом на реохорде изменяют до тех пор, пока чувствительный гальванометр G уже больше не регистрирует тока. В таком случае оба напряжения равны, и при применении нормального элемента [например, полуэлемента Вестона со стандартным потенциалом (1,01841 В)] можно непосредственно вычислить э. д. с. электродов из соотношения плечей реохорда. Так как при этом методе стрелка гальванометра не обязательно полностью отклоняется, можно уменьшить ток на величину отклонения. Но для большинства ионсе-

лективных электродов этот метод в таком виде применять нельзя, так как, во-первых, он не дает гарантий для очень небольшого тока измерительного контура ($i_m < 10^{-12}$ А) и, во-вторых, в измерительной цепи в некомпенсационном состоянии происходит короткое замыкание на участке реостатной проволоки, что также может привести к неравновесным состояниям на электродах с дрейфующими параметрами.

4.3. О выборе прибора для измерения э. д. с.

Для большей ясности эквивалентную электрическую схему измерительной цепи, детально приведенную на рис. 4.1, можно представить

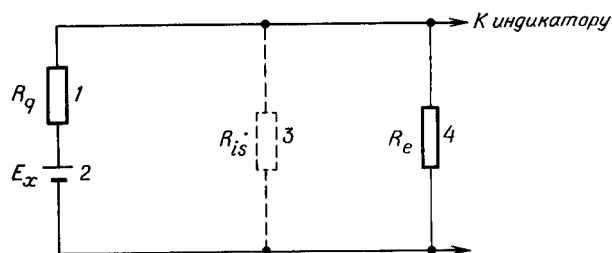


Рис. 4.4. Эквивалентная электрическая схема входа усилителя.

1 — сопротивление источника; 2 — измерительная цепь; 3 — сопротивление изоляции; 4 — входное сопротивление измерительного прибора.

упрощенно. На рис. 4.4 R_q — это сумма сопротивлений измерительной цепи и в данном случае обозначается как сопротивление источника.

R_e — входное сопротивление применяемого измерительного прибора. В этой упрощенной схеме э. д. с. электродов нагружается входным сопротивлением, если оно значительно меньше, чем сопротивление источника. В принципе ошибку измерения, вызванную неправильным подбором сопротивлений, можно вычислить по следующей формуле:

$$\% \text{ ошибки} = \frac{\text{Сопротивление источника}}{\text{Сопротивление источника} + \text{Входное сопротивление}} \cdot 100. \quad (48)$$

Для того чтобы ошибка измерения была менее 0,1%, необходимо, чтобы входное сопротивление прибора было в 1000 раз больше, чем сопротивление источника электродной цепи. У ионселективных электродов можно ожидать сопротивления до 1000 МОм (стеклянные электроды при температуре $< 10^\circ\text{C}$), т. е. входное сопротивление измерительного прибора должно составлять $> 10^{12}$ Ом. Из всех измерительных приборов напряжения такое высокое входное сопротивление имеют так называемые *электрометры*. Специально для измерения э. д. с. измерительных цепей стеклянными рН-электродами с 1935 г. выпускаются так называемые *рН-метры*. Они имеют наряду со шкалой, калиброванной в милливольтгах, еще шкалу рН, которая проградуирована дополнитель-

но в соответствии с нернстовским угловым коэффициентом э. д. с., зависящим от температуры (при 25°C через каждые 59,16 мВ на единицу рН). Эта шкала, естественно, может служить также для показаний аналогично определяемых значений рН и других однозарядных

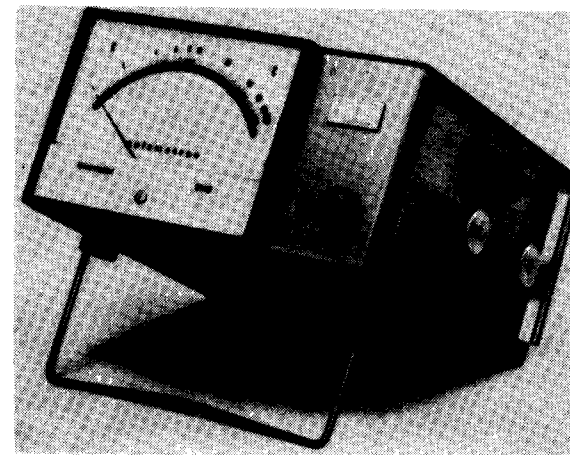


Рис. 4.5. Ионметр с аналоговой шкалой и перфокартами программирования («Polymetron»).

катионов при использовании соответствующего ионселективного электрода. Для двухзарядных катионов угловой коэффициент Нернста в два раза меньше и при 25°C равен 29,6 мВ на порядок.

При использовании рН-метра для определения концентрации анионов отклонение стрелки на шкале происходит в противоположном направлении. Некоторые, более новые измерительные приборы приспособлены для работы с ионселективными электродами. Они имеют переключатели, при помощи которых можно установить вид определяемого иона (катион или анион) и его заряд (одно- или двухзарядные), чтобы тем самым можно непосредственно использовать рН-шкалу. Кроме того, в приборе имеется логарифмическая шкала для прямого отсчета активности или концентрации ионов (рис. 4.5). Схему рН-метра можно разделить на три блока. Первый блок — входная цепь служит для преобразования импеданса сопротивления. В имеющихся в настоящее время в продаже приборах для этого используют преимущественно вход с полевым транзистором или емкостно-диодный вход. Затем идет второй блок — усилитель мощности. Потребление мощности индикаторного устройства (например, измерительный прибор магнитоэлектрической системы) в большинстве случаев слишком велико по сравнению с мощностью усиления первой ступени. Так, если преобразование полного сопротивления (высокоомное — низкоомное) произво-

дит первая ступень, усилитель мощности можно вмонтировать в низкотомный блок схемы. В зависимости от того, модулировалась ли измеряемая э. д. с. перед входом во входную цепь (усилитель переменного напряжения), ко второму блоку можно отнести электронную схему демодуляции, которая выравнивает усиленное переменное напряжение без сдвига фаз. Третий блок рН-метра – индикаторное устройство и другие функциональные элементы (выключатели, мВ – рН, регулятор калибровки, компенсатор температуры, устройство, учитывающее отклонение углового коэффициента Нернста от теоретического). В зависимости от типа выходных устройств различают аналоговые приборы с растянутой или обычной шкалой, цифровые и компенсационные приборы, которые в зависимости от положения потенциометра (ср. схему Поггендорфа) по отношению к шкале позволяют проводить отсчет в аналоговом или цифровом варианте.

Выбор возможного варианта прибора определяется характером задачи. Самыми дешевыми приборами являются рН-метры с аналоговым устройством. Отсчет показаний происходит в этом случае при помощи прибора магнитоэлектрической системы. Чтобы полностью исключить возможную неточность при визуальном считывании результатов со шкалы (примерно 10–20 см), необходим прибор с подвеской на ленточных растяжках хорошего класса 0,5. В противном случае нужно смириться с отклонением от линейности > 0,5%. Отсчет можно улучшить вдвое, применяя суженную шкалу. В этом случае диапазон измерения делится на две части (от 0 до 8 рН и от 6 до 14 рН). Переключателем устанавливаются необходимый диапазон. Незначительное потребление тока, прежде всего при работе с интегральными схемами и операционными усилителями, позволяет работать с этими приборами на батареях и аккумуляторах. Точность отсчета в большинстве случаев находится в пределах от $\pm 0,03$ до $\pm 0,05$ рН или от ± 3 до ± 5 мВ. Это дает при измерении однозарядных ионов ошибку в определении активности или концентрации 15–20%, которая при измерении двухзарядных ионов удваивается. Однако для обычных оценочных анализов (например, при геологическом анализе в полевых условиях) этого бывает достаточно.

При более высоких требованиях к точности анализа необходимо применять более прецизионные измерительные приборы. По стоимости для этого подходят прежде всего приборы с аналоговой системой или с дополнительной растянутой шкалой. В них всю шкалу можно растянуть на 1,4 или 2 единицы рН. У некоторых приборов соответствующее значение рН или мВ можно отнести к нулевой отметке (с которой начинается отсчет) при помощи прокалиброванного переключателя диапазонов. В соответствии со схемой в данном случае имеют дело с методом частичной компенсации, так как расширение шкалы становится возможным при компенсации части усиленного исходного напряжения переключателем диапазонов с использованием точного и линейного каскада сопротивлений, питаемых обратным напряжением.

Поэтому регистрируют только небольшой остаток напряжения. Нелинейность индикатора, зависящая от качества применяемого измерительного прибора магнитоэлектрической системы в данном случае накладывается на измерения, а ошибка возникает только в меньшем диапазоне. Предпосылкой этого является тот факт, что компенсационное напряжение точно установлено. рН-Метры с аналоговой растянутой шкалой дают точность отсчета приблизительно $\pm 0,01$ рН или ± 1 мВ. Эта точность вполне достаточна для многих обычных анализов, которые проводят при помощи измерительной цепи с переносом, так как сама электродная цепь во многих случаях дает ненамного большую точность (ср. разд. 2.3 о диффузионном потенциале). Несмотря на то что формально такой прием приводит к увеличению шкалы в 7–10 раз, из электрохимических соображений необходимо, чтобы калибровочный и анализируемый растворы отличались не более чем на единицу. Приборы с растянутой шкалой, но без упомянутой точно установленной нулевой точки можно приобрести дешевле по сравнению с приборами с суженной шкалой.

При более высоких требованиях к точности измерения, которую, однако, можно достигнуть при применении лишь электродных цепей без переноса, необходимо обратиться к компенсационным и цифровым измерительным приборам. Компенсационные приборы работают в принципе по компенсационной схеме Поггендорфа с той лишь разницей, что э. д. с. компенсируется после происходящего превращения импеданса и усиления э. д. с. Так как потенциометр может быть линейно проградуирован с точностью большей, чем 0,05%, то тем самым по всему измерительному диапазону получается очень высокая точность. Таким образом, при помощи высокоразрешающих потенциометров можно достигнуть длин шкал в несколько метров, что обеспечивает точность отсчета более $\pm 0,001$ рН или $\pm 0,1$ мВ. Недостатки компенсационных приборов заключаются в том, что процесс измерения ручной настройкой потенциометра занимает больше времени (в зависимости от квалификации сотрудника 10–60 с), а при дрейфе э. д. с. измерение усложняется и иногда становится невозможным. Поэтому этот метод измерения в обычных условиях применяется реже. Имеются, однако, приборы, производящие эту настройку автоматически при помощи серводвигателя (фирма «E.I.L.»).

Цифровые рН-метры пригодны как для обычных, так и для прецизионных измерений. Устройства этого типа являются приборами будущего вследствие большой точности ($\sim 0,1\%$) и более удобного отсчета, они уже имеются в продаже по ценам менее 2000 нем. марок (ФРГ) (см. рис. 4.6).

Для всех методов индикации одинаковые трудности вызывают дрейф потенциала, обнаружение и регистрация равновесного значения потенциала. Это присуще каждому ионселективному электроду. Следовательно, для использования максимальной точности каждого прибора требуется своевременная регистрация данных. Для определения необхо-

димого момента может быть полезным параллельно включенный потенциометрический самописец. Во многих случаях на основании зарегистрированной записи э. д. с., судя по кривой, можно с большим основанием решить, насколько близко к равновесному полученное э. д. с. Для этого вполне достаточно небольшого дешевого самописца.

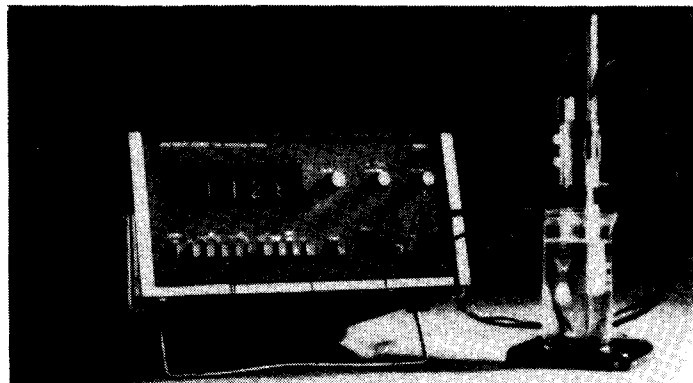


Рис. 4.6. Цифровой рН/Ион-метр.

В заключение следует перечислить некоторые требования к практически используемому ионометру и обобщить уже упомянутые [213].

- 1) Простота обслуживания. Так как измерения часто проводят, не зная заряда анализируемого иона, то к каждому ионселективному электроду должна быть придана перфокарта для правильного подключения прибора (ср. рис. 4.5). На такой карте можно указать также соответствующую изотермическую характеристику. Уместно иметь информацию о всех серийно выпускаемых приборах.
- 2) Возможность получения данных по концентрации в цифровой форме при прямом потенциометрическом измерении.
- 3) Определение концентрации стандартных калибровочных растворов методом добавок (например, инкрементная шкала в аналоговых приборах).
- 4) Входное сопротивление более 10^{12} Ом.
- 5) Ошибка измерения не более $\pm 0,1$ мВ по всему диапазону измерения напряжения $\pm 1,5$ В.
- 6) Точное определение концентрации в трех точках динамического диапазона.
- 7) Воспроизводимая настройка температурного потенциометра с точностью $\pm 0,2^\circ\text{C}$.
- 8) Изотермическая характеристика промышленных приборов ($E_{\text{iso}} \pm 1000$ мВ; $C_{\text{iso}} \pm 10$ ра-единиц) (ср. разд. 6.2.1.1).

- 9) Источник напряжения с подвижным контактом и диапазоном настройки ± 1000 мВ.
- 10) Дрейф нулевой точки в пределах 1 мВ за 24 ч.
- 11) Выбор высокоомного дифференциального ввода А – В для подключения двух ионселективных электродов (ср. рис. 5.2, ввод А – В).
- 12) Выбор преобразователя полного сопротивления в непосредственной близости к высокоомному электроду с входным сопротивлением более 10^{14} Ом, изоляция и емкостная нейтрализация для физиологических измерений.

4.4 Свойства электрометрических усилителей

4.4.1. Разрешающая способность

Каждому усилителю свойствен собственный шум, представляющий собой флуктуации индикатора (часто наблюдаемые только в самом чувствительном диапазоне). Этот шум складывается из шумов отдельных блоков (транзисторы, трубки, сопротивления и т. д.). Причиной его являются статистически определяемые неравномерности в движении электронов (тока). Пределы электрического усиления измеряемого сигнала имеют границы там, где полезный усиливаемый сигнал исчезает при слишком большом усилении собственного шума усилителя. Но часто сам измеряемый сигнал «подавляется» шумами. Соотношение сигнал:шум, свойственное источнику э. д. с., нельзя улучшить просто электронным усилением. Это усиление измеряемого сигнала имеет свои границы в случае, если уровень шумов источника ведет к флуктуациям показаний. Как известно, при измерении э. д. с. ионселективным электродом нужно учитывать высокое сопротивление источника. В электронной схеме практически каждое сопротивление является генератором шума. Чем больше сопротивление, тем больше шум. Молекулы материала сопротивления передают при столкновении термическую энергию движения (осцилляции вокруг основных направлений решетки) заряженным частицам (ионам или электронам), что ведет к статистически распределенным элементарным импульсам тока (ток = движению электрических зарядов). Это так называемый *термический шум сопротивления*. Для металлического проводника его можно рассчитать по следующей формуле [214]:

$$E_r = \sqrt{(h \cdot f / k \cdot T) [\exp(h \cdot f / k \cdot T) - 1]^{-1} \cdot 4k \cdot T \cdot R \cdot b} \quad (49)$$

или приближенно для $T = 300$ К

$$E_{r, \text{effektiv}} = 0,13 \sqrt{R \cdot b} \text{ [мкВ} \cdot \text{кОм, кГц]}, \quad (50)$$

где h – постоянная Планка; f – частота; k – постоянная Больцмана; T – температура в $^\circ\text{K}$; R – сопротивление; b – ширина полосы.

На рис. 4.7 показана зависимость теоретически ожидаемого [по формуле (50)] шума напряжения [В] от сопротивления источника R и ширины полосы b усилителя. Под шириной полосы понимают диапазон частот, который усиливается полностью. При отсчете усиленного сигнала на приборе с магнитоэлектрической системой ширина полосы может иметь значение 1 Гц. Согласно теоретическим

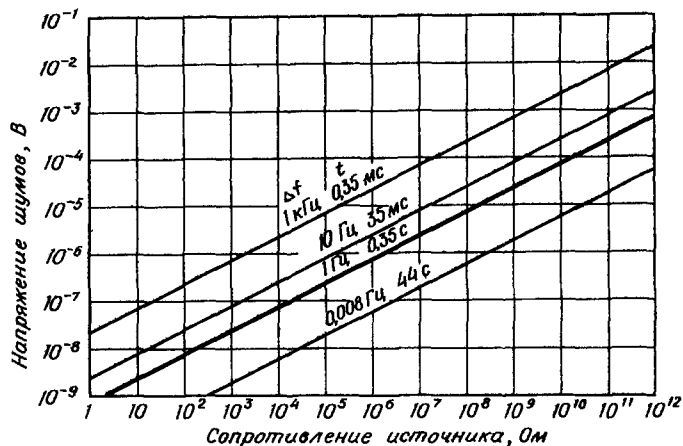


Рис. 4.7. Напряжение шумов сопротивлений в зависимости от ширины полосы усилителя [214].

представлениям, при сопротивлении металлического проводника, лежащем в интервале $10^6 - 10^9$ Ом, нельзя получить разрешения более 0,001–0,01 мВ. В случае материалов ионселективных фаз эти значения, по-видимому, возрастают в несколько раз. Согласно уравнению (50), шум становится меньше с уменьшением ширины полосы b усилителя. Ширину полосы усилителя можно уменьшить при включении в цепь комбинации демпферных $R \cdot C$ -фильтров нижних частот. Но это требует много времени и тем самым увеличивает постоянную времени усилителя. Так, ширине полосы 1 Гц соответствует скорость срабатывания 0,35 с при условии 90% конечного значения э. д. с.

К шуму сопротивления источника сигнала добавляется еще собственный шум усилителя. У электрометрических усилителей высокого класса с закороченным входом и на самом чувствительном диапазоне измерения на индикаторе наблюдается еще шум ± 25 мВ. Это значит, что разрешающая способность измерения электрометрическим усилителем, вероятно, равна 0,02. [Если допустить, что потенциал некоторых электродов сравнения различается менее чем на 0,01 мВ, то необходимо учесть, что сопротивление измерительной цепи двух электродов сравнения значительно ниже и поэтому может быть измерено менее высокочувствительными усилителями (компенсаторами).]

4.4.2. Проблемы изоляции

В упрощенную эквивалентную схему электродной измерительной цепи (рис. 4.4) можно включить еще сопротивление R_{is} параллельно входу электрометрического усилителя, которое соответствует сопротивлению изоляции экранированного измерительного провода (сопротивление между основной жилой кабеля и экраном). Чтобы не возникло короткого замыкания между измеряемой э. д. с. и выводом заземления (электрод сравнения в большинстве случаев связан с землей), это сопротивление точно так же, как и входное сопротивление измерительного прибора, должно, согласно уравнению (48), быть на несколько порядков выше, чем сопротивление источника. Это значит, что при сопротивлении источника 10^{10} Ом сопротивление изоляции должно быть более 10^{13} Ом. *Необходимо особо тщательно поддерживать такое высокое сопротивление по всей длине измерительного кабеля, включая и штепсельный разъем. Так, электролит, растворенный в конденсате влажного воздуха (например CO_2 из воздуха) может вызвать помехи при высокоомных измерениях. Для предотвращения этих коротких замыканий необходимо измерительный прибор постоянно держать включенным. В этом случае тепло, выделяемое прибором, значительно понижает конденсацию влаги на входных гнездах или на высокоомных проводящих пластинах входной электроники. В высокоомных ионселективных электродах со штепсельным кабелем необходимо изоляцию штекера очищать безводным метанолом (ч. д. а). Нарушение изоляции трудно обнаружить, так как показания измерительного прибора в этом случае не изменяются, как при других помехах. В этом случае для проверки принципа действия измерительного прибора пригодно моделирующее устройство рН (например, модель Е 448 фирмы «Metrohm» с точностью калибровки 0,1% мВ или в единицах рН при подключаемом сопротивлении источника 10^9 Ом). Сопротивление электродного кабеля можно проверить электрометрическим мультиметром с диапазоном измерения до 10^{14} Ом (Keithley, Princeton Applied Research).*

4.4.3. Явления зарядки

С явлением статического электричества сталкиваются почти все, кто работает с рН-измерительными приборами. Появление его можно объяснить, исходя из модифицированной формы упрощенной эквивалентной схемы электродной цепи (рис. 4.8). Параллельно входу электрометрического усилителя находится электродная емкость кабеля. Емкость граничной поверхности электрода лежит в пределах $0,1 - 10^3$ мкФ·см⁻², а емкость метрового экранированного электронного кабеля равна 0,0001 мкФ. Прежде чем электродный заряд достигнет входа электрометра, он должен зарядить конденсатор, состоящий из основной жилы измерительного кабеля и относящегося к нему экрана.

Только после этого на пластинах конденсатора (жила кабеля и экран) устанавливается напряжение измерения U в соответствии с формулой

$$U = \frac{q}{C}. \quad (51)$$

U задается э. д. с. электродной измерительной цепи. Емкость C , как и любая емкость, зависит от геометрии, т. е. от пространственного расположения обеих пластин конденсатора (жила кабеля и экрана).

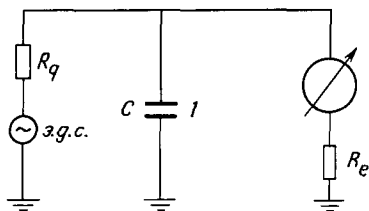


Рис. 4.8. Эквивалентная электрическая схема входа усилителя с учетом емкости электродного кабеля.

l — емкость электродного кабеля.

Число зарядов q , которое накапливается в конденсаторе согласно уравнению (51), в высокоомных цепях электрометрического усилителя изменяется очень медленно, так как в измерительной цепи протекает чрезвычайно малый ток (ток = движущемуся заряду). Если внезапно изменяется геометрия электродного кабеля, рассматриваемого как конденсатор, например при изгибе его, то изменяется емкость C , а соответственно [по уравнению (51)] и величина заряда при заданном напряжении. Но так как в случае экстремально высокоомной измерительной цепи ее очень медленно можно настроить на новое значение, то она прежде всего и определяет напряжение, которое показывает электрометрический усилитель. По истечении некоторого времени снова устанавливается равновесие зарядов при прохождении по электродной цепи очень малого тока, и в этом случае э. д. с. цепи снова становится равной напряжению на «кабельном конденсаторе». Поэтому при работе с высокоомными электродами (прежде всего со стеклянными электродами) происходит кратковременное отклонение стрелки, если электродный кабель сдвинуть с места. У низкоомных электродов, например окислительно-восстановительных электродов или металлических электродов первого рода, этот эффект не так ярко выражен, так как выравнивание зарядов по низкоомной электродной цепи происходит так быстро, что индикатор электрометрического усилителя не фиксирует этого значения. Поэтому в большинстве случаев эти электроды не имеют экранированного кабеля. Индикатор электрометрического усилителя реагирует не только на изменение емкости электродного кабеля, но в высокоомной измерительной цепи еще и на индукционное действие. Известно, что каждый заряд при приближении к фазе материала индуцирует в ней равный по величине, но противоположный

по знаку заряд. В соответствии с этим *внешний* заряд может оказывать подобное воздействие на измерительную линию (провод) и вызвать там изменение заряда. Так как этот дополнительно индуцированный заряд не сразу отводится в высокоомную измерительную цепь электрометрического усилителя, то он приводит к изменению напряжения между жилой измерительного кабеля и внешним выводящим электродом; это изменение регистрируется электрометрическим усилителем до тех пор, пока заряд не исчезнет из измерительной

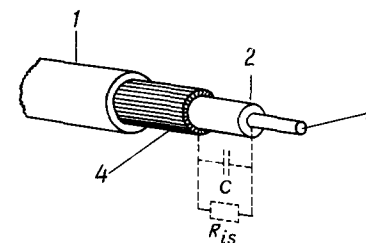


Рис. 4.9. Конструкция экранированного кабеля.

1 — внешняя изоляция; 2 — внутренняя изоляция; 3 — жила кабеля; 4 — металлическая обмотка экрана.

цепи. В этой связи в качестве особых помех следует упомянуть электростатический заряд лаборанта, обслуживающего электрометрический усилитель, обусловленный изолирующей обувью и синтетической одеждой. Если учесть, что такие заряды могут привести даже к образованию искры (> 2000 В), то становится понятным их мешающее влияние при экстремально высокоомных измерениях э. д. с. Влияние значительных внешних зарядов пытаются исключить экранированием сигнализирующего кабеля. Для этого, как показано на рис. 4.9, проводку обматывают проводящей тканью, которая соединяется с землей электрометрического усилителя. Тем самым индуцируется обратный заряд в основном на этот экран, с которого он без большого сопротивления сразу же уходит в землю. Там, где на высокоомной входной стороне усилителя экранирование нарушается, по-прежнему можно наблюдать явления электростатической индукции. Поэтому при использовании ионселективных электродов с высокоомной активной фазой *металлический экран должен доходить до конца электрода*. Хотя раствор электролита (измеряемый раствор) во многих случаях также выполняет роль экрана, при работе с разбавленными и плохо проводящими растворами все-таки могут возникнуть в этом отношении трудности. Так, при применении некоторых жидкостных ионнообменных электродов можно добиться устойчивого показания на измерительном приборе, если обернуть электроды алюминиевой фольгой и ее соединить с землей. Если и это не помогает, то нужно всю измерительную аппаратуру поместить в фарадеевский кожух.

Электрод сравнения, будучи низкоомным электродом, как правило, связан с низкоомной стороной входа электрометрического усилителя так, что индуцируемый заряд сразу же отводится. Поэтому кабель

электродов сравнения не экранируют. Исключение составляют электроды сравнения, которые предусмотрены для режима работы потенциостата, так как они подключаются к высокоомной стороне элетрометрического усилителя. В случае низкоомного измерительного электрода ($< 1 \text{ МОм}$) электростатическая индукция почти не мешает, так как заряд через электродную цепь, т. е. через раствор электролита и электрод сравнения, беспрепятственно уходит в землю.

Однако остается еще один вид помех — шум кабеля. Этот эффект появляется, если при движении экранированного кабеля электрода обмотка экрана трется о полиэтиленовую или тефлоновую изоляцию и возникает статическое электричество. В данном случае можно использовать так называемый бесшумный кабель. Кабель этого типа имеет полиэтиленовую изоляцию (чтобы избежать пьезоэлектрических эффектов тефлона), которая покрыта слоем графитового порошка или проводящим слоем пластмассы.

При работе с высокоомными измерительными электродами нужно следить за тем, чтобы кабель был стабилен и не вибрировал. Кроме того, в непосредственной близости от электродов и электродного кабеля не должны проходить никакие токопроводящие сетевые кабели. В этом случае (по принципу трансформатора) магнитные поля, для которых этот экран недостаточно эффективен, индуцируют переменное напряжение с частотой сети. Такие индуцированные напряжения переменного тока индикатор в силу своей инерции показывает не сразу. Но усилитель при этом легко может войти в область насыщения, так как при этом усиление нелинейно. Проследивая э. д. с. измерительной цепи по осциллографу (при некоторых физиологических исследованиях), можно заметить треск в сети и его помехи.

4.4.4. Цепи возврата

Так называемые цепи возврата или контуры заземления можно получить, соединив гальванически с точки зрения измерения несколько приборов с собственным питанием от сети. При работе с ионселективными электродами речь идет в большинстве случаев о подключении самописца или осциллографа к выходу самописца применяемого электрометрического усилителя. Часто на цепи возврата не обращают внимания и обусловленные ими помехи приписывают самому измерительному прибору, «который сегодня не в духе», или «плохому заземлению штепсельной розетки», так как другая штепсельная розетка, как показывает опыт, «позволяла проводить более точные измерения», и т. д. Из рис. 4.10 видно, что такое цепи возврата. На этом рисунке показана только предохранительная контактная проводка — заземление каждого соединения, соответствующего нормам VDE*. Эта упрощенная схема показывает, что оба прибора соединены гальванически,

так что, если учесть предохранительную проводку, соединяющую обе штепсельные розетки возможно более коротким путем, образуется замкнутый контур — цепь возврата. Гальваническое соединение обоих

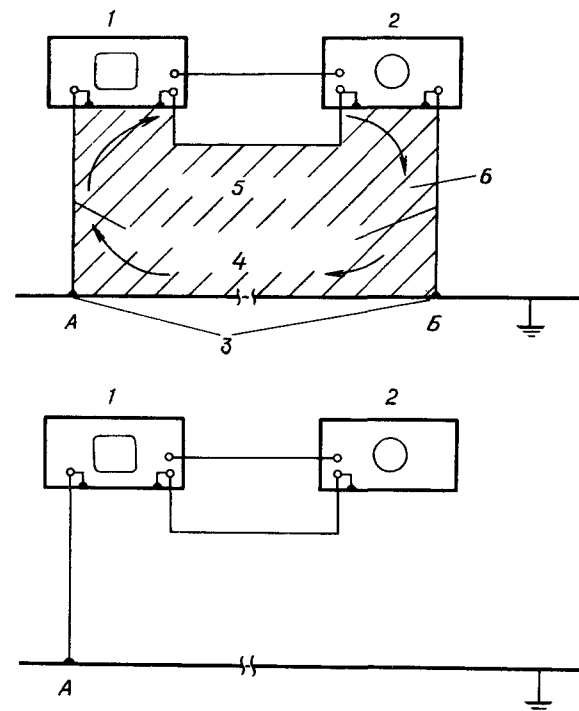


Рис. 4.10. Измерительное устройство с цепью возврата и без нее.

1 — прибор А; 2 — прибор Б; 3 — штепсельная розетка; 4 — предохранитель подключения прибора; 5 — цепь возврата (контур заземления); 6 — трансформированная площадка.

приборов можно осуществлять по-разному, так как в некоторых экспериментальных конструкциях оба прибора касаются непосредственно корпусами. Экранирующая проводка между обоими приборами, если она, как обычно, поддерживается потенциалом заземления, вызывает тот же эффект. В зависимости от схемы цепь можно также замкнуть через землю схемы (часто называемую отрицательным выходным или входным полюсом). В некоторых приборах заземление сигнала отделяется от заземления корпуса сопротивлением 1 Ом. В этой цепи возникает ток, если есть гальваническая активность (например, контактный потенциал), если между заземлениями схем соединенных приборов имеется разность потенциалов. Вследствие нестабильности «фона переменного тока» возникают самые большие помехи, если электрические

* Союз электриков ФРГ. — Прим. перев.

и магнитные поля переменного тока пересекают контур проводника (принцип динамо-машины). Из-за большой длины цепи возврата (штепсельные розетки могут при определенных условиях находиться в разных помещениях) большое влияние оказывает имеющееся везде поле сети переменной частоты. Однако входные усилители большинства приборов имеют специальные устройства для подавления этой частоты. Но возможности таких устройств ограничены небольшим диапазоном частот (~ 50 Гц), а поля других частот (например, искры переключателя, моторы без защиты от помех и т. д.) при больших цепях возврата могут влиять на стабильность показаний. В этом случае помочь может только гальванический прерыватель или укорочение цепи возврата. Различные измерительные приборы, которые соединены сигнальными проводками, нужно подключать к одной штепсельной розетке, а площадь, трансформируемая сетевыми кабелями, должна быть небольшой. Специально для этого применяют универсальную штепсельную розетку «E 550» фирмы «Metron», которая еще имеет дополнительно дроссель для устранения мешающих сигналов в диапазоне частот 1 кГц – 1 МГц.

5. ТЕХНИКА АНАЛИЗА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИОНСЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

В данном разделе описаны различные методы калибровки приборов и методы анализа, которые можно использовать при работе с ионселективными электродами. В зависимости от метода в каждом отдельном случае в результате измерения определяют активность или концентрацию соответствующего иона. В основе всех аналитических методов, использующих ионселективные электроды, лежит уравнение Нернста. В разд. 1.2 показано, как это уравнение можно вывести теоретически. На практике часто сталкиваются с небольшим отклонением от уравнения Нернста. Но поскольку это отклонение воспроизводимо, такие электроды можно использовать для аналитических целей. Для того чтобы проверить, насколько точно соответствует работа электрохимической цепи уравнению Нернста, необходимы калибровочные растворы с точно известными активностями. Для этого нужно знать средние коэффициенты активности соответствующих ионов, которые не всегда достаточно точно известны. Именно поэтому в аналитической практике в большинстве случаев применяют эмпирическую форму уравнения Нернста

$$E = E' \pm S \lg a_M, \quad (52)$$

где E – э. д. с. электродной измерительной цепи; E' – э. д. с. электродной измерительной цепи в растворе с $\lg a_M = 0$, т. е. $a_M = 1$; $\pm S$ – угловой коэффициент со знаком (+) для катионов и со знаком (–) для анионов (при 25° С теоретическое значение равно 59,16 мВ/заряд на порядок активности). Уравнение (52) в полулогарифмических координатах можно рассматривать как уравнение прямой. Для однозначного описания прямой достаточно двух параметров: двух точек, лежащих на прямой, или точки и тангенса углового коэффициента э. д. с. Поэтому каждый ионселективный измерительный электрод необходимо калибровать по меньшей мере двумя эталонными растворами, если по значению э. д. с. хотят непосредственно судить об активности или концентрации определяемого иона (прямая потенциометрия). При проведении потенциометрического титрования нет необходимости в точной калибровке, так как в данном случае достаточно только точка наибольшего относительного изменения э. д. с. Применение того или иного

аналитического метода зависит от ряда условий. Если необходимо быстро и просто провести анализ, то применяют метод прямой потенциометрии. Если же необходима большая точность, то предпочитают проводить титрование. Кроме того, возможна комбинация обоих методов, например метод добавок (внутреннего стандарта) и метод Грана. Необходимо отметить, что в дальнейших рассуждениях принято, что калибровочный и анализируемый растворы имеют одинаковую температуру (термостатированы).

5.1. Метод калибровочных кривых

Построение калибровочной кривой, пожалуй, является самым наглядным методом определения как активности, так и концентрации определяемого иона в растворе. Но даже при применении какого-либо другого метода для проверки функции электрода необходимо постоянно снимать калибровочную кривую. Как правило, при этом исходят из 0,1 М раствора определяемого иона (для цианидного электрода используют 0,01 М вследствие разрушения активной фазы), который постепенно разбавляют до тех пор, пока на измерительном приборе больше не заметен эффект разбавления. После этого наносят измеренные значения э.д.с. в линейном масштабе на ось ординат, а на ось абсцисс — концентрацию в логарифмическом масштабе. Таким образом получают калибровочную кривую для соответствующей электродной цепи. Нижним пределом обнаружения считается концентрация определяемого иона, начиная с которой калибровочная прямая отклоняется от линейной зависимости в пределах точности измерения. По предложению IUPAC пределом обнаружения при использовании иончувствительной измерительной техники по аналогии с другими физико-химическими методами считается такая концентрация определяемых ионов, при которой аналитический сигнал становится вдвое больше фонового. Это происходит в том случае, если отклонение от уравнения Нернста становится равным $18/z$ мВ ($59,1/z \cdot \lg 2 = 18/z$, при 25°C). При построении калибровочных кривых, полученных путем разбавления водой раствора с известной концентрацией, при концентрациях растворов выше 0,01 М наблюдается отклонение от линейности (ср. рис. 3.4). Отклонение связано с тем, что э.д.с. индикаторного электрода соответствует, собственно, не концентрации, а *активности*. При увеличении концентрации растворов коэффициент активности принимает значения меньше 1,00. Следовательно, активность в более концентрированных растворах определяемых ионов становится меньше, чем концентрация, что ведет к отклонению калибровочной кривой концентрации. Если скорректировать уменьшение коэффициента активности на основе данных, которые можно найти в таблицах [216], то даже для растворов с концентрацией более 1 М получают линейные калибровочные кривые. Таким образом, уже при составлении калибровочных растворов необходимо заранее решить, что представляется интересным: активность определя-

емого иона (важная при исследовании таких физико-химических процессов, как кинетика, равновесия и т. д., т. е. при определении активной формы) или концентрация (важная для оценки чистоты, значений ПДК, т. е. вообще при определении абсолютных количеств вещества),

5.1.1. Определение активности при помощи калибровочной кривой активности

При определении активности свободных ионов в образце матрица образца не играет какой-либо существенной роли, если она не содержит других ионов, которые также определяются индикаторным электродом. Основной состав анализируемого раствора при использовании электродной цепи с переносом может только влиять на постоянство диффузионного потенциала, который в соответствии с рис. 4.1 возникает при каждом измерении с применением такой цепи. Не мешает также высокая концентрация сильных электролитов, которая является причиной низких коэффициентов активности. Вряд ли мешают комплексообразующие реагенты или осадители, так как только активность свободного иона представляет интерес. В этом смысле калибровочная кривая активности может без всяких опасений применяться для любых анализируемых растворов в отличие от соответствующей калибровочной кривой концентрации, где калибровочный и анализируемый растворы должны как можно меньше различаться по составу. Но при применении калибровочной прямой активности есть трудности, связанные с приготовлением калибровочных растворов, так как надо точно знать коэффициент активности одного определенного иона. В этом случае также исходят из растворов с точной концентрацией, которые готовят по точной навеске соли определяемого иона. *Все методы вычисления индивидуальных коэффициентов активности являются приближенными, т. е. они основаны на достаточно точных экспериментальных данных, полученных другими методами, которые имеются, к сожалению, только для небольшого числа ионов* (см. приложение). Подобная проблема возникла, когда встала задача точного измерения pH, что и привело к международному соглашению относительно коэффициента активности разбавленного раствора Cl^- -ионов [54]. Это привело наконец к разработке операционного определения pH и к установлению значений pH некоторых стандартных буферных растворов веществ. Остается надеяться, что в ближайшее время такое же соглашение будет принято относительно ионов, определяемых при помощи ионселективных электродов [68]. Если для какого-то определяемого иона вообще нет данных о коэффициентах активности, то калибровочную кривую, полученную с растворами с концентрацией определяемого иона менее 10^{-3} М, можно продолжить в сторону более высоких концентраций. Некоторые коэффициенты активности в растворах с концентрацией выше 0,1 М были получены именно таким образом [58]. В инструкциях к соответствующим

щим ионселективным электродам во многих случаях приведены самые последние значения коэффициентов активности, поэтому калибровочную кривую активности можно построить очень быстро. При оценке точности анализа нужно, однако, учитывать, что она складывается не только из точности измерения или стандартного отклонения отдельного измерения. *Нужно иметь в виду то обстоятельство, что нельзя анализировать точнее, чем позволяет сам калибровочный стандарт!*

Измерить активность неизвестного раствора само по себе очень просто. Измеряют э.д.с. измерительной цепи в этом растворе и переносят это значение на калибровочную кривую активности. По оси абсцисс можно тогда определить активность определяемого иона. Обычно стабильность электродной цепи такова, что в течение дня используют только одну калибровочную кривую. Если же предъявляются более высокие требования к точности (< 1%), то необходимо чаще проверять эту калибровочную кривую. В большинстве случаев угловой коэффициент э.д.с. остается постоянным. В таких случаях после измерения только одного калибровочного раствора достаточно параллельно сместить всю калибровочную кривую. Практика сама показывает, когда нужно вновь калибровать прибор. *При применении калибровочных растворов с концентрацией менее 10^{-5} М нужно соблюдать особую осторожность, так как сильно разбавленные и незабуференные растворы очень нестабильны вследствие необратимых процессов адсорбции на стенках сосудов, и поэтому каждый раз их необходимо готовить заново.*

5.1.2. Определение концентрации при помощи калибровочной кривой концентрации

При применении калибровочной кривой концентрации предполагают, что коэффициенты активности измеряемых ионов в калибровочном и анализируемом растворах одинаковы. Но это имеет место, только если ионная сила обоих растворов равна. Есть две возможности получить одинаковые растворы. Во-первых, можно приготовить калибровочные растворы, идентичные по составу с анализируемым раствором. При общей ионной силе анализируемого раствора менее 10^{-3} М анализируемый и калибровочный растворы могут различаться по ионной силе в пять раз; при ионной силе $10^{-3} - 10^{-2}$ М ионная сила калибровочного раствора не должна отличаться более чем на $\pm 50\%$ от ионной силы анализируемого раствора, а при анализе растворов с ионной силой $10^{-2} - 10^{-1}$ М уже в пределах $\pm 20\%$, если необходимо получить точность определения $\pm 2\%$ для однозарядных ионов и $\pm 5\%$ для двухзарядных ионов [217]. Такое соотношение состава калибровочного раствора с составом анализируемого можно получить только в том случае, если приблизительно известен состав образца, который незначительно меняется в серии измерений. Во всех других случаях нужно использовать другие способы согласования ионной силы.

Суть их заключается в добавлении индифферентного электролита, при помощи которого как в калибровочном, так и в анализируемом растворах устанавливается высокая ионная сила, что различием ионной силы отдельных анализируемых растворов можно в этом случае пренебречь. Если же анализируемые растворы сильно различаются по ионной силе, что бывает крайне редко, то их разбавляют концентрированным раствором индифферентного электролита (регулятора ионной силы). Так, расхождение в общей ионной силе в пределах 0,1–1 М раствора при разбавлении 5 М раствором 1:10 М можно уменьшить до интервала 4,51–4,60 М. Выше уже отмечалось, что этот прием можно комбинировать с добавлением соответствующей буферной системы и комплексообразующего реагента с целью подавления влияния мешающих ионов. Некоторые фирмы – изготовители электродов предлагают так называемые *растворы для кондиционирования*. В этом случае с калибровочными растворами поступают точно так же, как и с анализируемыми. Их в таком же отношении разбавляют растворами для кондиционирования. Таким образом, и при высоких концентрациях определяемых ионов получают линейные калибровочные кривые концентрации, так как коэффициенты активности остаются постоянными. Наряду с тем, что потенциал электродной цепи непосредственно показывает концентрацию, неизменный состав измеряемых растворов обеспечивает еще и постоянство диффузионного потенциала в случае применения цепи с переносом. В качестве нейтрального электролита часто применяют 5 М раствор NaNO_3 , если ионы Na^+ и NO_3^- не мешают. При использовании натрийселективного стеклянного электрода применяется раствор 1 М $\text{NH}_4\text{OH} + 1$ М NH_4Cl , который одновременно выполняет роль регулятора значения pH. Для ClO_4^- , BF_4^- и NO_3^- -электродов, т. е. когда NO_3^- -ионы мешают или должны быть измерены, в качестве регулятора ионной силы используют 1 М раствор Na_2SO_4 . Для цианидного и аммониевого электродов используют 10 М раствор NaOH .

Метод оценки посредством линейной калибровочной кривой концентрации, полученной при разбавлении соответствующим раствором для кондиционирования, позволяет работать в большой области (примерно 4–6 порядков концентрации) с одинаковой относительной точностью. Этот простой метод позволяет выполнить анализ с воспроизводимостью $\pm 2\%$ для однозарядных ионов и $\pm 4\%$ для двухзарядных ионов.

5.2. Прямое определение по pH- или rИон-шкале измерительного прибора

При определении однозарядных катионов можно с pH-шкалы прямо считывать аналогично установленное значение rИон ($\text{rИон} \equiv -\lg a_{\text{ион}}$) (в том случае, если вмонтированный источник компенсирующего напряжения достаточен). При определении двухзарядных катионов, а

также одно- и двухзарядных анионов это становится возможным лишь при помощи специальных ионометров (рис. 5.1), которые позволяют учитывать заряд и знак заряда определяемого иона соответствующим положением переключателя. Для калибровки шкалы имеется два пути: либо на шкале с линейными делениями определяют соответствующее значение

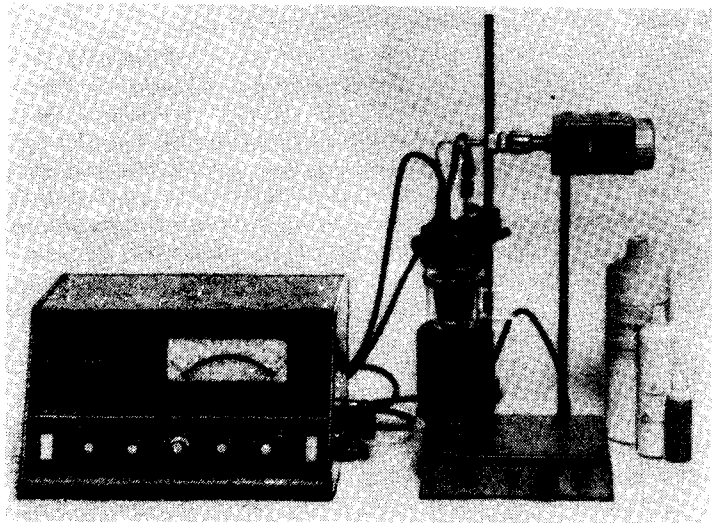


Рис. 5.1. Ионометр с бюреткой.

рИон и работают со значениями рИон, либо по шкале с логарифмическими делениями определяют непосредственно активность измеряемого иона (в млн^{-1} , $\text{мг-экв} \cdot \text{л}^{-1}$ и т. д.) в анализируемом растворе (после калибровки с добавлением кондиционирующего раствора непосредственно и концентрацию). Этот вид прямого определения осуществим лишь для аналоговых показывающих приборов. У приборов с цифровой индикацией для прямого определения активности или концентрации необходимо применять логарифмический усилитель (рис. 5.2).

Основополагающим для любого прямого определения является то, что калибровочная кривая должна быть приведена в соответствие с показывающей шкалой прибора. Ручка для установления температуры рН- или ионометра определяет крутизну прямых, а регулятор калибровки или асимметрии — отрезок оси y (значения мВ) при значении оси x , равном 0 (активность внутреннего раствора равна активности внешнего раствора). Находящаяся внутри прибора поворотная точка показывающей шкалы при изменении положения ручки для настройки температуры (часто при помощи этой ручки на шкале

устанавливают процент углового коэффициента Нернста данной электродной цепи) имеет значение 0 для измерительной цепи э.д.с. Если электродная измерительная цепь не работает, как это обычно и бывает с теоретическим угловым коэффициентом Нернста (это видно по калибровочной кривой), то шкалу измерительного прибора следует откалибровать с применением двух калибровочных растворов. Выбрав в качестве первого калибровочного раствора раствор с такой концентрацией определяемых ионов, при которой значение э.д.с. приблизительно равно 0 мВ (соответственно на рН-шкале рН 7) [это также видно

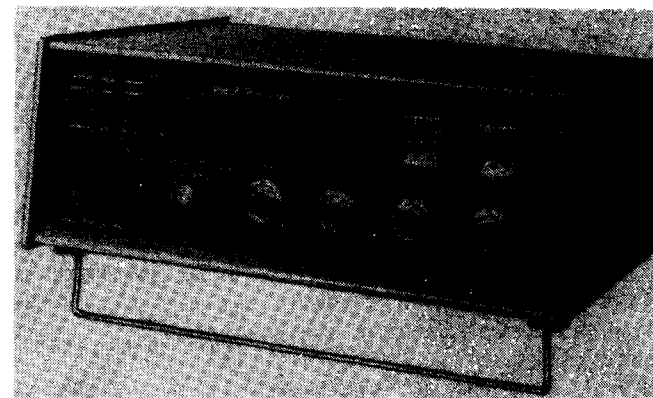


Рис. 5.2. Ионометр с цифровым указателем активности или концентрации, логарифмическим усилителем, с точкой изотермического согласования, а также выводами для двух высокоомных входов (Metrohm).

из ранее полученной калибровочной кривой], можно значение второго калибровочного раствора при помощи температурного регулятора привести в точное соответствие с показаниями шкалы (учитывая исходное значение рН 7). При этом на первый результат настройки прибора посредством калибровочного регулятора влияние не оказывается (ср. рис. 6.7). Таким способом шкалу измерительного прибора можно калибровать в единицах активности и концентрации, учитывая то, что было отмечено в предыдущем разделе. Единственным условием является только линейный ход калибровочных кривых. Что касается линейного хода калибровочных кривых при измерении концентрации, то следует также сослаться на этот же раздел (регулятор ионной силы). С использованием этой методики измерение ионов становится таким же простым, как и измерение рН. Однако надо отметить, что лучше всего работать при изотермических условиях и отказаться от так называемой автоматической температурной компенсации. Как будет показано ниже (разд. 6.2.1.2), она применима лишь в особых случаях.

Использование этих простых и быстрых методов позволяет добиться точности анализа $\pm 3\%$ для однозарядных и около $\pm 6\%$ для двухзарядных ионов, если отсутствуют те или иные помехи.

5.3. Методы титрования для определения концентрации вещества

5.3.1. Предпосылки метода

При необходимости точного ($< 0,5\%$) определения концентрации нужно использовать метод титрования с применением ионселективных электродов для индикации конечной точки титрования.

Основой любого метода титрования является стехиометрическая реакция определяемого вещества, находящегося в растворенной форме, со вторым веществом, которое также присутствует в виде раствора (стандартный раствор) и содержание которого (титр) должно быть точно известно. Если стехиометрия реакции известна, то, зная объем титранта, можно определить количество определяемого вещества. Если же объем титранта измеряют точно откалиброванной бюреткой, то при измерении можно легко добиться точности более $0,1\%$. При оценке же общей точности анализа исходя из точности операции титрования часто делают излишне легкомысленные предположения.

Точность анализа лишь тогда сравнима с точностью измерения объема, когда а) титр стандартного раствора можно установить точно, б) стехиометрия реакции титрования точно известна и остается постоянной, в) конечную точку титрования в диапазоне ошибок определения объема можно установить точно!

Первые два условия выполнить относительно просто. Качество метода титрования определяется надежностью точной индикации конечной точки титрования. Поскольку визуальное определение конечной точки титрования (окончание образования осадка, изменение цвета) слишком зависит от субъективных ошибок, уже давно в аналитической химии стали пользоваться объективными методами наблюдений. Объективные методы определения конечной точки титрования дают и ионселективные электроды. Их можно применять при разных условиях: во-первых, если определяемое вещество селективно определяется непосредственно электродом и, во-вторых, в том случае, когда селективно определяется ион стандартного раствора (ср. рис. 1.2). Но и тогда, когда ни для одного из участвующих в реакции титрования веществ не существует ионселективного электрода, все-таки благодаря определенному приему можно добиться получения точного результата при использовании индикаторного ионселективного электрода. *В анализируемый раствор добавляют небольшое количество вещества, которое также реагирует с титрантом и может специфически определяться ионселективным электродом.* Так, Ca^{2+} -ионы можно оттитровать ЭДТА с использованием медьселективного электрода после добавления следов Cu^{2+} . На рис. 5.3

приведена соответствующая кривая титрования. Ионы Cu^{2+} образуют более стабильный комплекс с ЭДТА (большая константа устойчивости) и поэтому сначала взаимодействуют с комплексобразующим реагентом. Лишь после того, как ионы Cu^{2+} полностью будут закомплексованы, ЭДТА начинает реагировать с ионами Ca^{2+} . Появление еще одного скачка в конце титрования ионов Ca^{2+} при использовании медьселективного электрода объясняется тем, что лишь после окончания

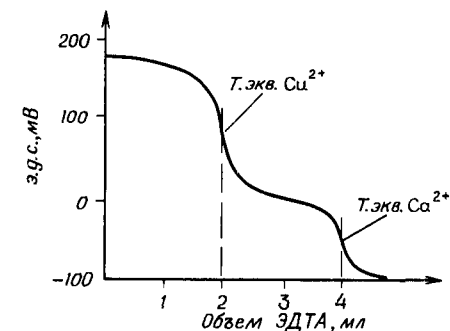


Рис. 5.3. Кривая титрования. Эквивалентные количества Cu^{2+} - и Ca^{2+} -ионов титруют ЭДТА с применением Cu -электрода для индикации конечной точки.

комплексобразования кальция избыток комплексобразующего реагента, согласно закону действия масс, может вновь снизить активность ионов Cu^{2+} . Если же сразу после начала титрования к раствору добавить небольшое количество стехиометрического комплекса CuЭДТА , то, естественно, кривая титрования будет иметь лишь один скачок. При этом методе константы устойчивости комплексов должны существенно различаться.

В процессе титрования ионселективный электрод служит лишь для индикации конечной точки титрования. Точность анализа в этом случае не зависит в такой значительной степени от абсолютно верной калибровки электродной цепи, как это имеет место при прямой потенциометрии. В данном случае требуется точное определение относительного изменения э.д.с. электродов. Однако при этом нужно учитывать, что только для симметрично протекающих реакций точка перегиба кривой титрования идентична точке эквивалентности химической реакции. При реакции типа 1:2 (например, $\text{Ca}^{2+} + 2\text{F}^- \rightleftharpoons \text{CaF}_2$) или реакции 2:1 (например, $2\text{Ag}^+ + \text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{S}$) и вообще для всех реакций, отличающихся от реакции типа 1:1, кривая титрования несимметрична.

Четкость конечной точки титрования при осадительном титровании зависит от растворимости получающегося осадка. Поэтому стараются уменьшить растворимость осадка, применяя неводные или частично водные растворы. *Часто титрование проводят в спирте, ацетоне или диоксане [например, титрование F^- -ионов раствором $\text{La}(\text{NO}_3)_3$]. В этом смысле аналогичное действие может оказать и охлаждение раствора!*

5.3.2. Ошибки титрования

Математически можно показать, что для асимметричных кривых с плохо выраженным скачком титрования возникают значительные ошибки, если рассматривать точку перегиба (первая производная = максимум) как эквивалентную точку [218]. К сожалению, в настоящее время этот факт мало учитывают, вот почему необходимо еще раз подчеркнуть это. Тот факт, что многие аналитики не встречаются с трудностями в работе, применяя обычную форму вычислений для асимметричных кривых, хотя они и неверно определяют конечную точку, связано с тем, что при установке титра стандартного раствора допускается та же ошибка, а при калибровке они автоматически учитывают свою ошибку. В других случаях при больших и резких скачках титрования эта ошибка пренебрежимо мала.

Другой источник ошибок при использовании ионселективных электродов для индикации конечной точки титрования связан иногда с недостаточной селективностью электрода. В присутствии мешающих ионов эффект разбавления титруемого раствора приводит к изменению э.д.с. за счет отклика электрода и на эти ионы, а не только благодаря реакции определяемых ионов с титрантом. Это влияние можно выделить, точно определив конечную точку титрования. Карр [219, 220] попытался выяснить возможные ошибки в случае асимметричных кривых титрования, а также при титровании в присутствии мешающих ионов, регистрируемых электродом. Он исходил из эмпирической формы уравнения Нернста

$$E = E' + S \cdot \lg(f_m \cdot C_m + B), \quad (53)$$

где E , E' , S имеют обычные значения [ср. уравнение (22)]; B — суммарная активность мешающих ионов, фиксируемая электродом

$$B = \sum_S K_{M-S} (f_S \cdot C_S)^{z_S/z_M}, \quad (54)$$

где K_{M-S} — коэффициент селективности: определяемый ион — мешающий ион; f_S — коэффициент активности мешающего иона; C_S — концентрация мешающего иона; z_S — заряд мешающего иона; z_M — заряд определяемого иона.

Рассмотрим осадительное титрование



и комплексометрическое титрование



Величина скачка титрования зависит от константы равновесия соответствующей реакции титрования, а также от концентрации исходного раствора. При расчете асимметричных кривых титрования по точке перегиба с увеличением величины скачка ошибка становится

меньше, поэтому оба фактора (исходная концентрация и константа равновесия) должны быть учтены параметрами. При осадительном титровании β_F определяется как

$$\beta_F \equiv \frac{v \cdot K_L^{1/m}}{(C_{0A})^{v+1}}, \quad (55)$$

где $v = n/m$ — стехиометрический коэффициент; K_L — произведение растворимости осадка A_nT_m ; C_{0A} — исходная концентрация определяемого вещества A . В случае комплексометрического титрования параметр β_K определяется как

$$\beta_K \equiv K_{KB} \cdot C_{0A}, \quad (56)$$

где K_{KB} — константа устойчивости комплекса титруемого вещества с комплексообразующим реагентом (стандартным раствором); C_{0A} — исходная концентрация определяемого вещества A . В присутствии других ионов (в случае их параллельного определения) более важным является не абсолютное значение B , а скорее его отношение к активности определяемого иона. Поэтому для оценки ошибки титрования применяют другой параметр b :

$$b \equiv \frac{B}{f_m \cdot C_{0A}}, \quad (57)$$

где B — определено выше [см. уравнение (54)]; f_m — коэффициент активности определяемого иона и C_{0A} — исходная концентрация определяемого иона. В одной из работ при помощи ЭВМ исследовали влияние обоих нормированных параметров β и b на точность анализа и для определения кривой титрования, как это часто принято, рассматривали точку перегиба в качестве точки эквивалентности химической реакции. Расчеты показали, что наиболее точные данные получены при исследовании симметричных кривых осадительного титрования; в этом случае даже при относительно больших значениях β_F (0,1–0,01) и $b = 0$ систематических ошибок не обнаружено. В случае асимметричной кривой титрования, например когда $v = 2$ при значении $\beta_F = 0,1$ и $b = 0$, получается все еще большая ошибка, равная 55,3%.

Рассмотрим пример, близкий к практическому: при $v = 1$, $\beta_F = 10^{-6}$, $b = 10^{-2}$ получают ошибку 0,25%, т. е. большую, чем точность объемного метода анализа. Значение теоретической ошибки вычислено без учета разбавления. Если учитывать разбавление, то при выборе метода титрования, который должен давать ошибку более 0,1%, следует следить за тем, чтобы параметры β_F и b имели следующие значения: $\beta_F \leq 10^{-9}$ и $b \leq 3 \cdot 10^{-4}$. При комплексометрическом титровании, при котором кривая титрования всегда асимметрична, ошибка значительно больше. Если необходимо получить точность анализа более 0,1%, то при выборе метода (комплексообразующего реагента) следует обратить внимание

на то, чтобы сохранялись следующие значения параметров: $\beta_K \geq 10^4$ и $b \leq 10^{-2}$.

При оценке ошибок титрования исходили из того, что оба нормированных параметра β и b оставались постоянными в процессе титрования. На практике же может оказаться, что мешающие ионы вносят вместе с титрантом или образуются в процессе титрования. Например, при комплексонометрическом титровании освобождаются ионы H^+ , и в связи с этим значение b возрастает. Считая постоянными параметры β и b , Анфельт и Ягнер [221] с использованием программы «Haltafall» на ЭВМ «IBM 360/65» вычислили ошибки комплексонометрического титрования. Так, при титровании 0,1 М раствором ЭГТА (этиленгликоль-бис-(β -аминоэтиловый эфир)-N,N,N',N'-тетрауксусной кислоты) 100 мл раствора, содержащего 0,01 М Ca^{2+} , 0,05 М Mg^{2+} , Cu^{2+} , Na^+ и 0,35 М NH_4^+ , методом, описанным в разд. 5.2, все еще получалась систематическая ошибка около 6%.

В процессе титрования могут быть и другие причины ошибок, которые обусловлены чисто химическими или физико-химическими условиями титрования. Так, в некоторых случаях наблюдаются явления пересыщения, т.е. раствор в течение какого-то времени содержит больше ионов, чем он должен был бы содержать, судя по произведению растворимости соответствующего осадка. Установлено, что осадки образуются во времени, а поэтому и э.д.с. электродов устанавливается не мгновенно. На это надо обратить особое внимание при проведении автоматического титрования [например, при титровании следовых количеств фторидов раствором нитрата лантана (рис. 5.9)].

При осадительном титровании, кроме того, могут возникнуть осложнения, связанные с адсорбцией ионов, присутствующих вначале в избытке (например, при аргентометрическом определении галогенид-ионов). При комплексонометрическом титровании параллельно может идти образование комплексов с мешающими ионами. Все это приводит к тому, что при титровании не достигается теоретически возможная точность анализа, которая может быть меньше 0,1%. Для выяснения причин ошибок титрования следует обратиться к соответствующей литературе.

Причины ошибок титрования были здесь подробно обсуждены лишь потому, чтобы неудачи при титровании не были отнесены за счет ионселективных электродов.

5.3.3. Подготовка пробы для титрования

Ионселективный электрод на определяемый ион или ион титранта в паре с электродом сравнения подсоединяют к измерительному прибору. Концентрация анализируемого раствора, должна быть такой, чтобы значения параметров β_F , β_K и b обеспечивали проведение титрования с достаточной точностью. Если есть возможность, то исходный раствор можно еще разбавить, так как в разбавленных рас-

ворах при осадительном титровании уменьшается возможность включений и адсорбции ионов. Одновременно следует наблюдать за тем, чтобы исходный объем титруемого раствора был больше, чем объем добавляемого титранта для уменьшения эффекта разбавления. При объеме исходного раствора 100 мл титр стандартного раствора должен быть таким, чтобы добавляемый объем титранта был менее 10 мл. Так как большое количество фонового электролита влияет на коэффициент селективности K_{M-S} ионселективного электрода и тем самым на параметр b , то в противоположность прямой потенциометрии в данном случае следует отказаться от титрования растворов с высокой ионной силой. Кроме того, pH следует устанавливать, используя минимум реактивов. После проведения подготовительных работ электродную цепь погружают в анализируемый раствор и при перемешивании добавляют титрант. При отсутствии автоматического титратора с приближением к конечной точке титрования записывают изменение э.д.с. через каждую 0,01 мл. Объем, соответствующий наибольшему изменению э.д.с., принимают за конечную точку титрования. Для всех несимметричных кривых титрования ($v \neq 1$) титр стандартного раствора следует установить при помощи точной навески определяемого вещества. Другие методики определения эквивалентной точки кривой титрования можно найти в соответствующей литературе [218].

Рассмотрим примеры осадительного и комплексонометрического титрования.

Осадительное титрование. Необходимо определить содержание иодида с точностью до 0,1% в растворе, содержащем примерно 0,01 М I^- . Для этого воспользуемся осадительным титрованием серебром. Получающийся в результате реакции AgI по справочным данным имеет произведение растворимости $\sim 10^{-16}$. Вычисляем соответствующее значение β_F :

$$\beta_F = \frac{v \cdot K_L^{1/m}}{(C_{0A})^{v+1}} = \frac{1 \cdot (10^{-16})^{1/1}}{(10^{-2})^{1+1}} = 10^{-12}. \quad (58)$$

В соответствии с вычислениями предыдущего раздела для титрования с точностью порядка 0,1% в конечной точке параметр β_F должен иметь значение $\leq 10^{-9}$. Чтобы при аргентометрическом осадительном титровании снизить в результате образования осадка адсорбцию ионов, имеющихся вначале в избытке, надо разбавить исследуемый раствор дистиллированной водой в соотношении 1:10. В этом случае исходная концентрация иодида составляет $C_{0A} = 10^{-3}$ М и значение

$$\beta_F = \frac{10^{-16}}{(10^{-3})^2} = 10^{-10}. \quad (59)$$

Для этого значения β_F титрование можно провести все еще с резким скачком в конечной точке. Аналогичный пример для определения хло-

рида вместо иодида дает значительно худшие расчетные данные, так как произведение растворимости AgCl равно всего лишь 10^{-10} . При исходной концентрации титруемого раствора 10^{-2} М значение β_F равно только 10^{-6} , которое при тщательном проведении анализа (точное установление титра стандартным раствором того же состава, что и анализируемого раствора, и стандартным ходом анализа), возможно, позволит довести точность анализа до 0,1%. В данном случае любое разбавление исходного раствора изменит скачок в конечной точке титрования.

Комплексонометрическое титрование. Ионы Mg^{2+} можно титровать раствором ЭГТА. Константа образования комплекса Mg -ЭГТА равна $K_{\text{KB}} \sim 10^5$. Чтобы значение β_K было не ниже 10^4 (учитывая, что $\beta_K = K_{\text{KB}} \cdot C_{\text{OA}}$) концентрация исходного раствора ионов Mg^{2+} не должна быть ниже 0,1 М. Если подставить эту концентрацию в уравнение (57) и проследить за тем, чтобы значение b было $\leq 10^{-2}$, то для концентрации примесного иона получим значение $B \leq 10^{-3}$ М. При выполнении этих условий можно ожидать, что ошибка анализа будет не более 0,1%. Титрование с такой ошибкой возможно при условии, что в процессе подготовки пробы, в ходе анализа, при установлении титра и т. д. не возникают другие ошибки. Для не слишком разбавленных исходных растворов метод титрования считается наиболее точным методом анализа с применением ионселективных электродов, так как в данном случае не важны ни величина коэффициентов активности, ни величина диффузионного потенциала. Кроме того, при проведении потенциометрического титрования можно определить большое число ионов, для которых еще не разработано ионселективных электродов. Если в анализируемой пробе имеется комплексообразующий реагент, то при комплексонометрическом титровании только в том случае можно найти содержание определяемых ионов, когда комплексообразующий реагент, применяемый в качестве титранта, образует более прочный комплекс с определяемым ионом (большее значение K_{KB}).

5.3.4. Титрование до заданного значения э.д.с.

5.3.4.1. На основании кривой титрования

Как уже было показано, при осадительном и комплексонометрическом титровании в точке эквивалентности на кривой титрования возникает больший или меньший скачок потенциала. Для близких по составу проб точке перегиба кривых титрования соответствуют хотя и различающиеся значения объемов титранта (в зависимости от содержания определяемых ионов), однако одинаковые значения э.д.с. Таким образом, после точки перегиба кривой титрования можно не проводить дальнейшего титрования и прекратить добавление титранта при значении э.д.с., соответствующем точке эквивалентности (титрование до заданного потенциала). Это значение э.д.с. (мВ) получают усред-

нением ряда ранее полученных кривых титрования реальных анализируемых растворов. Однако наряду с таким эмпирическим подходом эту величину э.д.с. можно также оценить при помощи калибровочной кривой для соответствующей электродной цепи, зная концентрацию определяемого иона в точке эквивалентности. Для любой пары электродов в случае проверки их работы необходимо снимать калибровочную кривую.

Ход кривой титрования до точки эквивалентности зависит от исходной концентрации титруемого соединения. Ход кривой после точки эквивалентности определяется равновесием реакции, т. е. произведением растворимости K_L или константой комплексообразования K_{KB} . Зная соответствующие значения K_L или K_{KB} , можно легко вычислить концентрацию в точке эквивалентности. Для этого при комплексонометрическом титровании необходимо знать концентрацию исходного раствора, в то время как при осадительном титровании она остается постоянной, так как выпадающий осадок образует новую фазу. Если эти эквивалентные концентрации перенести на калибровочную кривую электродов, то получают соответствующее значение э.д.с., при котором титрование можно заканчивать. Такой метод окончания титрования при заданном значении э.д.с. можно применить в том случае, когда реакция замедляется вблизи точки эквивалентности (например, из-за пересыщения при осадительном титровании), что ведет к медленному изменению значений э.д.с. электродов во времени. В этом случае после каждого добавления титранта приходится ждать установления стабильного значения э.д.с. В некоторых случаях для инициирования осаждения можно добавить несколько кристалликов осадка соответствующего соединения (подробности можно найти в учебниках аналитической химии по количественному анализу).

Трудности в этом методе возникают при размытых скачках в конечной точке титрования, а также при переменных значениях b (ср. разд. 5.3.2) исследуемых растворов. Этот метод позволяет легко автоматизировать процесс титрования, если кинетика реакций достаточно быстрая.

5.3.4.2. Титрование до заданного значения э.д.с. с построением концентрационной цепи

В противоположность другим методам, когда работают с одним ионселективным электродом и одним электродом сравнения, для этого метода нужно построить концентрационную цепь из двух одинаковых ионселективных электродов или из одной ионселективной мембраны и двух одинаковых электродов сравнения. На рис. 5.4 приведено несколько вариантов построения концентрационных цепей. Принцип этого метода заключается в том, что э.д.с. концентрационной цепи будет равна нулю, если активность измеряемых ионов вблизи обоих электродов сравнения выравнивается (потенциометрия нулевой точки).

Можно теперь считать, что активность определяемых ионов во внутреннем объеме ионселективного электрода равна нулю (точнее, активности, которая соответствует растворимости электродно-активного соединения

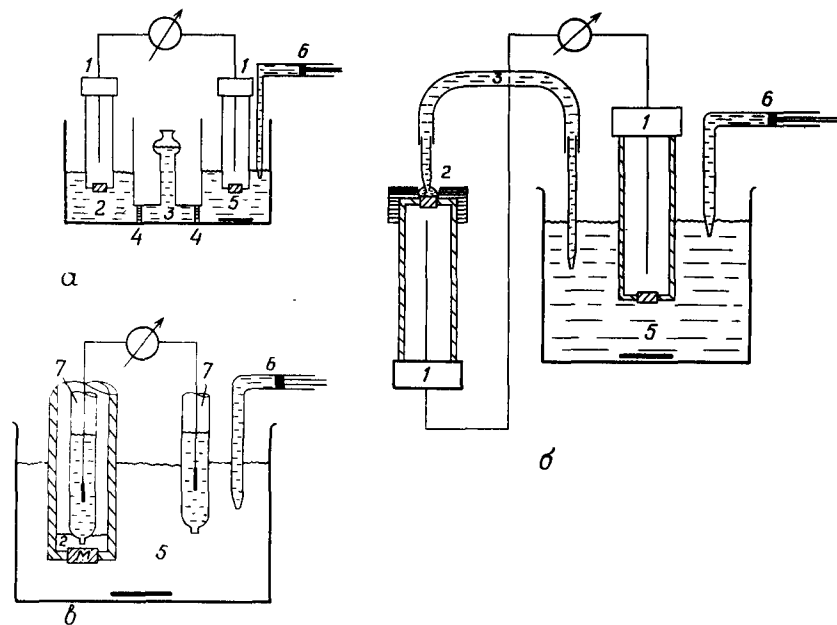


Рис. 5.4. а – в. Конструкции концентрационных цепей.

а – Макроконструкция с двумя одинаковыми ионселективными электродами 1; анализируемый раствор 2 при помощи солевого мостика 3 и двух диафрагм 4 отделяется от эталонного раствора 5. б – Микроконструкция с двумя одинаковыми ионселективными электродами 1. в – Полумикроконструкция с демонтируемым ионселективным электродом 1 и двумя электродами сравнения 7. б – поршень.

в этом растворе), и добавлять точно измеренные объемы раствора определяемых ионов известной концентрации до тех пор, пока значение э.д.с. цепи не станет равным 0 мВ. В этом случае известная активность раствора сравнения будет равна активности анализируемого раствора. При использовании этого метода отпадает необходимость в калибровке электродов и, кроме того, величина тангенса углового коэффициента э.д.с., рассчитанная по уравнению Нернста, не имеет особенно большого значения. Оно влияет только на то, как резко изменяется э.д.с. цепи после каждого добавления раствора определяемых ионов. Этот метод можно рекомендовать для анализа небольших объемов проб или для анализа проб, которые нельзя загрязнять. Как показано на рис. 5.4, в, этим методом можно измерять даже микролитровые пробы.

Если необходимо очень точно определить концентрацию иона, то во внутреннем и внешнем растворах надо установить одинаковую ионную силу, чтобы коэффициенты активности определяемого иона были одинаковы. В этом случае понижается также диффузионный потенциал в месте контакта обоих растворов, что тоже повышает точность измерения. Если в анализируемый раствор нельзя вводить какие-либо мешающие реактивы (например, при физиологических исследованиях или при необходимости использовать раствор для дальнейшего анализа), то работают с капиллярным соединением между обоими растворами, а состав эталонного раствора делают возможно более идентичным составу исследуемого раствора. Если состав анализируемой пробы неизвестен, то целесообразно сначала определить проводимость образца и установить такую же проводимость в сравнительном растворе. В некоторых случаях можно также объединить несколько старых образцов, селективно удалить из них определяемый ион (ионный обмен, осаждение) и этот раствор взять за основу стандарта (что соответствует применению количественного титрования раствора до точки эквивалентности). Если исследуемые растворы имеют высокую концентрацию определяемых ионов, то по соображениям, указанным в разд. 5.1.2, разбавление исследуемого раствора уменьшает расхождение в ионной силе между анализируемым и эталонным раствором.

Имеется несколько вариантов этого метода, которые невозможно все описать в данной главе. Следует упомянуть только *обратный метод*, который основан на применении эталонного раствора, имеющего более высокую концентрацию, чем все анализируемые растворы. В таком случае эталонный раствор разбавляют до тех пор, пока э.д.с. цепи не станет равной нулю, и, зная разбавление, рассчитывают концентрацию пробы.

Для увеличения точности определения нулевой точки цепи ее определяют графически. Для этого на полулогарифмической бумаге в координатах э.д.с. — $\lg C_{\text{Referenz}}$ строят зависимость э.д.с. цепи от аликвотных объемов титранта. Получают линейную кривую титрования, угловой коэффициент которой при 25°C равен $59/z$ мВ на порядок изменения концентрации определяемого иона. Концентрацию пробы определяют по этой диаграмме при нулевой точке цепи. Так как для вычисления используют несколько измеренных величин, то при таком варианте анализа меньше вероятность получения так называемых резко выпадающих значений концентраций (флуктуации определений, связанные с помехами, обсужденными в гл. 4; ошибки при добавлении реагентов, при отсчете и т. д.). Такой вариант анализа особенно предпочтителен при необходимости высокой точности, если нельзя провести определение параллельных образцов.

Перед проведением измерений следует проверить, действительно ли при равной активности обоих граничных растворов и для данных ионселективных электродов возникает э.д.с. цепи, равная нулю. Таким образом, до начала измерений следует как можно точнее определить

э.д.с., которая устанавливается в концентрационной цепи, если в качестве внутреннего и внешнего растворов используют один и тот же раствор. Как правило, при этом устанавливается значение э.д.с., близкое к нулю. Лишь в том случае, если оба ионселективных электрода имеют разные коэффициенты селективности K_{M-S} и содержание мешающих ионов в пробах сильно колеблется, получаются непостоянные значения «нуля». Этим самым одновременно контролируется основное положение данного метода. При проведении непосредственных измерений необходимо для данной конструкции прибора количество пробы помещают в емкость, предназначенную для исследуемого объема, и погружают второй ионселективный электрод в достаточно большой химический стакан с эталонным раствором. Как уже было указано, ионная сила этого раствора должна соответствовать ионной силе анализируемого раствора. Для достижения максимально возможной точности рекомендуется специальным раствором (регулятор ионной силы) поддерживать в обоих растворах равную и постоянную ионную силу. Тем самым уменьшается ошибка, которая возникает из-за непостоянства диффузионного потенциала в контактной зоне этих растворов и ограничивает точность измерений. Вычисление эффективной концентрации эталонного раствора можно упростить в том случае, если исходный объем этого раствора берут в таком количестве, что изменением объема при добавлении стандартного раствора можно пренебречь. Таким образом, при помощи этого метода можно, без сомнения, работать с исходным объемом 1 л, а стандартный раствор добавлять точно откалиброванной бюреткой на 1 мл. Если выбрать концентрацию стандартного раствора таким образом, что для всех образцов достаточно будет взять 1,00 мл, то изменение объема менее 0,1% можно не учитывать. На практике по причинам, объясненным в разд. 1.3 (изменение идентичности растворов), нельзя также использовать исходные растворы с концентрацией измеряемого иона, равной нулю. В этом случае у некоторых ионселективных электродов (стеклянные и жидкостные мембранные электроды), особенно если растворы содержат мешающие ионы, легко возникает дрейф потенциала. Поэтому титрование начинают с эталонного раствора определяемого иона, в котором концентрация его точно известна, но она меньше концентрации в растворе любого образца. Более точное титрование с определением «нуля» с точностью, большей $\pm 0,1$ мВ, хотя иногда технически и возможно, но лишь в том случае повышает точность анализа, если колебания диффузионного потенциала между обоими пограничными растворами меньше этого значения ($\pm 0,1$ мВ).

Метод нулевой точки в противоположность методу прямого титрования позволяет также проводить точный анализ очень разбавленных растворов измеряемых ионов. Так, Дарст [225] этим методом смог определить в объеме 5–100 мкл 0,38–190 пг(!) фторида и 0,054–54 мкг серебра с ошибкой менее 1%.

5.3.5. «Химически линеаризованная» кривая титрования (титрование до конечной точки)

Если стремятся получить кривые титрования с большим, резко выраженным скачком э.д.с. в конечной точке титрования, то при использовании метода линеаризации пытаются по возможности добиться линейной зависимости между э.д.с. и объемом (или концентрацией при постоянном объеме) титранта. Лейте [222] при титровании сильных кислот использовал для линеаризации кривой титрования смесь



Рис. 5.5. Пример «химически линеаризованной» кривой титрования.

слабых оснований с перекрывающимися значениями рК. В данном случае линеаризация представляет собой не что иное, как наложение кривых титрования отдельных оснований, которые для более слабых оснований проходят не так резко (рис. 5.5). Как видно из рис. 5.5, преимущество этого метода состоит в том, что для заданной смеси оснований после добавления определенного количества сильной кислоты по равновесному значению э.д.с. непосредственно по калибровочной кривой можно сделать вывод о концентрации кислоты. Кроме того, преимущество этого метода заключается в простоте проведения измерений в потоке. Если отношение потоков смеси оснований и кислоты постоянно, то по значению э.д.с. можно определять концентрацию кислоты. Оемэ с сотр. разработал этот метод для промышленности. Так, он описал метод «прямой потенциометрии» для определения концентрации серной кислоты в электролитах для анодирования [223]. В данном случае аналитическая область концентраций лежит между 120–165 г·л⁻¹, и определение непосредственно с использованием электрохимической цепи с рН-стеклянным электродом и электродом сравнения приводит к изменению э.д.с. на 8,4 мВ. В то же время, используя метод линеаризации, можно в случае удачного подбора концентрации соответствующих

оснований добиться изменения э.д.с. на 92 мВ! [Увеличение чувствительности становится понятным, если принять, что скачок э.д.с. в конечной точке кривой титрования даже при небольших изменениях объема (концентрации) бывает большим.]

Так как взаимодействие ионов Al^{3+} с ионами F^- протекает с образованием набора комплексов AlF^{2+} ($pK \sim 6$), AlF_2^+ ($pK \sim 11$), AlF_3 ($pK \sim 15$), AlF_4^- ($pK \sim 18$), AlF_5^{2-} ($pK \sim 19$) и AlF_6^{3-} ($pK \sim 20$), то при титровании фторида ионами Al^{3+} также нельзя надеяться на резкий скачок на кривой титрования. Оемэ и Долежалова [224], используя метод линеаризации, смогли определить концентрацию Al^{3+} в области $10-15 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ при помощи фторселективного электрода. Применяя раствор для кондиционирования, который представлял собой 2 М ацетатный буферный раствор и содержал $10^{-3} \text{ М } F^-$, они добились изменения э.д.с. на 32 мВ для этого небольшого диапазона концентраций по сравнению с теоретически ожидаемым 3,4 мВ. При помощи этого метода можно достаточно точно определять многозарядные ионы, которые прямым потенциометрическим методом вследствие небольшого нернстовского углового коэффициента э.д.с. определяются только с большой ошибкой. Пользуясь таким подходом, можно определить также и другие катионы, образующие комплексы с фтором, например Fe^{3+} , Th^{4+} , Zr^{4+} и UO_2^{2+} . Кроме того, метод можно использовать для косвенного определения таких ионов, которые образуют устойчивые комплексы с ионами, для которых имеются ионселективные электроды, например Hg^{2+} после комплексообразования с Br^- или SCN^- и $S_2O_3^{2-}$ после комплексообразования с Cu^{2+} и Ag^+ соответственно.

5.4. Определение концентрации методом стандартных добавок при известной крутизне электродной функции S

5.4.1. Измерение э.д.с. после добавления стандартного раствора к анализируемому

Метод основан на определении исходной концентрации точно отмеренного количества анализируемого раствора при измерении изменения э.д.с. после добавки так же точно отмеренного количества стандартного раствора соответствующего определяемого иона.

Для вывода расчетной формулы вновь исходим из эмпирической формы уравнения Нернста

$$E_1 = E' \pm S \cdot \lg(C_x \cdot f_x \cdot k_x) + \Delta E_D, \quad (60)$$

где C_x — неизвестная концентрация анализируемого раствора; f_x — коэффициент активности определяемого иона в пробе; k_x — часть определяемого иона, которая находится в растворе, содержащем комплексообразующий реагент в свободной форме; ΔE_D — изменение диффузионных

потенциалов на границе раздела фаз электролит электрода сравнения/исследуемый раствор. После добавления определенного объема стандартного раствора концентрация определяемых ионов возрастает на ΔC и э.д.с. измерительной цепи будет иметь другое значение:

$$E_2 = E' \pm S \cdot \lg(C_x + \Delta C) f_x k_x + \Delta E_D. \quad (61)$$

Если количество добавляемого стандартного раствора ΔC достаточно мало, так что общая ионная сила исследуемого раствора изменяется незначительно, и если имеющегося в растворе пробы комплексообразующего реагента достаточно для полного связывания в комплекс добавленного количества определяемых ионов, то $f_x \cdot k_x = f'_x \cdot k'_x$; кроме этого, E' и ΔE_D остаются постоянными и при вычитании уравнения (60) из уравнения (61) сокращаются. Таким образом, получим

$$\Delta E = E_2 - E_1 = S \cdot \lg \frac{C_x + \Delta C}{C_x} \quad (62)$$

и после математического преобразования

$$C_x = \Delta C (10^{\Delta E/S} - 1)^{-1}. \quad (63)$$

Учитывая объем добавленного стандартного раствора V_s с концентрацией C_s , объем исследуемого раствора V_p и пренебрегая эффектом разбавления, имеем

$$C_x = C_s \left(\frac{V_s}{V_p} \right) (10^{\Delta E/S} - 1)^{-1}, \quad (64)$$

а с учетом разбавления

$$C_x = C_s \left(\frac{V_s}{V_p + V_s} \right) \left[10^{\Delta E/S} - \left(\frac{V_p}{V_p + V_s} \right) \right]^{-1}. \quad (65)$$

Этот метод расчета можно применять также и тогда, когда концентрацию определяемого иона в анализируемом растворе не повышают, а количественно (осаждение или комплексообразование) понижают на точно известную абсолютную величину (метод вычитаний).

Величины C_s , V_p , V_s и S в уравнении (65), как правило, можно определить очень точно. Наибольшая ошибка возникает при определении ΔE . В данном случае речь идет о разности двух больших величин, которую трудно определить точно. С другой стороны, есть предел возможного увеличения ΔE . Ионная сила и степень закомплексованности определяемого иона в исследуемом растворе не должны при этом значительно меняться. Кроме того, нет полной уверенности в том, осталась ли крутизна электродной функции постоянной в данной области концентраций. Несмотря на это, метод добавок применяют часто, так как это один из немногих методов, которые

позволяют установить при известных условиях связанные в комплекс определяемые ионы. На практике довольно часто требуется найти концентрацию ионов, которые находятся в растворе в виде комплексного соединения. Присутствие в анализируемом растворе ионов, связанных в комплексное соединение, легко обнаруживается по несоответствию данных анализа, полученных при прямом потенциометрическом определении и методе добавок. Так, определение фторида в морской воде методом прямой потенциометрии с использованием концентрационной калибровочной кривой дает значение концентрации фторид-ионов $0,6 \text{ млн}^{-1}$, в то время как метод добавок — $1,2 \text{ млн}^{-1}$ [225]. Это говорит, очевидно, о том, что половина фторида в морской воде находится в виде комплекса с ионами магния. При физиологических измерениях следует также учитывать, что часть определяемых ионов может быть связана с белком [226].

Чтобы стало ясным, на чем основана возможность определения методом добавок ионов, связанных в комплексные соединения, а также для того, чтобы уметь оценить возможности этого метода, следует еще раз коротко остановиться на химизме процесса комплексообразования. При реакции комплексообразования



комплексообразующий реагент T с определяемым ионом A образует комплекс AT . При этом концентрация свободных ионов A уменьшается. Как и при любой химической реакции, так и в данном случае устанавливается равновесие, которое, правда, для сильных комплексообразующих реагентов смещено вправо. Применяя закон действия масс, для этой реакции можно записать равенство

$$\frac{a_{AT}}{a_A \cdot a_T} = K_{KB}, \quad (66)$$

где K_{KB} — константа образования комплекса. Поскольку константы образования комплексов часто очень велики ($10^3 - 10^{12}$), при избытке комплексообразующего реагента концентрация свободных ионов A очень мала. Однако при большом и постоянном избытке T она пропорциональна исходному количеству A , так как в этом случае постоянный множитель a_T можно включить в K_{KB} . Если привлечь для обсуждения график (рис. 5.6), то можно видеть, что в этом случае работают в послеэквивалентной области комплексонометрической кривой титрования, т. е. в присутствии избытка титранта. При комплексонометрическом титровании значение э.д.с. для этой части кривой в противоположность осадительному титрованию, при котором образуется новая фаза, зависит еще и от исходной концентрации определяемых ионов в растворе. Значение равновесной концентрации определяемых ионов равно исходной концентрации, умноженной на величину константы образования комплекса и избыток комплексообразующего реагента.

Именно это и является физико-химической предпосылкой возможности определения концентрации измеряемых ионов без учета концентрации и природы комплексообразующих реагентов. Вместо изменения концентрации, например от 1 до 2 М , как это могло бы иметь место в растворе пробы образца в отсутствие комплексообразующего реагента, при помощи электродной измерительной цепи фиксируют изменение концентрации, например от $1 \cdot 10^{-8}$ до $2 \cdot 10^{-8} \text{ М}$, т. е. пропорционально тому же соотношению (рис. 5.6, точки $1 \rightarrow 2$). При измерении ΔE постоянный фактор комплексообразования никак не отмечается; правда,

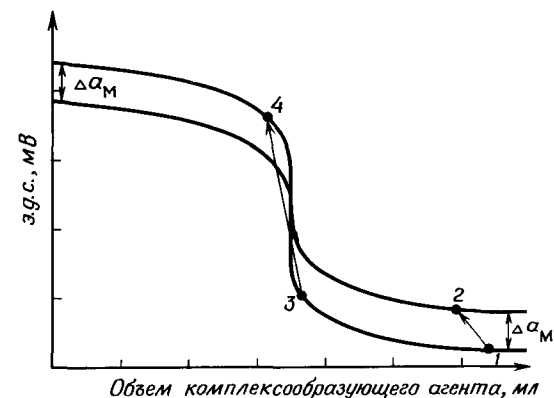


Рис. 5.6. Рабочие точки на расчетных комплексонометрических кривых титрования при стандартном методе добавок

точки $1 \rightarrow 2$ — точное определение; точки $3 \rightarrow 4$ — ошибка.

абсолютная величина э.д.с. для катионов становится отрицательнее, а для анионов — положительнее. Становится понятным, почему в растворе пробы всегда должен быть избыток комплексообразующего реагента. В других случаях, однако, отношение AT/A не является постоянным. Можно попасть в область скачка конечной точки комплексонометрической кривой титрования (рис. 5.6, точки $3 \rightarrow 4$). В этом случае, естественно, не выполняются условия метода добавок, что следует учитывать при изучении неизвестных систем этим методом. В естественных условиях (исследования в области физиологии) большого избытка комплексообразующего реагента не наблюдается. Поэтому при анализе таких систем часто попадают в область вблизи точки эквивалентности комплексонометрической кривой титрования. Этим можно объяснить противоречия в результатах, которые до сих пор встречаются при анализе подобных растворов.

При использовании метода добавок необходимо учитывать, что крутизна электродной функции S должна оставаться постоянной во всей области концентраций. Крутизну электродной функции необходимо

определить перед началом измерений при помощи концентрационной калибровочной кривой. В большинстве случаев она остается постоянной. В предыдущем разделе было показано, что для повышения точности анализа важно поддерживать постоянной ионную силу и при наличии комплексообразующего реагента его неизменный избыток. Именно поэтому при помощи регулятора ионной силы (ср. разд. 5.1.2) разбавлением раствора пробы устанавливается ионная сила, примерно равная 1 М. Если в исследуемом растворе пробы имеется комплексообразующий реагент, но не известно, присутствует ли он в достаточном избытке, то возможны два подхода. Во-первых, можно добавить реагент, который образует комплекс с самим комплексообразующим реагентом (реакция вытеснения). Благодаря этому освобождается измеряемый ион (например, $\text{AlF}_6^{3-} + \text{цитрат}$). Во-вторых, перед измерением к пробе можно добавить в достаточном избытке комплексообразующий реагент, который с измеряемым ионом образует более устойчивый комплекс по сравнению с первоначально присутствующим: при этом необходимо учитывать, что предел обнаружения может возрасти. Обе добавки можно объединить, и исследуемый раствор можно разбавить перед измерением в отношении 1:1 раствором для кондиционирования (часто раствор 5 М по NaNO_3 и 1 М по комплексообразующему реагенту). В этом случае при измерениях для построения калибровочной кривой с целью определения крутизны электродной функции, естественно, применяют тот же раствор для кондиционирования. В зависимости от концентрации исследуемого раствора концентрацию стандартного раствора определяемых ионов выбирают такой, чтобы при добавлении примерно 10 мл этого раствора к кондиционируемому исследуемому раствору изменение э.д.с. достигало ~ 30 мВ для однозарядных и 10 мВ для двухзарядных определяемых ионов. Если исходят из 10 мл анализируемого раствора и разбавляют его 10 мл раствора для кондиционирования, то стандартный раствор должен быть примерно в пять раз более концентрированным по сравнению с анализируемым раствором. *Если добавляют точно 10 мл стандартного раствора, то для полного анализа необходим стандартный раствор, раствор для кондиционирования и пипетка.* Такой анализ, естественно, очень необходим в полевых условиях. При помощи метода добавок можно провести анализ с точностью примерно 1%.

5.4.2. Измерение э.д.с. после добавления анализируемого раствора к стандартному

Этот метод в некотором смысле противоположен описанному выше. Метод характеризуется тем, что к известному объему стандартного раствора определяемых ионов, в который погружена электродная цепь, добавляют определенное количество раствора пробы и вычисляют действительную концентрацию определяемых ионов в анализируемом

растворе по следующей формуле:

$$C_x = C_s \left[\left(\frac{V_s + V_p}{V_p} \right) \cdot 10^{\Delta E/S} - \left(\frac{V_s}{V_p} \right) \right]. \quad (67)$$

В данном уравнении использованы те же обозначения, что и в уравнении (65). При выводе уравнения сделаны те же предположения, т. е. $f_x \cdot k_x = f'_x \cdot k'_x$, E' и ΔE_D постоянны, как при обычном методе добавок.

Преимущество этого варианта состоит в том, что вместо минимального объема анализируемого раствора, в который погружается электродная цепь, применяют стандартный раствор. Если концентрацию определяемых ионов в этом стандартном растворе сделать в 100 раз меньше, чем ожидаемые концентрации в растворах проб, то тогда достаточно небольшого объема исследуемого раствора, чтобы вызвать оптимальное изменение э.д.с. (~ 30 мВ для однозарядных определяемых ионов, ~ 10 мВ для двухзарядных). Если, кроме того, стандартный раствор одновременно имеет высокую ионную силу, то коэффициент активности из-за небольшой добавки анализируемого раствора едва ли изменится и таким образом будут выполнены условия для измерения концентрации. *Во всяком случае, если проба содержит комплексообразующий реагент, необходимо проявлять осторожность. По причинам, описанным выше, нужно убедиться, останется ли комплексообразующий реагент в избытке после разбавления анализируемого раствора стандартным.* Иначе рабочая точка (рис. 5.6, точка 1 \rightarrow 2) не окажется на мыслимой кривой титрования и предположения, сделанные при выводе расчетной формулы, станут необоснованными. В таком случае имеются две возможности: либо к стандартному раствору с самого начала добавляют такое соединение, которое образует с маскирующим ионом еще более прочные комплексные соединения, чем с определяемыми ионами (например, цитрат связывает ионы Al^{3+} , которые в свою очередь освобождают связанные с ними ионы F^-), либо к стандартному раствору добавляют тот же или более сильный комплексообразующий реагент в избытке по отношению к определяемому иону (так, цитрат часто образует более прочные комплексы, чем уксусная кислота). Разница между этими двумя вариантами состоит в том, что в первом случае определяемый ион демаскируется и устанавливается относительно высокая концентрация его в анализируемом растворе, в то время как во втором случае концентрация в соответствии с константой комплексообразования уменьшается на постоянную величину. *Поскольку эта величина может принимать значения 10^{-10} , то иногда при этом сталкиваются с трудностями определения прежде всего потому, что в эмпирическом уравнении Нернста первый член в выражении ($a_M + K_{M-S} \times a_S$) становится столь малым, что ток обмена, обусловленный относительно высоким значением второго члена суммы, становится определяющим.* Это верно также и для обычного метода добавок.

Второй вариант метода добавок можно сделать более удобным, чем первый, так как необходимые средства для кондиционирования (регуляторы рН и ионной силы, комплексообразователь или комплексообразующий реагент, первый лишь в случае очевидной необходимости) можно предварительно добавить к стандартному раствору. Разумеется, что этот метод позволяет исследовать вещества, для которых нет ионселективных электродов. Необходимым условием для этого является то, чтобы они количественно и стехиометрически реагировали с ионом, который может быть определен электродом. В этом случае по уменьшению концентрации стандартного раствора при добавлении анализируемого раствора определяют соответствующее изменение э.д.с.; для вычисления может быть использовано уравнение (67) с учетом знака.

Если нет уверенности в том, что выполняются условия $f_x \cdot k_x = f'_x \cdot k'_x$, а также E' и ΔE_D постоянны, то рекомендуется провести эмпирическую проверку. Для этой цели к стандартному раствору (с предварительно добавленным раствором для кондиционирования или без него) добавляют такой объем воды, который соответствует объему пробы. В этом случае регистрируют возникающее при этом изменение э.д.с. (α), которое обусловлено, очевидно, разбавлением. Учитывая это, можно вывести следующее уравнение [227]:

$$\Delta E = \alpha + S \cdot \lg \left[1 \pm \frac{V_p \cdot C_x}{V_s \cdot C_s} \right]. \quad (68)$$

Знак «минус» относится к случаю, когда определяемое вещество уменьшает концентрацию стандартного раствора. В этом уравнении эмпирически определяемый член α выражает следующую связь:

$$\alpha = S \cdot \lg \left[\frac{V_s}{V_s + V_p} \cdot \frac{f'_x \cdot k'_x}{f_x \cdot k_x} \right] + \Delta E_D. \quad (69)$$

Уравнение (68) после решения его относительно неизвестной концентрации C_x дает

$$C_x = \pm \frac{C_s \cdot V_s}{V_p} [10^{(\Delta E - \alpha)/S} - 1]. \quad (70)$$

Эмпирически определяемое в результате ряда измерений значение α соответствует поправке измерения э.д.с. Поэтому $\Delta E - \alpha = \Delta E_k$ можно рассматривать как исправленное значение ΔE . Если учесть отмеченные выше меры предосторожности, то значение α будет колебаться вблизи 0 мВ. Фирмой «Orion» с использованием выражения, приведенного в скобках уравнения (70), и соответствующих значений ΔE_k были вычислены величины $1/\Delta C/C_k$, характеризующие изменение концентраций после добавления стандартного раствора и отнесенные к исходной концентрации (предполагалось, что электродная цепь обладает теоретическим нернстовским угловым коэффициентом. Эти значения в виде

таблицы приведены в приложении. Для расчета концентрации определяемого иона необходимо соответствующее табличное значение $1/\Delta C/C_0$

умножить на $\frac{V_s \cdot C_s}{V_p}$. В результате получают концентрацию анализируе-

мого раствора в единицах стандартного раствора (М, млн^{-1} , $\text{мг-экв} \cdot \text{л}^{-1}$ или т. п.).

5.5. Определение концентрации методом стандартных добавок при неизвестной крутизне электродной функции S

Эмпирическая форма уравнения Нернста

$$E = E' \pm S \cdot \lg a_M \quad (71)$$

имеет в этом случае два неизвестных параметра E' и S . Для определения двух неизвестных переменных необходимо два уравнения. В нашем случае это значит, что только измерением двух разных стандартных растворов можно определить E' и S . При использовании метода добавок, описанного в последнем разделе, этого можно добиться при помощи двойной стандартной добавки. Но можно применить также и одноразовую стандартную добавку с последующим разбавлением до определенного объема.

5.5.1. Метод двойных стандартных добавок

Для вывода расчетной формулы для метода двойных стандартных добавок снова будем исходить из уравнения (60). Если ионселективный электрод в паре с электродом сравнения погрузить в анализируемый раствор с неизвестной концентрацией C_x определяемого иона, то э.д.с. цепи можно описать уравнением

$$E_1 = E' \pm S \cdot \lg [f_x \cdot k_x \cdot C_x] + \Delta E_D. \quad (72)$$

[Значение параметров такое же, как и в уравнении (60).]

Если теперь добавить точно определенный объем стандартного раствора, т. е. добавить определенное количество определяемого иона, то концентрация анализируемого раствора возрастает на величину ΔC , а э.д.с. измеряемой цепи изменится на E_2 :

$$E_2 = E' \pm S \cdot \lg [f'_x \cdot k'_x \cdot (C_x + \Delta C)] + \Delta E_D. \quad (73)$$

До сих пор все соответствовало описанному выше простому методу добавок. Затем после определения значения E_2 к анализируемому раствору еще раз добавляют то же количество определяемых ионов. Если изменением объема можно пренебречь, то в этом случае получим

$$E_3 = E' \pm S \cdot \lg [f''_x \cdot k''_x \cdot (C_x + 2\Delta C)] + \Delta E_D. \quad (74)$$

Для обоих новых значений э.д.с. при $f_x \cdot k_x = f'_x \cdot k'_x = f''_x \cdot k''_x$, а также при постоянных E' и ΔE_D получим

$$\Delta E_2 = E_2 - E_1 = S \cdot \lg = \frac{C_x + \Delta C}{C_x}, \quad (75)$$

$$\Delta E_3 = E_3 - E_1 = S \cdot \lg = \frac{C_x + 2 \Delta C}{C_x}. \quad (76)$$

Деление ΔE_3 на ΔE_2 дает выражение

$$R = \frac{\Delta E_3}{\Delta E_2} = \frac{\lg \left(\frac{C_x + 2 \Delta C}{C_x} \right)}{\lg \left(\frac{C_x + \Delta C}{C_x} \right)}, \quad (77)$$

а постоянный фактор S сокращается. Полученное уравнение содержит одно неизвестное и связывает изменение э.д.с. с соответствующим изменением концентрации. Так как это уравнение трудно решить по C_x , в приложении приведены таблицы, содержащие отношения концентраций $C_x/\Delta C$ и соответствующие значения R [227]. Применяя эту таблицу, можно упростить расчет, если использовать одни и те же единицы концентрации (например, 1 млн^{-1} , $1 \text{ мэкв} \cdot \text{л}^{-1}$, $10 \text{ мг-экв} \cdot 1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ и т.д.).

При использовании этого метода необходимость дважды добавлять стандартный раствор делает, конечно, особенно важным выполнение всех мер предосторожности, перечисленных при обсуждении простого метода добавок (постоянство ионной силы, одинаковая степень комплексообразования, постоянство ΔE_D). Учитывая, что метод предполагает калибровку крутизны электродной функции в относительно узкой области концентраций ($2\Delta C$), метод двойных добавок можно использовать также в нелинейной области калибровочной кривой.

5.5.2. Методы стандартных добавок с последующим разбавлением раствора

В методе двойных стандартных добавок крутизна электродной функции измерительного электрода определяется не в точке соответствующей концентрации пробы, а в узкой области между $C_x + \Delta C$ и $C_x + 2\Delta C$, в то время как в методе с разбавлением измеряемая точка анализируемого раствора лежит ближе к калибровочной прямой. При этом, как обычно, вначале добавляют определенное количество стандартного раствора определяемых ионов и отмечают изменение э.д.с. — (ΔE_{ad}). При этом ΔC выбирают примерно равной концентрации определяемого иона в пробе. Чтобы рабочая точка лежала точно посередине, полученный таким образом раствор разбав-

ляют в отношении 1:1. Вновь записывают значение э.д.с. Крутизна электродной функции соответствующего индикаторного электрода можно вычислить по следующему уравнению:

$$S = \frac{\Delta E_v}{\lg(V_{\text{End}}/V_{\text{Anfang}}} = \frac{\Delta E_v}{\lg 2} = \frac{\Delta E_v}{0,301}, \quad (78)$$

с

$$R = \Delta E_{ad}/\Delta E_v \quad (79)$$

Подставляя в уравнение (63), получим

$$C_x = \Delta C(10^{R \cdot 0,301} - 1)^{-1}. \quad (80)$$

В приложении приведена таблица, в которой указаны значения R и соответствующие значения $C_x/\Delta C$. Для практических расчетов удобнее выражение $(10^{R \cdot 0,301} - 1)^{-1}$ взять в качестве переменного в зависимости от табличных значений E_{ad} и E_v (см. приложение, табл. П6).

Как видно, в этом случае исходят из уравнения (63), которое было выведено без учета изменения объема. Это значит, что объем пробы нужно было бы увеличить в соответствии с объемом добавленного стандартного раствора. Этого можно добиться, если стандартный раствор использовать, по крайней мере в 100 раз более концентрированный, чем исследуемый раствор. Тогда для повышения концентрации определяемых ионов вдвое необходима менее чем 1/100 объема пробы. Для разбавления проб с незначительной ионной силой ($< 10^{-2} \text{ М}$) можно использовать дистиллированную воду. При анализе растворов с более высокой ионной силой и при уменьшении ее на 50% коэффициент активности определяемых ионов изменяется слишком сильно. Вот почему в этих случаях нужно применять для разбавления раствор инертного электролита с ионной силой, сравнимой с ионной силой анализируемого раствора. (В сомнительных случаях необходим контроль электропроводности.) Это в равной мере справедливо, если определяемый ион необходимо демаскировать добавлением кондиционирующего раствора. Тогда раствор для разбавления должен содержать такие же вещества и в такой же концентрации, как и анализируемый раствор.

Преимущество этого метода — возможность проведения быстрого ориентировочного анализа вблизи предела обнаружения. Этим методом с точностью до 30% можно определить 10^{-8} М фторида. Это важно, так как калибровочная кривая для F-электрода перестает быть линейной при концентрации фторид-ионов 10^{-6} М , т.е. на два порядка выше [228].

Точность анализа связана с точностью определения ΔE , т.е. с измерением разности двух более или менее больших величин, а именно $E_2 - E_1$. Так как каждое измерение связано со свойственной ему погрешностью, то при небольших значениях ΔE ошибка измерения может быть значительной. По закону увеличивающихся погрешностей предполагается, что ошибки отдельных измерений суммируются

в ДЕ. Обсуждение, приведенное в гл. 2, показало, что для цепи с переносом можно измерить э.д.с. в лучшем случае с точностью до $\pm 0,1$ мВ. Это дает для ДЕ уже минимальную ошибку $\pm 0,2$ мВ. К сожалению, по причинам, указанным в разд. 5.4.1, значение ДЕ нельзя сделать достаточно большим, увеличив стандартную добавку, что позволило бы пренебречь этой ошибкой. Учитывая такую погрешность измерения и соответствующее ей значение концентрации определяемых ионов, можно показать, что при определении однозарядных ионов (самый лучший случай) методом прямой потенциометрии получают результат анализа с ошибкой самое меньшее 0,8%, при простом методе добавок при известной крутизне электродной функции — 1,6%, а для этого же метода при неизвестной крутизне электродной функции из-за удвоения значений ДЕ ошибка определения равна $\sim 8\%$. При определении двухзарядных ионов в каждом случае ошибка удваивается.

5.6. Пример определения натрия и калия в сыворотке крови методом добавок

Необходимые приборы:

- 1 рН-метр (с точностью $\pm 0,1$ мВ),
- 1 Na-селективный стеклянный мембранный электрод,
- 1 K-селективный ионсольватный электрод,
- 1 Ag/AgCl-электрод сравнения на шлифе и с двойным солевым мостиком,
- 1 термостатируемая ячейка для измерения.

Предварительная подготовка пробы:

В обычной сыворотке крови содержится ~ 140 мг-экв·л⁻¹ натрия и ~ 5 мг-экв·л⁻¹ калия. Из-за большого избытка натрия и очень небольшого коэффициента селективности K_{Na-K} Na-селективного стеклянного мембранного электрода в присутствии калия нет оснований опасаться мешающего влияния калия на определение натрия. Для K-селективного ионсольватного электрода с коэффициентом селективности $K_{K-Na} \sim 10^{-4}$ произведение $K_{M-S} \cdot a_S$ в эмпирическом уравнении Нернста составляет $10^{-4} \cdot 140 = 0,014$ мг-экв·л⁻¹, т.е. величину, которой можно также пренебречь по сравнению с a_M , равной 5,0 мг-экв·л⁻¹.

Так как из-за специфической матрицы пробы неизвестно, в какой форме калий и натрий находятся в сыворотке, поэтому выберем метод добавок. Для достижения точности анализа $\sim 2\%$ можно использовать метод добавок при известной крутизне электродной функции и по этой же причине электрод сравнения с диафрагмой на шлифе. Согласно выводам разд. 2.3, известно, что этот вид электродной цепи дает очень стабильный диффузионный потенциал. Так как для диафрагмы на шлифе очень высока степень истечения электролита солевого мостика, то в качестве внешнего электролита применяют раствор, не содержащий ионов Na^+ или K^+ . По этой же причине для заполнения внешнего солевого мостика электрода сравнения рекомендуют 1 М раствор трихлорацетата лития [229]. Его можно приготовить нейтрализацией 2 М раствора LiOH 2 М раствором трихлоруксусной кислоты.

Пробу сыворотки перед измерением разбавляют настолько, насколько позволяет линейная часть калибровочной кривой, которую получают предварительно. Необходимо поэтому работать в области небольшой ионной силы, чтобы влияние ее на коэффициент активности было незначительным (см. диаграмму П1). Необходимо отказаться от добавления индифферентного электролита для установления определенной ионной силы, чтобы не привести к коагуляции белка (эффект высаливания), что могло бы вызывать, возможно, потерю определяемых ионов.

Учитывая междисциплинарное определение единицы 1 мг-экв = 1 м-экв·л⁻¹ = 10^{-3} н., последовательным разбавлением готовят ряд стандартных растворов (растворы с концентрацией менее 10^{-4} М каждый раз нужно готовить заново), исходя из 0,1 н. растворов натрия и калия (используют растворы NaCl и KCl). Применяя эти растворы для каждого измерительного электрода в паре с Ag/AgCl-электродом сравнения, снимают концентрационные калибровочные кривые. При этом для каждого электрода устанавливают характеристическую область чувствительности (т.е. линейный участок калибровочной кривой). Кроме того, определяют крутизну электродной функции по изменению э.д.с. в нижней линейной области калибровочной кривой ($S = \text{э.д.с. на порядок концентрации}$). Крутизну электродной функции определяют для каждого измерительного электрода. Экспериментально для обоих типов электродов была определена крутизна функции в интервале 50–57 мВ на порядок концентрации (при 25°C). Это значение S и используют в расчетной формуле, которая приведена ниже.

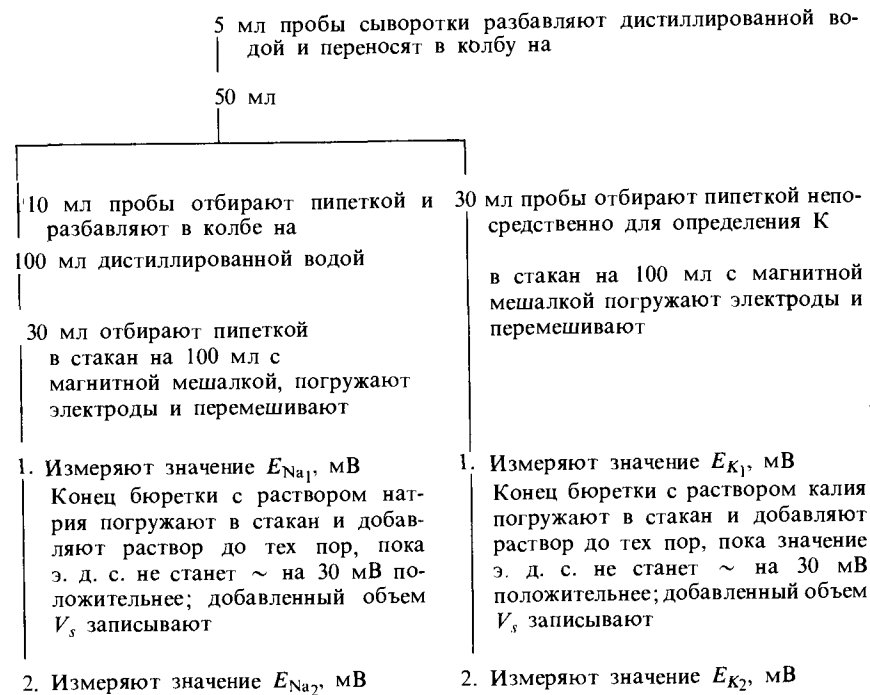
По сравнению с двумя последними вариантами метода добавок лишняя операция построения калибровочной кривой является лучшей проверкой принципа действия электродов. Ее необходимо проводить для каждого ионселективного электрода после длительного перерыва в работе. Кроме того, определенная таким образом крутизна электродной функции из-за усреднения экспериментальных точек при построении кривых определяется с существенно большей точностью по сравнению с методами, приведенными в разд. 5.5.1 и 5.5.2. Для калибровки достаточно получаса. Проведение калибровки позволяет также сделать вывод, когда, например, необходимо регенерировать K-селективный ионсольватный электрод. Построение калибровочной кривой дает возможность оценить пределы разбавления, которое необходимо проводить при анализе сыворотки крови. Хорошими электродами можно считать электроды, которые позволяют при определении натрия разбавить сыворотку в отношении 1:100, а при определении калия — 1:10. В этом случае еще работают в линейной области калибровочной кривой. Первое, что становится ясным, — это необходимость уделять внимание проблеме выбора оптимальной концентрации стандартного раствора.

После разбавления анализируемых растворов будем исходить из содержания $Na \sim 1,5$ мг-экв·л⁻¹ и $K \sim 0,5$ мг-экв·л⁻¹. Чтобы не корректировать объем, стандартный раствор выбирают в 100 раз более концентрированным, чем анализируемый. Для определения натрия необходим соответственно стандартный раствор, содержащий 200 мг-экв·л⁻¹ Na, а для определения калия — раствор, содержащий 100 мг-экв·л⁻¹ K.

Так как объем добавляемого к пробе стандартного раствора нужно измерить точно (погрешность измерения объема входит в общую ошибку), то лучше всего использовать точно откалиброванную бюретку на 1 мл. Для объема $\sim 0,5$ мл, необходимого для оптимального изменения э.д.с. приблизительно на 30 мВ, достаточна точность бюретки $\pm 0,003$ мл. При этом нужно

следить за тем, чтобы максимально использовать точность бюретки, т. е. кончик бюретки должен быть вытянут в капилляр и только во время дозировки погружаться в анализируемый раствор. На этом предварительная подготовка пробы к анализу заканчивается. Собственно, процесс анализа намного короче подготовки пробы, что и является большим преимуществом электрохимических методов прежде всего для серийных анализов.

Ход анализа:



Расчет:

$$E_{Na_2} - E_{Na_1} = \Delta E_{Na}; \quad E_{K_2} - E_{K_1} = \Delta E_K; \quad (81, 82)$$

$$\text{мг-экв Na} \cdot \text{л}^{-1} = 100 \cdot (\text{мг-экв Na} \cdot \text{л}^{-1})_{\text{Standard}} \cdot \left(\frac{V_s, \text{мл}}{30} \right) \left(10^{\Delta E_{Na}/S_{Na}} - 1 \right)^{-1}; \quad (83)$$

$$\text{мг-экв K} \cdot \text{л}^{-1} = 10 (\text{мг-экв K} \cdot \text{л}^{-1})_{\text{Standard}} \cdot \left(\frac{V_s, \text{мл}}{30} \right) \left(10^{\Delta E_K/S_K} - 1 \right)^{-1}. \quad (84)$$

5.7. Определение концентрации при помощи «математически линеаризованной» кривой титрования

При достаточно высокой исходной концентрации самым точным анализом ($\sim 0,1\%$) с использованием ионселективных электродов является титрование. При низкой исходной концентрации установить конечную точку титрования труднее. Кроме того, при этом возникает еще и систематическая ошибка в случае плохо выраженных асимметричных кривых титрования и роста влияния мешающих ионов (см. разд. 5.3.2.). При индикации титруемых ионов ионселективным электродом в процессе последовательного титрования прослеживается вначале примерно до 90–95% от концентрации, соответствующей эквивалентному объему титранта. Чем ближе эквивалентная точка, тем меньше концентрация свободных определяемых ионов в растворе. Это приводит к появлению ошибок. При достаточно низкой концентрации определяемых ионов в действительности фиксируют относительно возрастающий потенциал мешающих ионов. Кроме того, после достижения точки эквивалентности при асимметричной кривой титрования ($v \neq 1$) математическая зависимость между потенциалом электрода и объемом титранта иная, чем в начале титрования. Но, несмотря на это, при обычных расчетах полагают, что математическая зависимость между потенциалом электрода и объемом титранта однозначна и однозначна на всем протяжении кривой титрования. Так как в действительности, к сожалению, это реализуется далеко не всегда, в расчет вносится систематическая ошибка (см. разд. 5.3.2.). Решить эту проблему можно, если для расчета всей кривой титрования использовать только ту ее часть, где сохраняется однозначная математическая связь между электродным потенциалом и концентрацией определяемого иона. В обоих случаях экстраполяцией нужно установить точное положение конечной точки титрования. Для этого следует *линеаризовать обычную кривую титрования*. Гран [230] предложил способ определения точки эквивалентности при потенциометрическом индикаторном титровании, основанный на экстраполяции линеаризованных кривых титрования. К сожалению, этот метод до настоящего времени мало применяют. Он имеет ряд преимуществ и по сравнению с другими методами обладает очень незначительными недостатками. Сравнительно большие расчеты, требующиеся в этом методе, в настоящее время не могут лимитировать применение его, так как имеется большое число недорогих карманных компьютеров.

Метод Грана заключается в том, что получают линейную кривую титрования, если вместо э. д. с. электродов на кривую наносят концентрацию определяемых ионов. Это можно сделать на основе следующих рассуждений: если на титрование израсходовано 10% титранта от объема эквивалентной точки, то это значит, что в растворе на 10% меньше свободных определяемых ионов; при 50% — на 50% мень-

ше; при 100% в растворе полностью отсутствуют свободные определяемые ионы. Так, при кондуктометрическом титровании, основанном на измерении электропроводности, имеется прямая (а не логарифмическая, как при измерении э. д. с.) пропорциональность между концентрацией определяемых ионов и электропроводностью (линейная кривая титрования), которую можно экстраполировать. Чтобы определить концентрацию, соответствующую данному значению э. д. с., в самом простейшем случае можно использовать подходящую концентрационную калибровочную кривую или определить значение концентрации по логарифмической шкале измерительного прибора. Эмпирическую форму уравнения Нернста можно также привести в удобную форму:

$$E = E' + S \lg a_M, \quad (85)$$

$$E/S = E'/S + \lg a_M, \quad (86)$$

$$10^{E/S} = 10^{E'/S} + a_M, \quad (87)$$

$$\text{antilog } E/S = \text{const} + a_M. \quad (88)$$

Естественно, можно работать с этой формой уравнения Нернста. На рис. 5.7 показана калибровочная кривая, полученная, если антилогарифм э. д. с. электрода, деленный на крутизну электродной функции, отложить по оси ординат, а значение концентраций в линейном

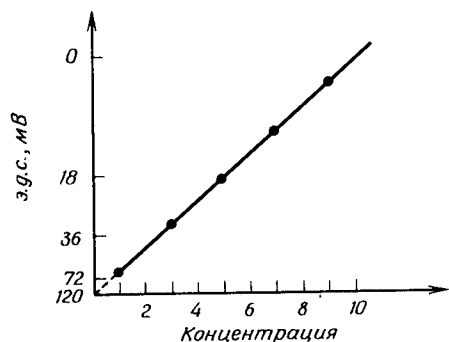


Рис. 5.7. Калибровочная кривая однозарядных анионов по методу Грана.

масштабе отложить по оси абсцисс. В таких координатах обнаруживаются характеристические свойства функции: если калибровочную кривую экстраполировать до значения активности или концентрации, равной нулю, то она пересечет ось абсцисс. В принципе это же можно сделать непосредственно при титровании, но возникают трудности экспериментального определения этой точки. При реальном анализе растворов для построения калибровочной кривой эти трудности связаны с неопределенностью значения потенциала в растворах, не содержащих определяемых ионов. В таких растворах наблюдается дрейф э. д. с., обусловленный равновесным распределением определяе-

мого иона между активной фазой ионселективного электрода и раствором. Концентрация определяемых ионов в растворе, конечно, больше нуля. С другой стороны, если произведение растворимости соединения определяемого иона в активной фазе настолько мало (как, например, в случае Ag_2S ; $K_L = 10^{-51}$), то потенциал нуля определяют загрязнения: в этом случае наблюдается разброс значений э. д. с. При титровании концентрацию определяемых ионов в точке эквивалентности можно считать равной нулю и, исходя из этого, проводить расчет.

Так или иначе при стехиометрическом расчете титрование рассматривают как протекающее количественно на 100%. Экстраполяция на концентрацию определяемых ионов, равную нулю, давала бы правильные условия для расчета. Так как крутизна электродной функции S постоянна, то вместо значения $10^{E/S}$ на ординату можно нанести соответствующее значение э. д. с. (мВ). В этом случае калибровочная кривая, очевидно, также будет отражать связь между э. д. с. электрода и концентрацией определяемого иона, только в данном случае концентрация наносится на график в линейном масштабе, а значение э. д. с. в экспоненциальном. Калибровочная кривая, экстраполированная до нулевой концентрации, пересекает ось ординат в точке, соответствующей аддитивной константе $10^{E'/S}$.

Такого типа калибровочную кривую можно легко использовать при проведении титрования. Измерительный электрод и электрод сравнения погружают в стакан на 1 л, содержащий 1 л раствора для кондиционирования. Из точной бюретки на 10 мл, заполненной раствором, концентрация которого в 100 раз больше концентрации наиболее концентрированного анализируемого раствора. В раствор для кондиционирования добавляют по 1 мл концентрированного раствора из бюретки. Таким образом получают калибровочную кривую для растворов, концентрация которых в 100 раз меньше концентрации определяемых ионов. В этом случае изменением концентрации за счет разбавления можно пренебречь. Если это не так, по ординате нужно отложить выражение $(V_0 + V) \cdot 10^{\Delta E/S}$. Между прочим, в продаже уже имеется соответствующая калибровочная диаграммная бумага [231] (ордината: $(V_0 + 10\%)10^{\Delta E/S}$; абсцисса: объем от 0 до 10 мл), а также соответствующая линейка для расчетов [232], которая позволяет учитывать 10%-ное изменение объема при добавлении стандартного раствора. При этом нужно учитывать, что предполагается объем пробы 100 мл и объемы стандартных растворов 0–10 мл. Таким образом, можно уже ответить на важный вопрос. Что же произойдет, если такую калибровочную кривую построить для раствора пробы, содержащей известное количество определяемых ионов? Ситуация описывается следующим уравнением:

$$10^{E/S} = K + a_{\text{Probe}} + a_{\text{Standard}}. \quad (89)$$

В этом случае калибровочная кривая, полученная до этого на холстых растворах, не содержащих определяемых ионов, параллельно

смещается (см. рис. 5.8). Чтобы получить первоначальную калибровочную кривую, необходимо новую прямую сместить на отрезок a_p по оси активностей или концентраций (при неизменных коэффициентах активности). Но это может означать только то, что именно такое количество определяемых ионов имеется в анализируемом растворе.

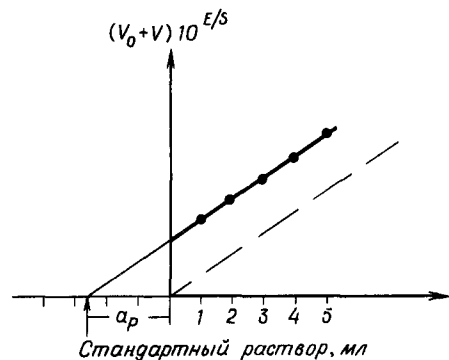
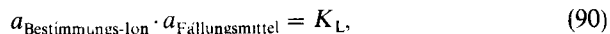


Рис. 5.8. Метод стандартных добавок по Грану.

Возможен также другой случай, когда в анализируемом растворе имеется вещество количественно реагирующее с добавляемым ионом стандартного раствора, что приводит к удалению их из раствора. Тогда линейная кривая титрования сместилась бы вправо. При этом экстраполяцией на ось объема находят a_p — количество вещества, связанного стехиометрически с регистрируемым ионом, которое имеется в исследуемом растворе. Но само по себе это вещество не определяется ионселективным электродом.

В первом случае (определяемый ион регистрируется непосредственно и добавляется) имеют дело с *накапливаемым методом добавок*. Большое число экспериментальных точек и графическое усреднение отдельных значений приводит к *намного большей точности*, чем методы одноразовых стандартных добавок.

Во втором случае (определяемый ион не регистрируется, а количественно реагирует с ионом титранта, который в свою очередь определяется ионселективным электродом) имеют дело с собственно процессом титрования, при котором для расчета используют только область после конечной точки титрования. В этой области определяемый ион присутствует в достаточной концентрации. Эти методы, при использовании которых работают в присутствии *избытка титранта*, имеют большие преимущества особенно при осадительном титровании. В этом случае имеется избыток осадителя. Поэтому для реакции, протекающей с соотношением компонентов 1:1



равновесная активность определяемых ионов уменьшается, т. е. при

небольшой активности определяемых ионов еще происходит осаждение. Это, естественно, имеет преимущество при определении небольших концентраций, так как в этом случае из-за небольшой концентрации определяемых ионов (согласно $\sqrt{K_L}$) осадок не образуется. При осадительном титровании часто приходится сталкиваться еще с одним

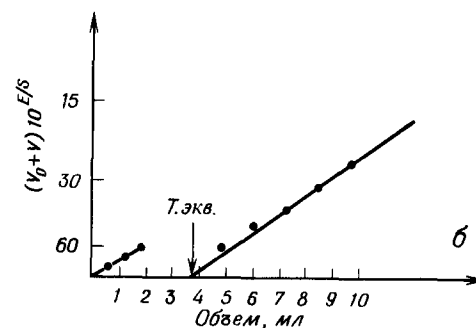
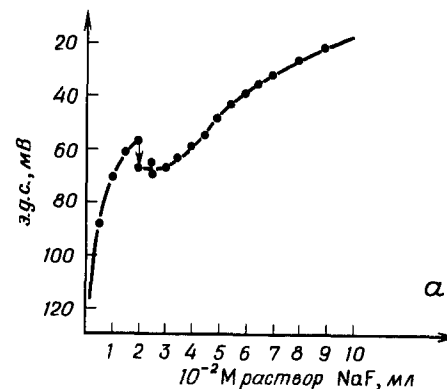


Рис. 5.9. Титрование небольших количеств La^{3+} фторидом натрия.

а — обычная кривая титрования; б — кривая титрования по методу Грана.

свойством осадков. Растворимость образующегося осадка меняется во времени. В качестве примера можно привести LaF_3 , произведение растворимости которого меняется от $\sim 10^{-15}$ до 10^{-17} . Как видно из рис. 5.9, этот процесс мешает расчету обычных кривых титрования [233]. По линеаризованной диаграмме Грана, рис. 5.9, б, расчет возможен. Также возможно проведение расчета при титровании разбавленных растворов другими методами. Это отчетливо показывает преимущества данного метода.

Метод равных значений. Этим методом можно определить ионы, не регистрируемые ионселективным электродом. Это можно осущест-

вить, провести количественную реакцию этих ионов с теми ионами, которые определяются ионселективным электродом. Возможно проведение косвенного титрования, при котором известное количество нефиксируемых ионов добавляют электрохимически к неактивному веществу, а избыток этих ионов титруют ионами, определяемыми ионселективным электродом.

Например, можно осадить фосфат избытком лантана и затем лантан определить титрованием фторид-ионами.

До сих пор для всех выше рассмотренных вариантов этого метода получались линейные кривые титрования, которые на графике располагаются снизу вверх и слева направо. Это объясняется тем, что с увеличением объема добавленного реагента возрастает концентрация определяемых ионов. Последнее справедливо для всех методов добавок, а также в случае титрования ионами титранта, определяемого ионселективным электродом. При определении вещества, регистрируемого непосредственно электродом, можно выбрать один из двух вариантов. Во-первых, можно применить описанный выше распространенный метод добавок; во-вторых, можно провести титрование, при котором количество определяемых ионов уменьшается. Естественно, в этом случае линейная кривая титрования по Грану проходит сверху вниз и слева направо. При определении следовых количеств вещества применяется первый вариант, а при определении больших количеств — второй. Для очень высоких концентраций с большим скачком в конечной точке титрования и поэтому пренебрежимо малой ошибкой асимметрии рекомендуется обычный метод титрования, так как при этом расчеты очень просты.

Расчет комплексонометрического титрования по экстраполяционному методу Грана имеет некоторые особенности. Константа комплексообразования зависит от pH, так как ионы водорода конкурируют за свободные лигандные места комплексообразующего реагента с титруемыми катионами. В слишком кислых растворах вследствие избытка ионов водорода почти все лигандные места заняты ионами водорода. При концентрации ионов металла $\sim 0,1$ М комплекс не образуется. В сильно щелочных растворах соответствующие катионы могут осаждаться в виде гидроксидов. Поэтому комплексонометрическое титрование проводят в нейтральной или близкой к нейтральной области (подробнее см. в специальной литературе [234]). В этой области pH некоторые места полиидентатных лигандов (например, ЭДТА) частично заняты ионами водорода. В процессе хелатообразования с ионом металла освобождается достаточная энергия для отщепления ионов водорода. Равновесие такой реакции можно записать следующим образом:



Чтобы сместить равновесие этой реакции возможно более вправо, согласно закону действия масс, нужно освобождающиеся ионы водорода удалять из раствора. Это можно сделать, применив соот-

ветствующий pH-буферный раствор (например, ацетатный, фосфатный или цитратный буферный раствор). К сожалению, компоненты этих буферных систем иногда также образуют прочные комплексные соединения с определяемыми ионами металлов. Это можно сразу же установить ионселективным электродом на соответствующий катион. В этом случае электродный потенциал электрохимической цепи в растворе, содержащем ионы металла и pH-буферную систему, отрицательнее, чем в чистом растворе ионов металла при одинаковой общей концентрации.

В ацетатном буферном растворе примерно 10% ионов кадмия находятся в свободном состоянии, а в цитратном — только $\sim 0,01\%$ [234]. Однако это не мешает обычному комплексонометрическому титрованию, потому что титрант, как правило, образует с определяемым ионом гораздо более прочный комплекс. Поэтому удается определить также ионы, образующие сравнительно малоустойчивые комплексы. При расчете по методу Грана следует обратить внимание лишь на особые свойства комплексов металлов с компонентами pH-буферных систем, которые нужно учитывать. Комплекс металла действует как соответствующий буфер ионов металла. Как показано в разд. 5.4.1, при комплексообразовании активность свободных ионов металла пропорциональна отношению общей концентрации иона металла к общей концентрации лиганда. При большом избытке титранта в pH-буферной системе это соотношение меняется с разбавлением раствора на 10–15%, т. е. с увеличением объема в процессе титрования меняется мало. Разбавление раствора в этом случае не влияет на э.д.с. ионселективного электрода. Поэтому при расчете по Грану при комплексонометрическом титровании при избытке pH-буфера по отношению к определяемым ионам не учитывают изменение объема. На практике это значит следующее: если по отрицательному смещению электродного потенциала фиксируется комплексообразование между ионами металла и компонентами буферного раствора, то нужно обеспечить большой избыток этого раствора.

Кроме того, нужно учитывать, что полиидентатные хелатообразующие реагенты в начале титрования при большом избытке ионов металла могут образовывать более или менее прочные комплексы с иной, нежели в точке эквивалентности, стехиометрией. В этом случае функция Грана $10^{E/S}$ на начальном отрезке титрования имеет другой наклон, чем вблизи точки эквивалентности. Тогда экстраполяция различных прямых отрезков Грана позволяет сделать вывод о стехиометрии комплекса [235]. Таким образом дополнительно получают представления о процессе соответствующего комплексообразования. Обобщая изложенное выше, можно еще раз сделать вывод о преимуществах метода Грана.

Этот метод обладает тем преимуществом, что позволяет обходиться без измерения э.д.с. в точке эквивалентности. Как уже было показано, при небольшой активности определяемых ионов в точке

эквивалентности возможна большая ошибка (а также длительное время установления потенциала) при измерении э.д.с. за счет повышения влияния мешающих ионов, так как значение члена $\sum_S K_{M-S} a_S$ в эмпи-

рическом уравнении Нернста по сравнению с активностью определяемых ионов становится слишком большим. То же наблюдается при прямом потенциометрическом определении вблизи предела обнаружения. В этом случае за время, необходимое для достижения стабильного потенциала, из активной фазы электрода в исследуемый раствор переходит небольшое количество определяемых ионов. В результате измерения вносятся, таким образом, ошибка. По методу добавок Грана это количество можно определить по холостым растворам экстраполяцией прямой на нулевое значение, плохо определяемое при измерении. Это значение используют при расчете.

С точки зрения методики обработки данных определение конечной точки титрования экстраполяцией намного надежнее. Согласно обозначениям, введенным ранее (ср. разд. 5.3.2), значение b при титровании не является решающим. При расчете по Грану оно дает не более чем систематическую ошибку, а также отражается в плохой воспроизводимости, если слишком велико ($b > 1$). Асимметричность кривой титрования также не влияет на расчет, так как при использовании этого метода точку эквивалентности рассчитывают не как точку, в которой меняется математическая зависимость э.д.с. электрода от объема титранта, а определяют экстраполяцией на нулевую точку, используя только функцию, для построения которой достаточно данных титрования до точки эквивалентности.

Наряду с решением всех проблем измерения э.д.с. и расчетных трудностей метод Грана позволяет также обойти ряд чисто химических проблем титрования. Так, при относительно большом значении произведения растворимости или малой величины константы комплексообразования при титровании разбавленных растворов обычно получают кривые титрования с нечеткой конечной точкой. По методу Грана, при использовании которого можно работать с избытком титранта, это приводит только к отклонению кривой титрования непосредственно перед точкой эквивалентности, но не мешает проведению точной экстраполяции. Как уже было показано, даже изменение растворимости осадка во времени при осадительном титровании существенно не влияет на расчет. Методом Грана можно даже провести определение различных галогенид-ионов, присутствующих в смеси, которые, как известно, склонны к совместному соосаждению. Вначале расчет проводят по той части кривой титрования, которой соответствует неполное осаждение, т. е. минимальное соосаждение. В другом случае можно определить галогенид-ион, образующий менее растворимый осадок, расширенным методом добавок. Сумму галогенид-ионов, соответствующую полному осаждению, можно определить затем по регистрации ионов серебра в точке эквивалентности при титровании хлоридом.

Очень трудно найти недостатки этого метода. Они связаны в основном с графической интерпретацией, так как при этом методе расчета перекрывается только один диапазон концентраций, а для каждого нового порядка концентраций необходимо в 10 раз более длинное расстояние по оси абсцисс. *Несмотря на то что принципиально для построения прямых достаточно только несколько измерений, статистическая точность экстраполяции повышается с каждым дополнительным измерением.* При расчете общего хода кривой титрования по этому методу иногда наряду с небольшим отклонением от конечной точки (из-за конечности значений растворимости или диссоциации соответствующих соединений, а также влияния мешающих ионов на потенциал электрода) сталкиваются также с отклонением непосредственно в начале кривой титрования, что указывает на известное пересыщение раствора. Поэтому, естественно, возникает вопрос, какую часть прямой титрования следует использовать для расчета, так как в начале и в конце кривой титрования графическое положение касательной различно. *Поэтому в интересах лучшей статистической точности необходимо учитывать по возможности более трех-четырёх измерений; лишь при достаточно большом числе измерений можно почти точно установить отклонение от прямой, чтобы опустить эту часть.*

Так как при использовании этого метода, как уже было отмечено, можно работать только в пределах одного порядка концентраций, то область, в которой проводят все измерения, составляет примерно 60 мВ. Чтобы вообще получить большое число данных внутри такого сравнительно узкого интервала, нужно составить измерительную цепь, которая гарантирует минимальную точность измерения 0,1 мВ. К большей точности стремиться нет смысла по причинам, указанным в гл. 4; это же подтверждается экспериментально [236].

При расчете по методу Грана с использованием имеющейся в продаже диаграммной бумаги нужно иметь в виду, что для калибровки ординат принимают значение нернстовского углового коэффициента 58 мВ на порядок изменения концентрации или активности определяемого иона. Это значение чаще всего встречается на практике. Тем не менее при точном анализе необходимо убедиться в этом, сняв обычную калибровочную кривую и определив эффективную крутизну электродной функции S измерительного электрода. Ошибку, возникающую за счет отклонения электродной функции от нернстовской и приводящую к изменению наклона прямой титрования, можно учесть калибровкой при проведении титрования стандартным раствором. Это еще раз подчеркивает преимущества метода Грана (отсутствуют систематические ошибки).

Что касается графического расчета, то необходимо заметить, что размер имеющихся в распоряжении диаграмм и толщина линии приводит к ошибке отсчета порядка 0,5%. Для проведения графического расчета имеет смысл автоматизировать расчет средних величин и отклонение «разброса». С внедрением компьютеров в аналитические

лаборатории метод расчета по Грану получил широкое распространение. Если компьютер запрограммирован таким образом, что учитывается только область кривой титрования, соответствующая 30–80% оттитровывания, и разброс значений равен ~10% (причины разброса значений обсуждаются в гл. 4), то для идеальных условий при точности измерения э.д.с. порядка 0,1 мВ и при титровании 0,01 М растворов метод позволяет проводить анализ с точностью порядка 0,1%, а при титровании 10^{-3} М растворов – примерно 0,5% [236].

Для условий, приближенных к реальным (в присутствии мешающих ионов и при комплексообразовании), нужно считаться с ошибкой до 3% [237]. В этой связи интересно сравнить ошибки определения для конкретного примера (в данном случае речь пойдет о титровании примерно 10^{-2} М раствора хлорида 0,1 М раствором AgNO_3) при использовании различных методов расчета. Избел с сотр. [238] сопоставил на этом примере титрования разработанную им программу для установления конечной точки титрования «TITRATE» (IBM 360/65) с методом касательного сечения, методом расчета по первой и второй производной и с методом расчета по Грану и получил следующие результаты (программа «TITRATE» – ошибка $\pm 0,1\%$):

	Ошибка, %	
Метод касательного сечения	1,5	Вторая производная 5,4
Первая производная	5,4	Метод Грана –2,4

5.8. Практический пример использования метода экстраполяции.

Определение хлорида в области микрограммовых концентраций

Вместо большого числа анализов, которые можно выполнить этим методом, в данном случае необходимо подробно рассмотреть только один. Так как основной ход определения при проведении такого анализа один и тот же, то эту методику можно применить для определения других ионов и анализа других растворов.

Определение чрезвычайно малых количеств хлорид-ионов становится все более актуальным при испытании материалов и исследовании окружающей среды. Как известно, коррозия железа и стали усиливается в присутствии хлорид-ионов. По этой причине контроль содержания хлорид-ионов очень важен для двух областей применения стали. Одна из них – преобразование энергии при помощи паровых турбин, работающих под высоким давлением. Для предотвращения преждевременного выхода из строя турбин содержание хлорида в питающей воде для котлов должно быть не более 1 млн⁻¹. Другая область – статические железобетонные конструкции. В данном случае, например, HCl , выделяющийся при вулканизации ПВХ, через поры бетонных сооружений проникает к конструкционной стали, что вызывает ее коррозию.

Это значительно снижает запас прочности стальных сооружений по сравнению с расчетной. В настоящее время применение ПВХ для электроизоляции резко возрастает, и поэтому, например, после каждого большого пожара нужно проверить, насколько сильно повысилась концентрация хлоридов в сохранившихся частях строения.

Огромное значение определения содержания хлорида имеет в клинической диагностике. В данном случае это связано с применением методов, позволяющих анализировать микропробы, что прежде всего требуется при обследовании грудных детей и детей дошкольного возраста.

Необходимое оборудование:

- 1 рН- или ионометр с точностью измерения не менее 0,1 мВ;
- 1 Ag_2S -твердый мембранный электрод, чувствительный к ионам серебра;
- 1 Ag/AgCl -электрод сравнения на шлифе и с двойным солевым мостиком;
- 1 термостатируемая ($<10^\circ\text{C}$) измерительная ячейка для титрования с встречной бюреткой для раствора AgNO_3 ;
- 1 точно откалиброванная бюретка на 1 мл для кулонометрического титрования;
- 1 стабилизатор постоянного тока в интервале 0–100 мА;
- 1 серебряная проволока ($>99,9\%$).

5.8.1. Методика определения

Для достижения необходимой точности выбирают метод титрования ионами серебра. Известно, что осадок AgCl , получающийся при титровании, имеет произведение растворимости $K_L = 10^{-9,75}$ и при 25°C относительно хорошо растворим в воде. Количество хлорида в растворе над AgCl можно легко рассчитать по формуле

$$a_{\text{Cl}^-} = \frac{K_L}{a_{\text{Ag}^+}}$$

Активность хлорид-ионов в эквивалентной точке при $a_{\text{Cl}^-} = a_{\text{Ag}^+}$ равна $10^{-4,9}$ М. Это соответствует ~0,35 млн⁻¹, т. е. количество хлорид-ионов менее 0,35 млн⁻¹ не приводит к образованию осадка AgCl и поэтому не может быть оттитровано. С другой стороны, при обсуждении метода Грана было показано, что эту границу можно сместить вниз на один порядок при использовании 10-кратного избытка ионов серебра [см. уравнение (91)]. Но так как нас интересует надежное определение хлорида в субмиллиграммовой области, необходимо химическим путем обеспечить меньшую растворимость хлорида серебра. Известно, что растворители, менее полярные, чем вода, понижают растворимость ионных соединений. Так, было показано, что произведение растворимости AgCl в 54,2 вес.-%-ном метаноле уменьшается до $K_L = 10^{-11,38}$, в 54,15 вес.-%-ном ацетоне – до $K_L = 10^{-12,13}$ и в 60,73 вес.-%-ном диоксане даже до $K_L = 10^{-12,36}$ [239]. Такое уменьшение произведения растворимости почти на три порядка соответствует тому, что содержание хлорид-ионов в растворе, соответствующем эквивалентной точке кривой титрования, меньше 0,35 млн⁻¹. В качестве растворителя можно использовать также 100%-ную уксусную кислоту [240]. Несмотря на разбавление 100%-ной уксусной кислоты 9:1 и добавление ее к водному раствору таким образом, что ее концентрация в анализируемом растворе становится равной 90%, предел обнаружения все же уменьшается

на один порядок по сравнению с чистым водным раствором. В качестве растворителя применяют 90%-ную кислоту, так как она при такой концентрации обладает достаточной электропроводностью. Можно также понизить температуру раствора до 10°C.

5.8.2. Подготовительные работы

Нет необходимости еще раз подчеркивать, что в данном случае, как и всегда при определении следовых количеств ионов, нужно обращать внимание на чистоту реактивов. Коммерческая уксусная кислота должна быть очень чистой (ч. д. а. или ос. ч.). При определении следовых количеств хлоридов нужно соблюдать особую осторожность в отношении электролитического соединения между полуэлементом электрода сравнения и измеряемым раствором, так как большинство полуэлементов электродов сравнения содержит хлоридсодержащие растворы. Поэтому лучше применить в качестве внутреннего электролита для Ag/AgCl-электрода сравнения 0,1 М раствор KCl, а в качестве внешнего электролита — 90%-ную уксусную кислоту, насыщенную KNO₃. Внешний раствор необходимо ежедневно обновлять. Тем самым обеспечивается постоянство диффузионного потенциала (ср. разд. 2.3).

Для анализа используют 10 мл раствора пробы, который смешивают с 90 мл 100%-ной уксусной кислоты. Кроме того, имеет смысл установить такую концентрацию раствора AgNO₃, чтобы при содержании хлорид-ионов в растворе пробы порядка 1 млн⁻¹ расходовалась примерно одна полная бюретка этого раствора (= 1,000 мл). Из-за трудностей, связанных с неустойчивостью таких разбавленных растворов серебра, нужно всегда работать со свежеприготовленными растворами или лучше всего применять более оригинальный метод кулонометрической генерации реагента (см. подробности в работе [241]).

После этого следует определение крутизны электродной функции применяемого Ag₂S-твердого мембранного электрода в 90%-ной уксусной кислоте, так как для нанесения функции Грана 10^{E/S} необходимо знать крутизну S. Для работы достаточно растворов с интервалом концентраций AgNO₃ 10⁻² — 10⁻⁷ М. И наконец, необходимо измерить э.д.с. электродной цепи при внесении небольшого количества AgCl (на кончике шпателя) в чистую 90%-ную уксусную кислоту. Исходя из полученной таким образом калибровочной прямой, можно экстраполицией получить количество ионов Ag⁺, которое находится в равновесии с твердым AgCl, и на основании этого определить произведение растворимости AgCl в данном растворителе. Количества ионов серебра эквивалентно количеству ионов хлора в растворе. Это количество хлорид-ионов и представляет ту минимальную концентрацию, которую нужно превысить, чтобы образовался осадок хлорида серебра. Если необходимо все-таки оттитровать небольшое количество хлорид-ионов, то целесообразно исходить из такого раствора с суспендированным AgCl. Этот пример показывает одновременно преимущество внесения небольших количеств AgCl для создания достаточного количества центров кристаллизации, чтобы предотвратить пересыщение раствора в процессе титрования.

5.8.3. Определение результата холостого опыта

10 мл дистиллированной воды вносят в стакан емкостью 150 мл с магнитной мешалкой и добавляют 90 мл 100%-ной уксусной кислоты (ос. ч.)

В раствор на кончике шпателя вносят (~ 10 мг) AgCl и при перемешивании начинают титрование 2,82 · 10⁻⁴ М раствором AgNO₃. После каждого добавления 0,025 мл раствора AgNO₃ записывают установившийся электродный потенциал. При этом наблюдается довольно длительное время установления потенциала (~ 1 мин) вследствие очень небольшой концентрации определяемых ионов (~ 10⁻⁸ М ионов Ag⁺). После добавления 0,5 мл титранта (эквивалентного количеству хлорид-ионов 0,5 млн⁻¹) прекращают титрование и записывают значения э.д.с., полученные до этого в виде функции Грана (ордината 10^{E/S}) относительно объема добавленного титранта (абсцисса линейна). При таком анализе можно пренебречь изменением объема в ходе титрования (100 → 101 мл). При отсутствии хлорид-ионов в качестве примесей в применяемых реактивах функция Грана проходит через начало координат. Если функция смещена вправо, то это смещение соответствует количеству (1 мл ≅ 1 млн⁻¹) хлорид-ионов в холостом опыте, т. е. тому, который содержался в применяемых реактивах и оборудовании. При проведении повторного анализа следует убедиться в постоянстве результата холостого опыта, и только после этого можно внести поправку в результат определения хлорид-ионов. Для проверки титра (1 мл ≅ 1 млн⁻¹) раствора нитрата серебра можно, если это необходимо, оттитровать свежеприготовленный стандартный раствор раствором хлорида с концентрацией 0,5 млн⁻¹.

Так как на стенках стеклянной посуды определяемые ионы значительно адсорбируются, то нужно работать с пластмассовой посудой.

5.8.4. Определение содержания хлорид-ионов в анализируемом растворе

Вместо 10 мл воды, взятых для холостого опыта, берут исследуемый анализируемый раствор. Проводят анализ так, как описано выше. Раствор нитрата серебра добавляют к анализируемому раствору до тех пор, пока не получат значение потенциала, равное потенциалу при титровании контрольного раствора. Наносят функцию Грана до значения, соответствующего избытку примерно 0,5 мл раствора нитрата серебра. Точка пересечения функции Грана с осью объемов дает содержание хлорид-ионов в анализируемом растворе непосредственно в значениях млн⁻¹ (при одном и том же титре и поправочном коэффициенте титранта 1,0). Из полученного значения необходимо только вычесть определенное до этого содержание хлорид-ионов холостого опыта.

5.9. Определение некоторых характеристических параметров электродов

Наряду с пределом обнаружения одной из важных для практических целей характеристик электрода прежде всего является селективность ионселективного электрода. Из-за большого числа возможных комбинаций мешающих ионов фирмы — изготовители электродов дают коэффициенты селективности только для немногих из них. Как будет показано в дальнейшем, коэффициент селективности зависит от общей концентрации ионов и от метода определения его, поэтому указанный коэффициент селективности можно получить приближенно, тем более

что, к сожалению, не всегда указывается, каким методом он был установлен.

Крупные фирмы – изготовители электродов (в интересах повышения спроса) заинтересованы до некоторой степени в успешном применении электродов для решения соответствующих проблем. Поэтому ниже приведены некоторые методы определения важнейших параметров электродов, чтобы можно было экспериментально проверить характеристики электродов и определить, годятся ли они для решения той или иной проблемы.

5.9.1. Определение предела обнаружения

При соответствующей подготовке пробы (ср. разд. 5.1.2) ионселективная измерительная цепь, как правило, позволяет установить в пределах нескольких порядков концентрацию определяемого иона, до тех пор пока не наступит значительного отклонения от калибровочной прямой (э.д.с. относительно $\lg c$).

Согласно рекомендациям IUPAC, для ионселективной измерительной техники предел обнаружения определяют аналогично другим сигналообразующим физико-химическим методам. Пределом обнаружения считается такая концентрация определяемого иона, при которой измерительный сигнал вдвое больше фонового. В данном случае это соответствует случаю, когда отклонение от уравнения Нернста составляет $18/z$ мВ ($59/z \cdot \lg 2 = 18/z$ при 25°C , см. рис. 5.10). Предел обнаружения ионселективных электродов зависит от многих факторов. Теоретически предел обнаружения определяется растворимостью электродно-активной фазы электрода, содержащей определяемый ион в более или менее связанном виде, в анализируемом растворе. Нельзя определить активность ионов, меньшую активности, соответствующей произведению растворимости данного электродно-активного вещества. Нужно, однако, иметь в виду, что, например, комплексообразующие реагенты могут увеличивать предел обнаружения (например, ЭДТА может реагировать с кристаллом LaF_3 фторселективного электрода, закомплексовывая ионы La^{3+} и освобождать соответствующее количество ионов F^-).

Однако обычно теоретический предел обнаружения не достигается, так как или нестабильны очень разбавленные растворы из-за необратимых процессов адсорбции на стенках сосудов, или для менее селективных электродов потенциалопределяющими становятся другие ионы.

При работе с кондиционирующими растворами примеси в реактивах, применяемых для приготовления этих растворов, могут определять предел обнаружения.

В каждом конкретном случае предел обнаружения можно легко определить. При этом исходят из растворов, не содержащих свободных определяемых ионов и по составу соответствующих анализируемых растворов. Последовательно добавляют в них определяемые ионы в

количестве $10^{-7} - 10^{-1}$ моль \cdot л $^{-1}$. Таким образом получают калибровочную прямую и оценивают предел обнаружения так, как показано на рис. 5.10. Если с самого начала необходимо применить раствор для кондиционирования (чтобы демаскировать связанные определяемые ионы или, наоборот, маскировать мешающие), то его можно применить

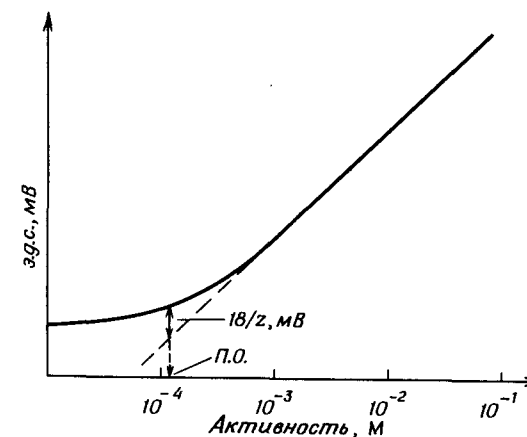


Рис. 5.10. Определение предела обнаружения.

П.О. – предел обнаружения.

и в этом случае. Если значение э.д.с. в растворе, не содержащем определяемых ионов, колеблется (как это и следовало ожидать), берут установившееся после 3 мин значение э.д.с.

При таком определении реального предела обнаружения можно убедиться, что в присутствии мешающих ионов предел обнаружения ухудшается. Найденный предел обнаружения можно улучшить, если точнее прокалибровать растворы, соответствующие криволинейному участку калибровочной кривой.

5.9.2. Определение коэффициентов селективности

Как и в других методах анализа, результаты, полученные с ионселективными электродами, искажаются в присутствии тех или иных ионов. Влияние мешающих ионов объясняется двумя причинами. Прежде всего – это влияние мешающих ионов на э.д.с. электрода и затем химическое влияние на активность свободных определяемых ионов, например вследствие комплексообразования. Изменение активности определяемого иона не связано с применением самого электрода, а зависит от «химического» поведения определяемого иона в данной пробе. Здесь не будет подробно рассмотрено это явление.

Влияние мешающих ионов на э.д.с. электрода количественно можно охарактеризовать коэффициентом селективности. Этот коэффициент показывает, на какую величину можно умножить активность мешающих ионов, чтобы получить на индикаторном электроде такое же изменение потенциала, как и для определяемых ионов при равной активности мешающих и определяемых ионов. Это одновременное определение ионов можно математически описать уравнением Нернста (22), приведенным в разд. 1.5 (приблизительно!). Можно несколькими способами экспериментально определить коэффициенты селективности K_{M-S} .

Если для мешающих ионов снимают калибровочную кривую, то получают, как правило, качественную картину, приведенную на рис. 5.11. В данном случае коэффициент селективности можно определить двумя методами.

Во-первых, K_{M-S} можно рассчитать при одинаковой активности определяемых и мешающих ионов по следующему уравнению:

$$\lg K_{M-S} = \frac{(E_2 - E_1)z \cdot F}{2,3R \cdot T} = \frac{\Delta E}{S}, \quad (92)$$

где S — крутизна электродной функции.

Во-вторых, K_{M-S} можно рассчитать, исходя из активностей определяемого и мешающего ионов, для которых э.д.с. измерительной цепи одинакова, по следующему уравнению:

$$K_{M-S} = \frac{a_M}{a_S}. \quad (93)$$

Но как видно из рис. 5.11, коэффициент селективности сам является функцией абсолютной концентрации определяемых и мешающих ионов. Первый метод применяется для быстрой ориентировочной оценки, потому что для этого необходимы только два измерения и два раствора. Оба метода не дают точной величины коэффициента селективности, так как практически всегда имеют дело со смесью определяемых и мешающих ионов. Комиссией IUPAC рекомендован метод для определения коэффициента селективности при постоянной активности мешающих ионов и переменной активности определяемых ионов. Измененные значения э.д.с. наносят, как обычно, на калибровочную кривую (рис. 5.12). Для расчета определяют точку пересечения обеих линейных ветвей кривой (т. е. точку, где обе величины логарифмического выражения в уравнении Нернста (22) одинаковы). По активности определяемых ионов a_M , установленной по оси активностей, и постоянной активности мешающих ионов a_S можно рассчитать коэффициент селективности по уравнению (93). В этом случае получают коэффициенты селективности, зависящие от концентрации. Поэтому при указании K_{M-S} нужно давать активности определяемых и мешающих ионов, а также метод определения коэффициента селективности.

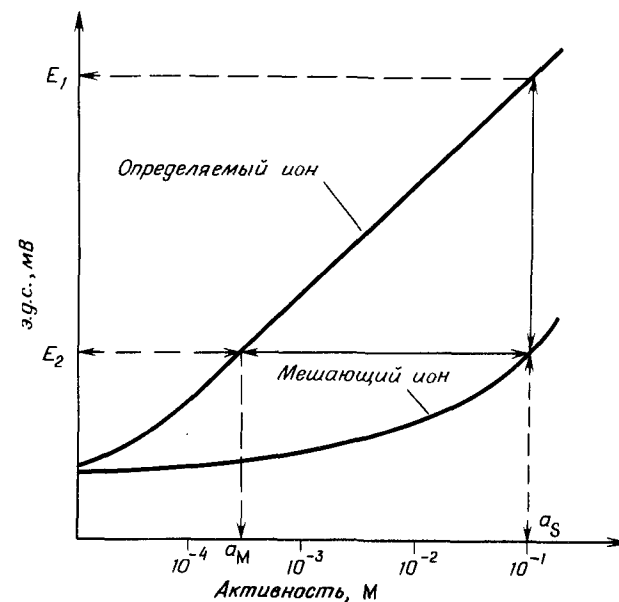


Рис. 5.11. Определение коэффициентов селективности по методу «раздельно измеряемых» растворов.

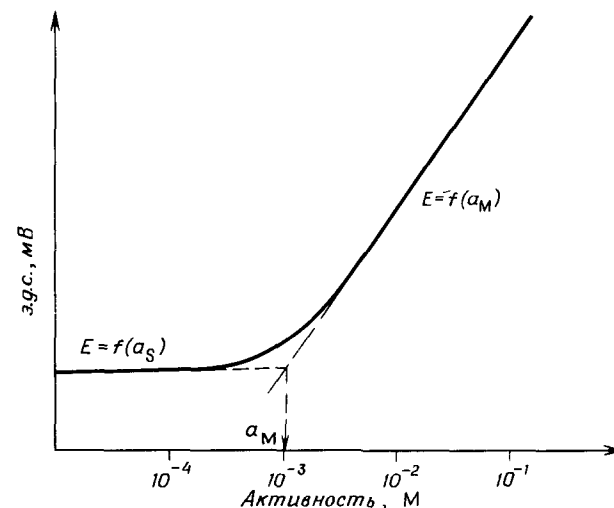


Рис. 5.12. Определение коэффициентов селективности по методу «смешанных растворов».

6. ПРИМЕНЕНИЕ ИОНСЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

Примеры, приведенные в табл. 6.1, далеко не полностью отражают возможные области применения ионселективных электродов. Биохимической области применения отдается предпочтение, так как, по мнению автора, именно здесь наиболее убедительно проявились преимущества ионселективных электродов (прямое определение активности с миниатюрными датчиками), что связано также со сложностью анализа биологических объектов. Для хорошо подготовленного химика-аналитика примеров, иллюстрирующих возможности и границы применения ионселективных электродов, упомянутых в тексте, достаточно, и он сам может применить эти электроды в других областях. Что касается промышленного применения ионселективных электродов, то их внедрение «находится на подъеме». При достаточно большом навыке работы с ионселективными электродами становится ясным, что они не так уж плохи, как может показаться при поверхностном знакомстве.

Как уже было отмечено в предисловии, в данной книге не следовало приводить аналитические прописи, так как при стремительном развитии этой области они могут устареть, едва появившись. Однако надо еще раз отметить, что крупные фирмы – изготовители в комплекте с электродами «поставляют» самые лучшие и актуальные рабочие методики.

6.1. Физиология, биология, медицина

Как отмечено выше, именно эти области представляют много возможностей для применения электродов, которые до настоящего времени мало еще использованы. Уже из классических опытов Маклиана и Хастингса в 1934–1935 гг. [242, 243] (обнаруживших прямую связь между частотой сокращения сердца лягушки и активностью ионов Ca^{2+} в растворе) известно, что для многих физиологических процессов определяющей является активность, а не концентрация ионов. Итак, если необходимо исследовать какие-либо процессы последствия, то нужно знать активность участвующих в реакциях ионов. Но большинство методов анализа позволяет определять только их концентрацию. Чтобы получить активность, необходим пересчет на соответствующие коэффициенты активности (ср. приложение). В про-

тивоположность разбавленным водным растворам электролитов, для которых по приближенному уравнению Дебая – Хюккеля можно оценить по меньшей мере средний коэффициент активности иона, для биологических жидкостей, содержащих молекулы белка, полиэлектролиты и коллоиды, нет полной ясности, что представляют собой средние коэффициенты активности. Для выяснения процессов в таких объектах можно использовать только те методы, которые при измерении дают непосредственно ионную активность (осмотическое давление, потенциометрия).

Из ионселективных электродов в упомянутых областях используют главным образом рН-, рNa-, рК-, рСа-, рСl- и рF-электроды. В зависимости от того, можно ли при помощи этих электродов определить вне- или внутриклеточную ионную активность, применяют разные конструкции электродов. Анализ внеклеточных жидкостей (полный анализ крови, сыворотки и т. д.) часто проводят с обычными макроэлектродами. В этом случае трудно поддерживать анаэробные условия. *Целесообразнее термостатировать всю измерительную систему, т. е. стакан с пробой и два электрода. Для точного определения рН и рСа нужно уравновесить воздух над пробой смесью $\text{O}_2 - \text{CO}_2$, чтобы установить такое парциальное давление CO_2 , как и в месте отбора пробы. Необходимость в этих операциях отпадает, если работать с микропробами с небольшой поверхностью (незначительные потери CO_2) и в анаэробных условиях. Поэтому применяют имеющееся в продаже микропроточное или капиллярное устройство. При измерении ионной активности *содержимого клетки* необходимы микроэлектроды с диаметром иглы 1 мкм, чтобы не сильно повредить мембрану клетки. Такие электроды, например для измерения значения рН и рNa, имеются в продаже (фирма «Transidyne», США).*

6.1.1. Измерения во внеклеточных жидкостях

В данном случае различают два подхода. При измерениях *in vitro* методика измерений почти не отличается от измерения других проб (ср. гл. 5), если сложная матрица не связана с процессом измерения. В противоположность многим другим областям применения при отборе биологических проб есть опасность нарушения физиологического равновесия. Как следствие этого, несмотря на необходимость самого точного анализа, собственно интересующую переменную не измеряют. Эта проблема в меньшей степени проявляется при измерениях *in situ* или *in vivo*; но в последнем случае появляются трудности при стерилизации и калибровке электродов.

6.1.1.1. Измерения *in vitro*

При измерениях *in vitro* необходимо иметь в виду следующее: во внеклеточных жидкостях Na, K и Cl находятся преимущественно

Примеры применения неспецифических электродов

Определяемое соединение	Объект анализа	Подготовка пробы	Электрод	Методика анализа	Литература
Азид			Серебряный	T/AgNO ₃	268
Алюминий общий		0,2 М NaNO ₃ , NH ₄ NO ₃ или 0,01 М Mg(NO ₃) ₂ + + Cu ДСТА	Медный	ОТ/ДСТА	260
геологическая проба		Гиббсит, гидроксид, сульфат растворенный	Фторидный	П	261
металлургическая проба		Металл или сплав растворяют в HCl ацетатным буферным раствором до pH 3,8–4,6	»	T/NaF	262, 224
радиохимическая проба		pH 3,8, этанолом разбавляют 1:20	»	T/NaF	263
Аммиак газообразные отходы		Адсорбируют в разб. H ₂ SO ₄ , затем NaOH до pH > 12	Аммиачный	П	264
морская вода		pH > 11	»	П	434
моча		Разбавляют дист. H ₂ O, NaOH до pH > 12	»	П	264
плазма		Разбавляют разб. NaCl 1:4, разб. NaOH до pH 11,3	»	П	264
почва		Размолотую, высушенную на воздухе почву сплавляют с 2 М KCl, фильтруют, NaOH до pH > 12	»	П	265
сточные воды		Пробу фильтруют, разбавляют 1:9 0,1 М NaOH	»	П	264
Аммоний в жидком NH ₃ общий		При pH > 12 (NaOH) переводят в NH ₃ (г.) Буферным раствором до pH ~ 7	Катионный Аммиачный	П П	267 264
сыворотка		50–150 мкл пробы, NaOH до pH > 12	Катионный Аммиачный	П, Т П	266 167
Барий		К раствору пробы добавляют избыток Na ₂ SO ₄ , обратное титрование Pb(ClO ₄) ₂ Добавляют Cu ДСТА Прямое определение	Свинцовый Медный Бариевый	T/Pb(ClO ₄) ₂ ОТ/ДСТА П	264 264 136, 157
Бериллий			Ca ⁺² + Mg ²⁺	П	264
Бор почва растения		Почвенную вытяжку ионным обменом переводят во фторидную форму для получения BF ₄ ⁻	BF ₄ ⁻	П	273, 274
стекло		Порошок стекла в HF, ионный обмен	BF ₄ ⁻	П	264
Бром водный раствор		Добавляют известное количество иодида, по убы- ли последнего измеряют бром	Иодидный	С	264
органический		Пробу при 1000°C сжигают и газ абсорбируют раствором HNO ₃ , CH ₃ COOH, H ₂ O ₂	Ag ₂ S	T/Hg ²⁺	275
Бромид атмосферные осадки неводные растворы растворительные масла		pH 2–12 Спирты и уксусная кислота Экстрагируют диэтиловым эфиром и освобож- дают бром	Бромидный » »	П П П	276 277 278
фотоэмульсии		HNO ₃ до pH 3–4	»	П	264
Ванадий		К раствору V ²⁺ добавляют CuЭДТА	Медный	T/ЭДТА	264
Вольфрам		Раствор WO ₄ ²⁻ разбавляют 1:1 1,4-диоксаном	Свинцовый	T/Pb(ClO ₄) ₂	272
Железо		Fe ²⁺ титруют CN ⁻ , Fe ³⁺ титруют F ⁻	CN ⁻ /F ⁻	T/CN ⁻ , F ⁻	224
Жесткость воды		Устанавливают pH	Ca ²⁺ + Mg ²⁺	П	429, 430
Золото гальванические ванны		Устанавливают pH 1,2–2,3 Разбавляют NaOH и титруют AgNO ₃ , получают скачки титрования для свободного и связанного CN ⁻	Иодидный Ag ₂ S	С T/Ag ⁺	381 272

Определяемое соединение	Объект анализа	Подготовка пробы	Электрод	Методика анализа	Литература
Иодиды общий перекись водорода пищевые продукты		Общий свободный $CN^- = Au$ 90 об. % ацетона Без подготовки Пробу растирают в горячей воде, охлаждают, 10%-ный фосфатный буферный раствор для установления ионной силы	Натриевый	T/Ag +	382
			Иодидный	П	388
			»	П	383
			»	П	386
радиоактивный ^{131}I селен		Вскрывают NaOH, нейтрализуют H_2SO_4 , фильтруют	»	С	387
фармакология		NaOH до pH 9–11, восстанавливают иодат Al до иодида	»	П	384, 385
Кадмий гальванические ванны общий		Цианид. Ванну смешивают с избытком гипохлорита, pH 10 pH 3–12, титруют 1,10-фенантролином	Кадмиевый	С	272
			Медный/CdS-монокристалл	Т	270, 279
Калий АТФ-растворы вино почва сыворотка удобрения		Разбавляют водой 1:9 Экстрагируют раствором ацетата натрия Без особой подготовки	Калиевый	П	396
			»	П	264
			»	П	264
			»	П	397, 248
Кальций вино вода		Разбавляют 1:9 Буферный раствор до pH 10	Калиевый	С	430
			Кальциевый	Т/ЭДТА	264
			»		331–333
выхлопные газы		Разбавляют NH_4OH 1:1, добавляют индикатор CdЭДТА	Кадмиевый	Т/ЭДТА	264
горная порода		Растворяют в HNO_3 , NaOH до pH 5,5 добавляют избыток ЭДТА в присутствии Mg; добавляют CuЭДТА	» Медный	T/Cd ²⁺ Т/ЭДТА	264 267
кровь и др. биологические жидкости			Кальциевый	П	312, 315–328, 250
молоко		Периодическая очистка электродов раствором Na-додецилсульфата + ЭДТА, измерение без подготовки	Кальциевый	П	329, 330
морская вода мука		Озоляют при 600–700 °С, растворяют в HCl, устанавливают pH 10, добавляют индикатор CdЭДТА	» Кадмиевый	П Т/ЭДТА	281, 282 264
пиво		Фильтруют, устанавливают pH 5,6–6,0 NaOH по метиловому оранжевому	Кальциевый	С	264
почва		Экстрагируют при pH 8,2 раствором ацетата натрия из сухой почвы	»	П	280
сахарный раствор сыворотка		Добавляют 5–10 ед. гепарина	»	П/С П	334 283–286, 288–314
Карбонат		Подкислением $HClO_4$ выделяют CO_2 , устанавливают pH 7,5, прямое измерение со специальным жидкостным мембранным электродом	CO_2	П/С	167
			CO_3^{2-}	П	146
Кобальт		Раствор Co^{2+} доводят NH_4OH до pH 10, добавляют CuЭДТА	Медный	Т/ЭДТА	264
Комплексообразователи			»	Т/Cu(NO ₃) ₂	264
Лантан		Нейтральный, незабуферный раствор, 60%-ный этанол	Фторидный	Т/NaF	389, 390

Определяемое соединение	Объект анализа	Подготовка пробы	Электрод	Методика анализа	Литература
Литий		В случае необходимости нейтрализуют NH_4OH ; мешающие ионы осаждают $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, разбавляют спиртом	Фторидный	T/ NH_4F	391
Магний	биохимические пробы	Связанный с нуклеиновыми кислотами нейтрализуют 5 мМ натрийфосфатным буферным раствором	$\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$	П	392
	морская вода	Калибруют по искусственным растворам морской воды	$\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$	П, С	393, 394
	сахарная свекла	Устанавливают pH = 11, титруют ЭДТА с Са-электродом до конечной точки по Ca^{2+} , затем далее титруют $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ – электродом до конечной точки (Са + Mg)	Кальциевый/ $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$	T/ЭДТА	345
Марганец		Раствор Mn^{2+} смешивают с раствором CuЭДТА	Медный	T/ЭДТА	264
Медь	гальванические ванны	Fe^{3+} маскируют NaF	»	П	272
Меркаптаны	водорастворимые	Растворяют в воде или разб. HNO_3	Ag_2S	T/ Ag^+	395
	водонерастворимые	Разбавляют до 1:9 75%-ным метанолом или разб. уксусной кислотой	Ag_2S	T/ Ag^+ (метанол)	264
Молибден		После переведения в молибдат и разбавления 1:1 метаном титруют $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$	Свинцовый	T/ Pb^{2+}	272
Мышьяк		Переводят в As^{5+} , добавляют забуференный	Фторидный	T/NaF	264
Натрий	вино	раствор $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ в избытке, разбавляют H_2O и избыток La^{3+} оттитровывают NaF			
	выхлопные газы	Разбавляют 1:9 разб. NH_4OH NH_3 (г.) устанавливают pH 10–11	Натриевый	П, С	264
	кожа		»	П	400
	морская вода	Калибровка на модельных растворах	»	П, С	264
	моча	Разбавляют 1:19 трис-буфером (pH 8)	»	П, С	264, 402
	почва	Экстрагируют водой или CaCl_2	»	П	264
	стекло	Вскрывают тетраборатом лития, нейтрализуют HCl, NH_4OH до pH 8–9	»	П, С	349
	сыворотка	Без подготовки	»	П	82, 248
	фармакология	Растворяют таблетку салицилата натрия	»	П, С	403
	целлюлозная промышленность	Разбавляют, к аликвоте добавляют $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	»	П, С	401
Никель		При помощи NH_4OH в растворе Ni^{2+} устанавливают pH 8,5–10,5, добавляют CuЭДТА	Медный	T/ЭДТА	270
Нитрат	вода	При небольшом содержании хлорида без подготовки	Нитратный		415
	воздух	Улавливают воздушную аэрозоль, промывают 10^{-2} М раствором AgF	»	П	435
	морская вода	Восстанавливают до NH_3	Аммиачный	П, С	264
	пищевые продукты	Смешивают с водой	Нитратный	П, С	410, 411
	почва	Пробу смешивают с водой, фильтруют через фильтр, не промывая кислотой. Если измерения не проводят в течение часа, то для сохранения растворов добавляют фенилацетат ртути	»	П, С	405–409
	растения	Экстрагируют раствором Ag_2SO_4 , отфильтровывают	»	П, С	412–414

Определяемое соединение	Объект анализа	Подготовка пробы	Электрод	Методика анализа	Литература
сточные воды		Пробу смешивают с Ag_2SO_4 для осаждения хлорида или восстанавливают до NH_3	Нитратный Аммиачный	П, С П, С	264, 404
Нитрит		Пробу 1:1 смешивают с бромсодержащим ацетатным буферным раствором и определяют образующийся бромид	Бромидный	С	264
НТА		Смешивают с $\text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{OH}$ -буферным раствором	Медный	Т/ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	416
Окислители, воздух		Абсорбируют при pH 7 ортофосфатным буферным раствором + $5 \cdot 10^{-5}$ М иодида; убыль иодида контролируют	Иодидный	С	418
Оксалат		pH 4,5–9,5, разбавляют 3:2 1,4-диоксаном	Свинцовый	Т/ $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$	417
Перхлорат взрывчатые вещества		Сжигают в бомбе Парра, газ абсорбируют в раствор гидразинсульфата, добавляют HNO_3 и этанол	Хлоридный	Т/ Hg^{2+}	419
твердые горючие вещества		Пробу растворяют в воде	ClO_4	Т/тетрафениларсоновый хлорид	
Ртуть органические соединения вода		Титрование бромидом Разрушают кислотой, нейтрализуют Ионным обменом переводят в нитратную форму	Бромидный Иодидный »	П П П	224 264 264
Рубидий		Значение pH на 4 ед. выше значения pRb	Катионный	П	432
Свинец биологическая проба гальванические ванны		Разбавляют метанолом 1:1	Свинцовый »	П, Т Т/ Na_2MoO_4 или Na_2WO_4	271 272
краски		Растворяют в HNO_3 , ацетатным буферным раствором до pH 5–6, разбавляют метанолом 1:1	»	С	264
общий		pH 4–7 pH 4–7	» Медный	П Т	269 270
Селен		Раствор Se^{2-} смешивают с буферным раствором, препятствующим окислению	Свинцовый	Т/ $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$	264
Сера органические соединения		Пробу сжигают в кислородной бомбе, газ абсорбируют раствором NaNO_3 , NaOH устанавливают pH 4–6,5, добавляют 1,4-диоксан	»	Т/ Pb^{2+}	424, 425
Серебро гальванические ванны следы фиксажные ванны		Разбавляют 1:99 Безводный NaNO_3	Ag_2S Ag_2S Ag_2S	С П С	264 272
Сернистый ангидрид вино вода воздух		См. разд. 3.5.5 См. воздух Абсорбируют водой, добавляют SO_2 -буферный раствор 1:10	SO_2 SO_2 SO_2	П П П	168 264 264
Сульфат почва гальванические ванны		Разбавляют 1:1 метанолом Пробу вносят в раствор воды + 1,4-диоксан + Pb^{2+} и измеряют снижение концентрации свинца	Свинцовый »	Т/ Pb^{2+} С	422, 423 272
Сульфид белки		Растворяют в воде или разб. HNO_3 , восстанавливают NaBH_4 до тиола, добавляют ЭДТА, нагревают, подкисляют до pH 3	Ag_2S	Т/ AgNO_3	427

Определяемое соединение	Объект анализа	Подготовка пробы	Электрод	Методика анализа	Литература
вода		Разбавляют 1:1 раствором для кондиционирования (антиокислитель)	Ag ₂ S	П	264
табачный дым		Абсорбируют 2 М NaOH, 0,2 М аскорбиновой кислотой, разбавляют 1:1 водой	Ag ₂ S	П	428
целлюлозная промышленность		Добавляют избыток Cd ²⁺ и определяют по снижению концентрации Cd ²⁺	Кадмиевый	С	426
Сульфит		Подкисляют HClO ₄ до pH < 0,7	SO ₂	П	168
Таллий		Раствор Tl ⁺ , pH > 7	Катионный	П	432
Теллур		К раствору Te ² добавляют буферный раствор антиокислитель	Свинцовый	T/Pb(ClO ₄) ₂	264
Тиолы			Ag ₂ S	T/AgNO ₃	264
Тиосульфат			Ag ₂ S	T/AgNO ₃	224
Тиоцианат			SCN ⁻ /Cu	П, T/Cu ²⁺	264, 224
Торий		Раствор Th ⁴⁺ титруют NaF	Фторидный	T/NaF	224
Углерод		Общий неорганический + органический в водах	CO ₂	С	431
Уран		Раствор UO ₂ ³⁺ титруют NaF	Фторидный	T/NaF	224
Фосфат		Добавляют избыток La(NO ₃) ₃ , обратное титрование с NaF	»	OT/NaF	264
Фторид воздуха		Собирают на подготовленный фильтр, экстрагируют H ₂ O + раствор для кондиционирования	»	П	357—360
гальванические ванны геологические пробы		Разбавляют раствором для кондиционирования 1 г горной породы, минерала или почвы вскрывают 10 г K ₂ CO ₃ , выщелачивают HCl,	»	П	355, 356
			»	С	361
		доводят до 250 мл, разбавляют раствором для кондиционирования (цитратный буферный раствор, pH 6 и повышенная концентрация титриplexa IV), проводят прямое измерение с одностержневым электродом			
кислоты		Разбавляют раствором для кондиционирования, pH 5,5	»	П	369
морская вода		Разбавляют раствором для кондиционирования	»	П, С	362—365
пищевые продукты		Озоляют, растворяют и добавляют раствор для кондиционирования	»	П, С	367, 368
растения		Вскрывают Na ₂ CO ₃ /ZnO, растворяют в воде, добавляют раствор для кондиционирования	»	П, С	359, 366
стоматология		Зубную пробу растворяют в HClO ₄ , добавляют раствор для кондиционирования	»	П, С	376—380
сточные воды		Буферным раствором, до pH 5,5, прямое определение	»	П,	264
сыворожка, биологические жидкости		Неорганический фторид: разбавляют только раствором для кондиционирования Общий фторид: обрабатывают Na ₂ CO ₃ /MgCl ₂ , фторид отделяют диффузией	»	П	370—375
Хлор активный		Добавляют избыток раствора иодида и по убыли концентрации последнего проводят определение хлора	Иодидный	С	264
органические соединения		Пробу сжигают при 1000°C и газы абсорбируют раствором HNO ₃ , CH ₃ COOH, H ₂ O ₂	Ag ₂ S	П/Hg ²⁺	275
Хлорид воздуха		Продукты разложения ПВХ	Хлоридный	П/О. Т.	340, 276
выхлопные газы		Добавляют 5 М HNO ₃	»	С	335
гальванические ванны		Титруют AgNO ₃ в уксусной кислоте	Ag ₂ S Хлоридный	T/Ag ⁺ С, Д, T/Ag ⁺	272

Определяемое соединение	Объект анализа	Подготовка пробы	Электрод	Методика анализа	Литература
геологические пробы		Горную породу вскрывают $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{ZnO}$, подкисляют HNO_3 ; высушенную пробу земли выщелачивают водой и отфильтровывают	Хлоридный »	П П, Т/ Ag^+	336 337, 338
консервы		На 100 мл пробы добавляют 0,5 мл формальдегида, смешивают, разбавляют 1:20, на каждые 100 мл добавляют 5 мл HNO_3 (1:4)	Ag_2S	Т/ Ag^+	264
молоко			Хлоридный	П	341
морская вода		Применяют калибровочные растворы с модельной морской водой	»	П	343–345
пот		Прямое измерение на кожной поверхности	»	П	347–349
растения		Пробу встряхивают с HNO_3	»	Т/ Ag^+	342
сыворотка, биологические жидкости		Сыворотка прямо в потоке	»	П	264
сыр		Мочу разбавляют 1:3 уксусной кислотой 2 г смешивают с 50 мл воды	Ag_2S Хлоридный	Т/ Ag^+ П	346 339
Хром		Переводят в хромат, добавляют избыток иодида и по убыли последнего проводят измерение	Иодидный	С	264
гальванические ванны		Раствор хромата разбавляют 1:99 1 М раствором CH_3COOH	ClO_4^-	П	272
Цезий		pH 7	Калиевый/ катионный	П	264
Цианат		30 мин нагревают с 50%-ной H_2SO_4 , чтобы гидролизовать до NH_3 , NaOH до pH > 12	Аммиачный	С	264
Цианид					
гальванические ванны		Сильные комплексообразователи отделяют ионным обменом, разбавляют 0,1 М NaOH	Цианидный	П	272
растения		Пробу смешивают с фосфатным буферным раствором Соренсена, добавляют β -глюкозидазу, нагревают, добавляют NaOH	»	П	353
сточные воды		Прямое определение	$\text{Ag}_2\text{S}/\text{CN}^-$	П	350–352
табачный дым		Дым абсорбируют на аскаритовом фильтре, экстрагируют NaOH, добавляют $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	»	П	354
Цинк		NaOH до pH 10, добавляют CuТЭПФ	Медный	Т/ТЭПФ	404
Цирконий		Титруют раствором NaF	Фторидный	Т/NaF	224
Цитрат		NaOH до pH 10–12	Медный	Т/ Cu^{2+}	264

в свободной, незакомплексованной форме. Результаты анализа, полученные при помощи ионселективных электродов в этом случае, хорошо совпадают с результатами, полученными другими методами (пламенная фотометрия, объемный анализ, колориметрия). Кальций, наоборот, ведет себя иначе. При определении, например атомно-абсорбционным методом, общего содержания кальция в сыворотке человека находят примерно 2,50 мг-экв Са в 1 л. С другой стороны, прямое потенциометрическое определение при помощи Са-селективного электрода приводит к содержанию кальция только порядка 1,10 мг-экв Са на 1 л. Это всего лишь примерно 46% от общего содержания кальция, т. е. эта цифра соответствует свободному кальцию в ионной форме. С точки зрения точности анализа это совпадает с результатом метода определения свободного кальция в сердце лягушки. Часть связанного кальция можно далее подразделить. При атомно-абсорбционном определении содержания кальция в сыворотке, освобожденной диализом от белка, получают общее содержание кальция 1,50 мг-экв Са на 1 л, в то время как содержание ионизованного кальция, установленное потенциометрически, остается неизменным. Это значит, что примерно 1,00 мг-экв Са на 1 л связан прочно с белком (СаProt). Оставшаяся в сыворотке после диализа, но, несмотря на это, связанная часть кальция (примерно 0,4 мг-экв Са на 1 л) должна находиться в виде комплекса (СаR). Для образования компонентов в сыворотке имеется достаточно гидрокарбоната, сульфата, цитрата, лактата и фосфата. Клиническая практика показывает, что часть ионизованного кальция у здорового человека в значительной степени остается постоянной. Мур нашел только у определенного числа людей, больных раком, повышенную активность кальция [244]. Ему удалось показать, кроме того, что у здоровых людей примерно 81% СаProt связано с альбумином и только приблизительно 19% — с глобулином. Таким образом, если во многих клиниках при помощи атомно-абсорбционного метода определяют изменения в общем содержании кальция, то тем самым косвенно определяют изменение концентрации кальция, связанного с альбумином. Если определяют только общее содержание кальция без учета содержания кальция в альбумине, то при диагнозе легко можно пропустить случай гиперпаратироза, так как общее содержание кальция при незначительном содержании альбумина находится в обычной области, в то время как ионизованная часть кальция все еще существенно выше нормы [224]. Мур, кроме того, нашел, что соотношение СаProt у больных раком с 66,5% Са-Alb и 35,5% Са-Glob также существенно отклоняется от нормы. Способность Са связывать белок уменьшается с понижением рН. По всей вероятности, увеличивающееся число ионов водорода конкурирует с ионами Са²⁺ при комплексообразовании с белком. Как следствие этого, при понижении рН увеличивается ионизованная часть кальция. С практической точки зрения это очень важно. Для получения сравнимых результатов нужно работать при одинаковых значениях рН.

6.1.1.1.1. Подготовка пробы

Большинство ошибок возникает при подготовке пробы. Так, при анализе пробы сыворотки на калий найдена зависимость между содержанием калия и скоростью подготовки крови. Следовательно, ошибки не всегда связаны с аналитической частью анализа. При отборе крови нужно избегать создания турбулентных потоков и разряжения (при слишком сильном всасывании шприцем), так как при этом изменяется осмотическое соотношение, что может привести к гемолизу с соответствующим увеличением содержания калия (содержание калия во внутриклеточной жидкости примерно в 30 раз больше). Для пункции следует выбирать вены у самой поверхности, а при застое крови отказаться от обычного нагнетания крови рукой. В этом случае может установиться высокое содержание калия в сыворотке недалеко от места пункции по сравнению с содержанием его в остальном внесклеточном пространстве [245]. Естественно, что свежезятую пробу крови надо тотчас обрабатывать (отделение сыворотки от эритроцитов) или же тотчас проводить полный анализ крови с ионселективными электродами. Понятно также, что гемолизную пробу нельзя использовать для измерения внесклеточной ионной активности. Для точного анализа сыворотки нужно использовать свежую пробу. При неизбежном хранении крови необходимо ее охлаждать, а не замораживать. При полном анализе крови нужно проверить, не образует ли обычно добавляемый гепарин комплекс хотя бы с частью определяемого иона. Уже при добавлении 50 ед. гепарина на 1 мл пробы свободная ионная активность кальция уменьшается примерно на 5%. Это нужно учитывать при сравнении полного анализа крови с анализом сыворотки. То же относится к значению рН пробы при измерении активности соответствующего иона. Чтобы избежать изменения рН пробы при потере СО₂, ее нужно обрабатывать в анаэробных условиях и хранить под маслом. При «pool»*-анализе с обычными макроэлектродами нужно смесь О₂ — СО₂ доводить пробу до желаемого значения рН. Так как значение рН зависит от температуры, то изменение температуры в процессе анализа, прежде всего при изменении рСа, имеет большое значение.

Наглядным примером автоматизации анализа в клинической практике при использовании ионселективных электродов являются разработка фирмой «Orion» кальциевого анализатора (модель "SS-20) и фирмой «Technicon» — анализатора ионов Na⁺, K⁺ и Cl⁻. В обоих случаях результат выдается в течение 3 мин с точностью 2% на 1 мг-экв·л⁻¹. Автоматы работают при оптимальной температуре (37° С для Са²⁺, комнатная температура в других случаях) и стандартизируются при помощи независимых внутренних калибровочных растворов. Что касается сравнения результатов метода прямой потенциометрии с другими (например, пламенной фотометрии при определении катионов или кулономет-

* Pool — полный, общий анализ. — Прим. перев.

рии при определении хлоридов), то следует замерить, что коэффициент корреляции во всех случаях больше 0,98 [246, 247]. Коэффициент корреляции между полным анализом крови и сыворотки составляет для Na^+ 0,961, K^+ 0,962, Ca^{2+} 0,976 и для Cl^- 0,991 [248].

6.1.1.1.2. Подготовка измерительного электрода

При работе с биологическими средами на измерительной поверхности электрода легко образуется слой белка, который может влиять на потенциал электрода, изменяя его на 1–4 мВ. В значительной степени этот эффект становится заметным при первом измерении растворов, содержащих белок, после калибровки электрода в чистых водных растворах электролита. Поэтому необходимо измерительный электрод уже перед проведением обычной калибровки поместить на некоторое время в раствор, который затем будет анализироваться. Иногда рекомендуют проводить измерения раствора белка вместе с измерением стандартного раствора, который содержит дополнительно основные ионы пробы (~ 140 мг-экв \cdot л $^{-1}$ NaCl , 5 мг-экв \cdot л $^{-1}$ KCl и 1 мг-экв \cdot л $^{-1}$ MgCl_2). В этом случае определяют потенциал стандартного раствора. Иногда к водному стандартному раствору добавляют трипсин для автоматического растворения слоя белка при частых измерениях стандартного раствора. Однако в этом случае нужно проверить (ср. разд. 5.7), не образует ли комплекс определяемый ион с трипсином и не приводит ли это вследствие занижения активности определяемого иона в стандартном растворе к слишком высокому значению концентрации определяемого иона в пробе. Иногда в качестве сравнительного стандарта лучше применять сыворотку с известным содержанием определяемого иона. Тогда получается хорошо забуференная ионная система, которая всегда предпочтительна при очень небольшом содержании измеряемых ионов. Кроме того, при этом можно ожидать минимального изменения диффузионного потенциала.

6.1.1.1.3. Подготовка электрода сравнения

При работе с биологическими средами одной из проблем является постоянство диффузионного потенциала в зоне соприкосновения электролита электрода сравнения с анализируемым раствором. Большинство противоречий, возникающих при измерении рН крови, можно отнести за счет колебаний диффузионного потенциала. Чтобы избежать закупорки диафрагмы при смешивании 3 М раствора KCl электролита электрода сравнения и пробы, содержащей белок (образование осадка белка), в настоящее время применяют системы с двойным солевым мостиком (ср. разд. 2.3.4). Во многих капиллярных измерительных устройствах пробу вводят через тонкий (внутренний диаметр 1 мм) шланг из полимерного материала в 3 М раствор KCl , в который погружают также электрод сравнения. Хури с сотр. [226] в качестве

электролита солевого мостика применяет специально подготовленный раствор пробы. Для измерения рН крови успешно применяли натрий-селективный электрод в качестве электрода сравнения. При этом содержание натрия в измеряемом растворе не должно меняться.

6.1.1.2. Измерения *in vivo*

При осуществлении подобных измерений при помощи ионселективных электродов после соответствующей их калибровки определение ионной активности проводят непосредственно и непрерывно в месте ввода измерительного электрода. Фридман [249], который первым выполнял непрерывные измерения рNa и рK крови, различал измерения в потоке на статические и динамические. К статическим измерениям он отнес, например, измерения ионной активности в желудке или на поверхности кожи. К проточным измерениям *in vivo* — главным образом измерение ионной активности в потоке крови, или в циркуляционном цикле сердечно-легочного аппарата, или при местном контроле послеоперационного состояния вен.

До настоящего времени определение различных ионов в потоке крови *in vivo* проводят только в отдельных случаях. Это связано с проблемой самого вида измерения. Так как ионселективные электроды, как правило, выдерживают максимальную температуру около 50°C и только некоторые выше 100°C, то не так просто провести необходимую стерилизацию. *Для новейших жидкостных ионообменных и солевых электродов слишком мало поступает информации о токсическом действии активной фазы.* При проведении измерений в потоке крови со стеклянными мембранными электродами на электродной поверхности образуются налеты белка. Со временем они увеличиваются и вызывают дрейф потенциала электрода. *Иногда образуются кровяные тромбы, которые опасны для жизни больного.*

Несмотря на это, непрерывное измерение рН, рNa, рK и рCa представляет интерес. Перкинс с сотр. [250] сообщил о том, как важно постоянство содержания ионов кальция в работе сердечно-легочного аппарата. С одной стороны, имеется опасность уменьшения содержания свободного кальция при обычной добавке цитрата (комплексобразование), с другой, если это уменьшение скомпенсировать введением кальция, то может установиться слишком высокое содержание ионов Ca^{2+} . То и другое способно вызвать остановку сердца.

6.1.2. Измерение внутриклеточной ионной активности

Для выяснения механизма быстрого изменения активности некоторых ионов в объеме клетки, связанного с передачей нервного импульса (т. е. с передачей информации), могут быть весьма полезны ионселективные электроды в качестве чувствительных датчиков. Для измерений *in situ* активности K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и PO_4^{3-} -ионов можно изготовить удобные микроэлектроды.

Первые исследования [251, 252] показали, что концентрация калия в клетке, примерно равная $150 \text{ мг-экв} \cdot \text{л}^{-1}$, намного больше концентрации его во внеклеточной жидкости ($5 \text{ мг-экв} \cdot \text{л}^{-1}$). Показано также, что в процессе активирования клеток существенно меняется градиент активности некоторых ионов (калиево-натриевый насос). Можно предположить, что при определении энергетического цикла для этого процесса ионселективные микроэлектроды сыграют большую роль.

Чтобы не допустить постороннего влияния на клетку или разрушения ее при исследовании, нужно применять электроды для прокола с диаметром

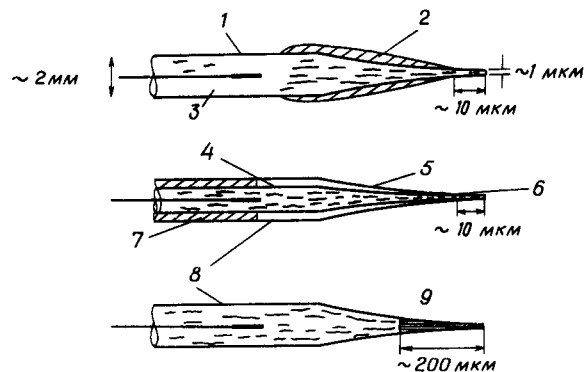


Рис. 6.1. Конструкции микроэлектродов для внутриклеточных измерений.

1 — рК-стекло; 2 — изоляция (лак); 3 — внутренний раствор; 4 — рН- или рNa-стекло; 5 — изоляция (стекло); 6 — стеклянная плавленная мембрана; 7 — цемент; 8 — закаленное стекло; 9 — жидкий ионообменник.

иглы менее 1 мкм. Это соответствует диаметру микрокапиллярной пипетки, обычно применяемой в физиологии. Опытным путем установлено, что введение пипетки внутрь клетки при объеме клетки $\sim 10^{-5}$ –0,5 мкл не вызывает существенных помех в функции клетки. Исходя из этого, нужно наблюдать за тем, чтобы активная часть ионселективного электрода находилась в контакте только с измеряемой внутренней жидкостью. Иначе измеряется смешанный потенциал, значение которого зависит от активности ионов во внутри- и внеклеточной жидкостях. Выше достаточно подробно было описано, каким образом изготавливают из рН-Na, рН-K-чувствительных сортов стекла подобного рода стеклянные мембранные электроды с активной зоной 5–10 мкм [253]. Некоторые конструкции микроэлектродов приведены на рис. 6.1. Хинке [252], который уже раньше применял стеклянные мембранные ионселективные микроэлектроды для внутриклеточного измерения активности натрия и калия, нашел, что почти весь калий внутри клетки находится в свободном состоянии. В отличие от калия натрий частично связан. Обращает на себя внимание тот факт, что в этих средах коэффициенты активности калия и натрия различаются более, чем теоретически ожидаемые. Костиук с сотр. [67] показал, например, что в нервных клетках улиток средний коэффициент активности калия равен 0,73, а натрия — 0,46. Эти данные согласуются с результатами Хинке [252] и Лева [254]. Причины столь большого различия коэффициентов активности этих близких по свойствам ионов могут быть разными. Так, часть натрия может быть прочно связана с белком. Этот натрий мог содержаться в воде, которую связал

белок. Кроме того, в присутствии полиэлектролитов отдельные коэффициенты активности могут значительно отличаться от средних коэффициентов активности, так как в таких растворах не соблюдается главного условия приближения Дебая — Хюккеля (ср. приложение) — точечное или радиально симметричное распределение зарядов ионов. Так, было показано, что средний коэффициент активности натрия сильно изменяется в зависимости от геометрии полиэлектролита (переход мономер → полимер) [67].

С внедрением ионселективных жидкостных мембранных ионообменных электродов дальнейшее распространение получили конструкции микроэлектродов. Оказалось возможным помещать жидкую активную фазу в конец капиллярного электрода, выполненного в виде пипетки. Такие электроды применяют при исследовании клеток.

6.1.2.1. Изготовление ионселективных микроэлектродов

При изготовлении микроэлектродов обычно используют коммерческие закаленные стеклянные капилляры (из боросиликатного стекла, дурана, пирекса), наружный диаметр которых колеблется в интервале 1,0–1,5 мм, а внутренний примерно 0,4–0,5 мм. После тщательной очистки (горячими парами этанола для полной очистки от пыли) вытягивают капилляр (на машине для вытягивания стекла, применяемого для физиологических исследований) в микропипетки с диаметром иглы порядка 1 мкм. Конец микропипетки, который затем заполняют ионселективной жидкой ионообменной фазой, силиконизируют. Для этого его погружают в 5%-ный раствор дихлордиметилсилана в четыреххлористом углероде на глубину 200–300 мкм. Лишний гидрофобизатор удаляют продуванием воздуха, не содержащего пыли. После этого микропипетку концом вверх сушат в течение 24 ч в защищенном от пыли месте. Для заполнения ее внутренним раствором без пузырьков (внутренний раствор соответствует данной ионнообменной фазе) (ср. разд. 4.1) микропипетку предварительно заполняют метанолом. Затем метанол с широкой стороны микропипетки аккуратно вытесняют специальным внутренним раствором. Так как в качестве отводного электрода чаще всего используют Ag/AgCl-полуэлемент, то в качестве внутреннего раствора целесообразно применять хлоридное соединение соответствующего определяемого иона. Если это невозможно, нужно дополнительно ввести определенное количество KCl или NaCl (соответствующее примерно 0,1 М раствору), чтобы на отводном полуэлементе устанавливался определенный потенциал. Активность внутреннего раствора по измеряемому иону должна примерно соответствовать активности иона в пробе раствора. Слишком большое различие в активностях измеряемых ионов по обе стороны ионселективной мембраны приводит к отклонению от уравнения Нернста [68]. В этот внутренний раствор в качестве отводного полуэлемента погружают тонкую, экранированную до поверхности жидкости серебряную проволоку, покрытую слоем AgCl (изготовление см. разд. 2.4.1.1). Незадолго до измерения конец микро-

пипетки, заполненной соответствующим внутренним раствором, погружают в определенный ионселективный ионообменный раствор. Обычно органический ионообменный раствор находится при этом перед гидрофобной зоной (~ 0,2 мм). Можно ускорить проникновение жидкого ионообменника в конец пипетки, если на другом конце ее создать разряжение. Для предотвращения испарения внутреннего раствора на поверхность ее наносят слой масла. Практика показала, что из ионселективных обменных фаз, имеющих в настоящее время в продаже, ионообменник фирмы «Сorning» обладает более высокой электропроводностью, чем фирмы «Orion». Для изготовления микроэлектродов предпочитают ионообменник, который обладает меньшим электрическим сопротивлением. В литературе приведены также методики для изготовления микроэлектродов с двумя и соответственно четырьмя каналами [255]. В этом случае при изготовлении применяют специальные стеклянные трубки, разделяющиеся на два или четыре канала. При правильном вытягивании трубок каналы не повреждаются. В первом случае при диаметре конца электрода ~ 1 мкм во второй капилляр помещают электрод сравнения, во втором случае в три канала вводят три капиллярных ионселективных электрода и в один — электрод сравнения. Заполнять узкие капилляры очень трудно. Чтобы это осуществить, один капилляр заполняют гидрофобной ионселективной фазой и в этом канале создают разряжение, а в остальных — избыточное давление [256]. По другой методике ионселективной фазой заполняют конец капилляра со стороны большего отверстия при помощи шприца. Затем центрифугированием перемещают ионселективную фазу в иглу [257].

Сопротивление электродов, приготовленных по этим методикам, составляет примерно 10^{12} Ом, так что снова прежде всего возникает проблема измерения (изоляция, постоянная времени, электростатическая паразитная связь и т. д.). Поэтому в следующих разделах коротко будут описаны методики работы с микроэлектродами.

6.1.2.2. Экранирование проводки для высокоомных электродов

Если электрическое сопротивление ионселективных измерительных электродов велико (в случае низких температур для толстостенных стеклянных мембранных электродов), т. е. сравнимо с сопротивлением изоляции материала электродного кабеля, то в этом случае необходимо проводить специальное экранирование (по-английски guard). В таких случаях экранирование осуществляют не так, как обычно на потенциал земли, а на сигналпередающую жилу кабеля. Это легко сделать приложением соответствующего напряжения между экранированием и измерительной линией, так, как показано на рис. 6.2. При этом уменьшается падение напряжения между жилой кабеля и экранированием, а следовательно, также и ток утечки ($i = U/R$) между ними. Поэтому при измерении электродного потенциала удастся избежать ошибок.

Чтобы получить полный эффект экранирования (отвод влияющих и индукционных явлений к земле), для выравнивания потенциалов экранирования на измерительной линии необходимо применять низкоомный

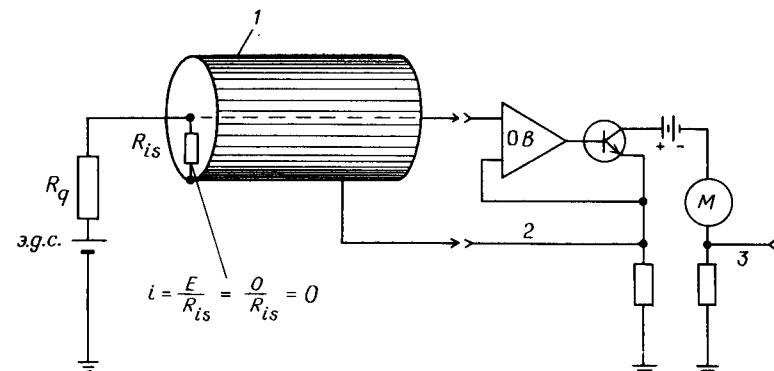


Рис. 6.2. Принципиальная схема изоляции высокоомной цепи.

1 — экранирование электродного кабеля; 2 — изоляционный выход на землю; 3 — выход.

источник напряжения (< 1 Ом). Многие электрометрические усилители для этого имеют специальный выход, так называемый «unity gain»-выход. В гнездах таких приборов имеется низкоомное напряжение, соответствующее данному измеряемому напряжению.

6.1.2.3. Микроэлектроды сравнения

В качестве электрода сравнения при измерении внутриклеточной ионной активности можно использовать обычные Ag/AgCl-электроды сравнения в виде микропипеток, применяемых при физиологических исследованиях для измерения мембранного потенциала клеток. При выборе электролита солевого мостика нужно следить за тем, чтобы этот электролит не оказывал влияния на концентрацию измеряемых ионов внутри клетки.

Что касается положения в клетке конца электрода сравнения, диаметр которого, так же как и измерительного, равен 1 мкм, то возможны два варианта:

а) Электрод сравнения вводят внутрь клетки, также, как и измерительный электрод. Для этого под микроскопом пластилином, сургучом или другим подобным материалом закрепляют (если нет многовариантной конструкции) конец электрода сравнения на расстоянии примерно 1 мкм от конца измерительного электрода. Оба электрода при помощи микроманипулятора вводят в клетку. В этом случае по предварительной калибровке, которую нужно повторять возможно чаще

между измерениями, непосредственно по э.д.с., возникающей между двумя электродами, делают вывод об ионной активности. Если рядом с клеткой во внеклеточном пространстве поместить еще один микроэлектрод сравнения, то между двумя электродами сравнения можно зарегистрировать, кроме того, общий мембранный потенциал (см. рис. 6.3). Этот метод имеет большое преимущество, так как легко

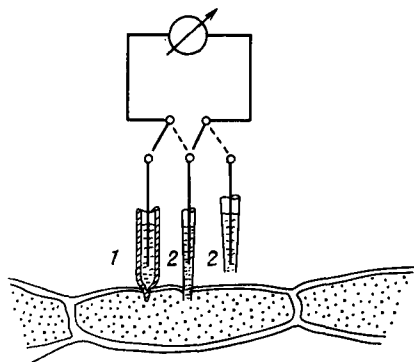


Рис. 6.3. Расположение микроэлектродов в клетке.

1 — измерительный электрод; 2 — электрод сравнения.

можно установить, находится ли первый электрод сравнения действительно в клетке или нет. Кроме того, тотчас же становятся заметны помехи, влияющие на функцию клетки.

б) Если вследствие небольшого размера клетки невозможно ввести два микроэлектродных конца в нее, то можно ввести внутриклеточное измерение активности ионов также при помощи внеклеточного позиционного электрода сравнения. В этом случае только из величины потенциала необходимо вычесть мембранный потенциал (среднее значение), принятый для соответствующих клеток. Разумеется, нужно учитывать также точечный потенциал (по-английски *tip potentials*) (подробнее см. работу [253]).

6.1.2.4. Специальные усилители для работы с микроэлектродными

Можно преодолеть проблемы с изоляцией при работе с ионселективными электродами, если полностью отказаться от изоляции кабеля. Прежде всего для пары микроэлектродов серебряные проволоки обоих полуэлементов сравнения можно непосредственно припаять к высокоомным контактам соответствующего миниатюрного операционного усилителя. Для этого небольшой жестяной корпус операционного усилителя помещают над заполненными электролитом электродами. Плато из тефлона при этом служит в качестве прокладки. На другой стороне блока усилителя находится многопозиционный микроштеккер для присоединения питающего напряжения и для передачи только низкоомных

измерительных сигналов. Валкер [258] в качестве преобразователя импеданса сопротивления применил варикапный мостиковый операционный усилитель (аналоговая схема, модель 311 С) с входным сопротивлением примерно 10^{14} Ом. Для измерения низкоомного напряжения усилителя Валкер применил обычный цифровой вольтметр. С помощью этого простого преобразователя полного сопротивле-

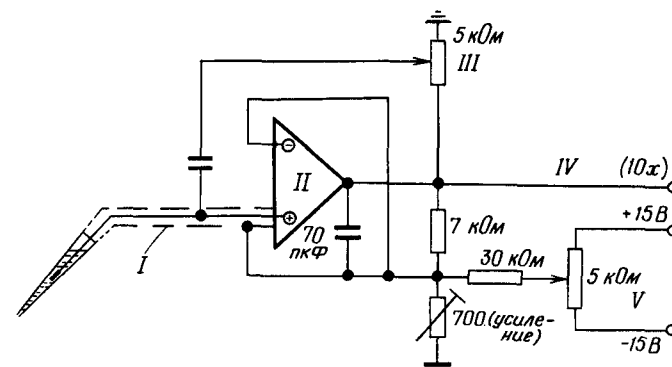


Рис. 6.4. Включение операционного усилителя с С-нейтрализацией по схеме работы [259]. Применен в конструкции типа «1029» американской фирмы «Teledyne Philbrick», выполненной в виде схемы MOSFET^a и защищенной от перенапряжения. Схема имеет входное сопротивление 10^{13} Ом при емкости на входе 3 пкФ.

^a MOSFET (metal oxide semiconductor field-effect transistor) — металлооксидный полевой полупроводниковый транзистор. — Прим. перев.

I — экранирование; II — «Philbrick 1029»; III — С-нейтрализация; IV — выход; V — E_0 -согласование.

ния он все же достиг стабильности (включая дрейф потенциала) менее 1 мВ в течение нескольких часов. Так как по понятным причинам сопротивление электродов не может существенно понижаться, при необходимости быстрого определения нужно заботиться о небольшой входной емкости. На каждый метр экранированного кабеля емкость составляет примерно 100 пкФ. Поэтому оба электродных вывода самым коротким путем должны быть подведены к высокоомному входу усилителя. Их не надо экранировать (эту функцию выполняет жестяной корпус усилителя), а изолировать друг от друга только тефлоновым плато. Чтобы еще больше понизить входную емкость входов электрометрического усилителя, необходимо использовать способ «С-нейтрализация» (рис. 6.4). Нехеру и Люксу [259], применившим этот метод, удалось получить равновесные значения потенциалов после примерно 20 мкс. При проведении измерений с микроэлектродными рекомендуется использовать клетку Фарадея.

6.2. Осуществление непрерывных измерений в технологических процессах и при исследовании окружающей среды

Огромным достоинством новых электрохимических датчиков является возможность прямого и непрерывного преобразования активности или концентрации измеряемых ионов в пропорциональные им электрические сигналы без сложного превращения сигналов (механико-электрических или оптико-электрического преобразования). Логарифмическая связь между активностью измеряемых ионов и э.д.с. позволяет работать на многих диапазонах концентраций с неизменной относительной точностью. Эта динамическая область работы вместе с простой, оригинальной конструкцией электродов, а также простотой обслуживания (за исключением жидкостных ионообменных электродов с ежемесячной регенерацией) позволяет применять ионселективные электроды непосредственно для непрерывных измерений в процессе контроля технологических растворов или в качестве контрольных приборов при исследовании окружающей среды. В принципе для измерений в потоке имеют силу те же соображения, отмеченные относительно калибровки по активности или концентрации прямых или косвенных методов, потенциметрических или титриметрических методов и отдельных методов анализа (ср. гл. 5). В расчетные формулы вместо объемов вводят соответствующие скорости потоков.

В настоящее время имеются автоанализаторы с автоматической калибровкой для непрерывного определения с пределом обнаружения менее 1 млн^{-1} :

аммиака	общей щелочности	восстановителей
свинца	общей кислотности	сернистого ангидрида
бромидов	гипохлоритов	сероводорода
кадмия	йодидов	серебра
хлора	меди	сульфидов
хлоридов	натрия	сульфитов
цианатов	нитратов	жесткости воды
цианидов	нитритов	
фторидов	окислителей	

Автоанализаторы выпускают следующие фирмы: «Bran & L bbecke», Гамбург (сенсиметр), «Electrofact», Дюссельдорф (Na-автоанализатор для контроля питающей воды для котлов), E.I.L. Ричмонд/Сурей, Англия (автоанализатор для определения качества воды, автоматический селективный ионный автоанализатор), «Foxboro», США, «Orion», Кембридж, Масс., США (автоанализаторы «серии 1000»), «Polymetron», «Hombrechtikon», Швейцария (система «Candimat»), «Union Carbide», США (автоанализатор для воды) и т. д.

Так как при контроле технологических процессов и сточных вод, а также при анализе объектов окружающей среды необходимо знать только концентрацию, а не активность, которая собственно и определяется при помощи электродов, то при непрерывных измерениях нужна предварительная подготовка пробы. Для этого необходимо смешивать пробу с раствором для кондиционирования. Раствор для кондиционирования должен быть оптимальным для каждого конкретного случая. *Раствор для кондиционирования*, как показано в разд. 5.1.2, позволяет одновременно провести следующие операции:

1) при использовании вещества, устанавливающего ионную силу ($1-5 \text{ M}$ раствор индифферентного электролита), поддерживать постоянной ионную силу в анализируемых растворах. Благодаря постоянным коэффициентам активности можно получать результаты непосредственно в единицах концентрации;

2) при помощи буфера устанавливать оптимальное значение pH. Это необходимо, так как многие электроды дают отклик на ионы H^+ и так как многие определяемые ионы реагируют с ионами H^+ или OH^- с образованием недиссоциирующих, летучих соединений или нерастворимых осадков;

3) при использовании комплексообразующих реактивов, специфичных для каждого отдельного случая, демаскировать определяемые ионы, проводя реакцию вытеснения;

4) при помощи специальных реагентов устранять влияние мешающих ионов (например, влияние кислорода устранять аскорбиновой кислотой при измерении следовых количеств сульфида);

5) при косвенном определении добавить постоянное количество определяемых ионов.

К сожалению, общих правил для технологической измерительной техники пока нет. Выпускаемые промышленностью измерительные приборы, как правило, можно приспособить, внося те или иные изменения для использования в проточных схемах. Ведущие фирмы предлагают детальные инструкции для анализа многих веществ, указанные в табл. 3.7, и новейшие методики анализа, так что здесь нужно только показать проблемы автоматизации на примере *одного* определения. Но прежде всего необходимо коротко описать «сердце» каждого автоанализатора – проточную измерительную ячейку, а также факторы, приводящие к ошибкам в измерении.

6.2.1. Проточные измерительные ячейки

В качестве проточных ячеек для работы с ионселективными электродами можно применять известные ячейки для измерения pH в технологических системах. Так же как и при измерении pH при работе с ионселективными электродами, электрод сравнения устанавливают всегда после измерительного электрода по направлению потока, чтобы показания измерительного электрода не искажались вытекающим

электролитом из электрода сравнения. При введении нескольких ионселективных измерительных электродов в поток пробы обычно применяют один электрод сравнения. Если отдельные электроды устанавливают в середине потока раствора, то, хотя и достигается быстрый отклик на изменение активности, в этом случае нужно учитывать потенциал течения (ср. разд. 1.2). Значение потенциала течения может достигать 1,3 В в зависимости от электропроводности, диаметра каналов

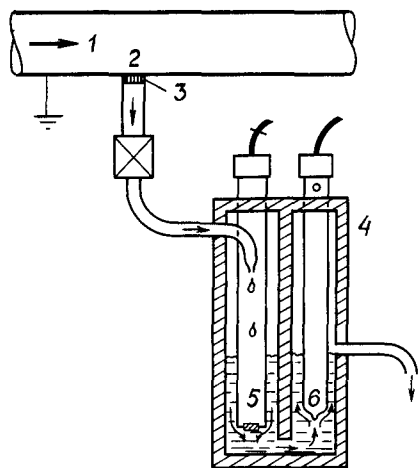


Рис. 6.5. Принцип действия незаземленной технологической проточной установки.

1 — поток раствора; 2 — избыточное давление; 3 — фильтр; 4 — корпус из ПВХ или тефлона и др.; 5 — измерительный электрод; 6 — электрод сравнения.

потока и скорости потока. Ван ден Винкель, Мертенс и Массарт [436] сообщили в этой связи о колебаниях э.д.с. до 1350 мВ, вызванных потенциалом течения $5 \cdot 10^{-5}$ М раствора NaCl в автоанализаторе фирмы «Technicon». Колебания вызваны работой перистальтического насоса. Как уже было отмечено в разд. 1.2, потенциал течения можно уменьшить, если повысить электропроводность раствора. Если из-за низкой селективности измерительного электрода (например, нитратного) этого сделать нельзя, то следует применять насосы, которые позволяют перекачивать жидкость без образования пузырьков воздуха или имеют приспособление для удаления их непосредственно перед измерительным электродом. Применение таких насосов выравнивает токи течения. Авторы работы [436], применив заземленные металлические соединения между ячейкой измерительного электрода и ячейкой электрода сравнения, смогли уменьшить осцилляции тока в 50–100 раз. Описан метод, позволяющий избежать образования потенциала течения и основанный на необычной геометрии потока. Можно расположить электроды в потоке так, как показано на рис. 6.5. По крайней мере, при возникновении потенциала течения нужно следить за постоянством скорости потока. При переменной скорости потока, а также избыточном давлении рекомендуется проводить

измерение в специально предусмотренном ответвлении (рис. 6.5). Проведение такого рода измерений не связано с дополнительными затратами, так как для некоторых методов добавок (прежде всего для демаскирования частично закомплексованного измеряемого иона) все равно необходима постоянная измеряемая скорость течения пробы.

При анализе потоков проб, содержащих твердые вещества, нужно раствор пропускать через фильтр, так, как показано на рис. 6.5. Для горизонтально расположенного потока благодаря эффектам самоочистки можно работать с сильнозагрязненными пробами более месяца без замены фильтра [437].

6.2.1.1. Влияние заземления

Так как в химической технологии чаще всего применяют трубопроводы из стали и чугуна, которые часто заземлены, то при прямом анализе в потоке имеют дело с заземленными растворами.

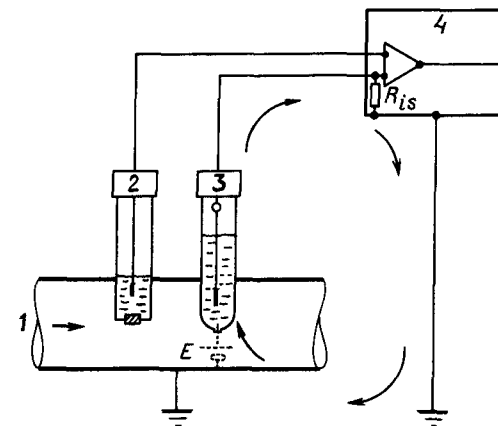


Рис. 6.6. Цепь возврата с заземленным измерительным раствором.

1 — поток раствора; 2 — измерительный электрод; 3 — электрод сравнения; 4 — рН-метр.

В этом случае при выборе подходящего измерительного усилителя необходимо предусмотреть достаточную изоляцию э.д.с. цепи (равную потенциалу электрода сравнения) от сетевой земли. На рис. 6.6 показано, какая возникает опасность при недостаточной изоляции включения земли. В этом случае в контуре возникает определенный ток, связанный с наличием э.д.с. между электродом сравнения и стенкой трубопровода, действующей как металлический электрод. Если этот ток, который, конечно, в зависимости от величины образующихся цепей возврата (ср. разд. 4.4.4) также вызывает образование других

блуждающих токов, слишком велик (несколько мкА), то не выполняется необходимое требование практического измерения э. д. с. — постоянство потенциала электрода сравнения. Электрод сравнения поляризуется, хотя в контуре измерительного электрода ток почти не протекает. Токи порядка нескольких микроампер в технологических установках не редкость, так как, например, при э. д. с. ~ 1 В (восстановление O_2) и сопротивлении изоляции 1 МОм в контуре течет ток около 1 мкА. Для повышения стабильности потенциала электрода сравнения при измерениях на заземленной арматуре применяют часто специальный сравнительный полуэлемент с очень большой поверхностью (чтобы токовая нагрузка на поверхность была небольшой) [438]. Кроме того, имеется еще две возможности исключить протекание этого тока, основанные на эффективном прерывании контура. Так, в качестве усилителя можно использовать измерительный прибор на батареях или аккумуляторе с соответственно большим сопротивлением изоляции. Для современной интегральной электронной техники потребление энергии для рН-усилителей настолько мало, что можно работать с прибором на батареях в течение месяца. Можно контур прервать в другом месте. На рис. 6.5 показан вариант прерывания электролитического соединения для заземленного основного трубопровода. В этом случае применяют проточную установку из искусственного материала (например, ПВХ, тефлон).

6.2.1.2. Влияние температуры

При использовании любых автоанализаторов в реальном режиме времени необходимо исключить влияние температуры на результаты измерений. В связи с тем что в литературе по этому вопросу мнения противоречивы и многие фирмы — изготовители рекомендуют совершенно непригодные для работы температурные компенсаторы, необходимо более подробно остановиться на этом вопросе.

Для понимания влияния температуры на измерение э. д. с. следует снова обратиться к рис. 4.1. При измерении температуры меняются все гальвани-потенциалы, указанные на этом измерительном контуре; некоторые из них меняются в соответствии с уравнением Нернста. И только в случае строго симметричной измерительной цепи, т. е. когда оба отводящих электрода (внешний обозначается в большинстве случаев как электрод сравнения) одного и того же типа, т. е. $\Delta\phi_1 = \Delta\phi_6$ и $\Delta\phi_2 = \Delta\phi_5$. Влияние температуры на $\Delta\phi_1$, $\Delta\phi_6$, $\Delta\phi_2$ и $\Delta\phi_5$ компенсируется, так как они включены навстречу друг другу. Но это не относится к температурной зависимости диффузионных потенциалов. При применении симметричной измерительной цепи (пренебрегая диффузионными потенциалами) при идентичном внутреннем и внешнем измеряемом растворе значение э. д. с. должно быть равно нулю. В этом особом случае для всех температур $\Delta\phi_3 = \Delta\phi_4$ и э. д. с. измерительной цепи вообще не зависит от температуры. Если

активность определяемых ионов во внешнем растворе заметно отличается от активности ионов во внутреннем растворе, то температурную зависимость э. д. с. (~ 90 – 98% от теоретического значения) можно описать членом уравнения Нернста.

Если графически представить зависимости э. д. с. от активности определяемых ионов (э. д. с. в зависимости от $\lg a_M$), полученные в идеальных условиях при разных температурах, то получают изотермы, которые имеют разные углы наклона, но все пересекаются при значении э. д. с., равном нулю. Поэтому для таких идеальных случаев проведение автоматической температурной компенсации не представляет большого труда. Чтобы получить не зависящие от температуры значения активности, необходимо только чувствительность (мВ/порядок активности) измерительного прибора автоматически скорректировать с данной температурой измерения. Как правило, в качестве температурного чувствительного элемента используют сопротивление (Pt-100), электропроводность которого зависит от температуры и автоматически изменяет усиление рН-метра.

Однако на практике даже при измерении рН не оправдываются все предположения, взятые в основу теоретического рассмотрения проблемы. Так, для стеклянных мембранных электродов известен так называемый *потенциал асимметрии*, т. е. потенциал, который можно измерить, даже если внутренний и внешний растворы идентичны. Потенциал асимметрии стеклянных мембранных электродов зависит от толщины мембраны, условий ее изготовления, предварительной обработки и т. д. Потенциал асимметрии может меняться. Вот почему нужно часто калибровать рН-метры. Уже в этом случае точка пересечения изотерм не совпадает с нулевой точкой цепи. При этом нельзя проводить обычную автоматическую температурную компенсацию изменением усиления, так как тогда поворотная точка изотерм должна находиться при значении э. д. с., равном нулю. Чтобы провести «правильную» температурную компенсацию, нужно расположить изотермическую точку пересечения в поворотной точке усиления. На рис. 6.7 показаны соотношения, которые чаще всего встречаются в работе. При практических измерениях вначале при помощи вспомогательного источника напряжения нужно скомпенсировать величину потенциала изотермической точки пересечения E_{iso} , прежде чем измерительный сигнал попадет на не зависящий от температуры усилитель. Для калибровки шкалы нужно затем включить в компенсирующее температуру усиление два источника смещения напряжения. Измеряющие э. д. с. приборы, которые дают «правильную» температурную компенсацию при помощи изотермической точки пересечения, описаны в DIN 19265 [439]. Эти усилители построены таким образом, что двумя кнопками настройки E_{iso} и e_{iso} можно установить координаты изотермической точки пересечения, найденной до этого экспериментально. Но в противоположность измерительной технике для определения рН при работе с ионселективными электродами нужно учитывать воз-

возможные значения $E_{\text{iso}} \pm 800$ мВ и c_{iso} в интервале $1-10^{-10}$ М. Соответственно для обоих источников смещения напряжения нужно определить величину смещения. Оеме [356] нашел, например, для цианидчувствительной измерительной цепи значение $E_{\text{iso}} \sim -420$ мВ и $c_{\text{iso}} \sim 3 \cdot 10^{-2}$ М CN^- . Он показал, что система «Condimat» фирмы

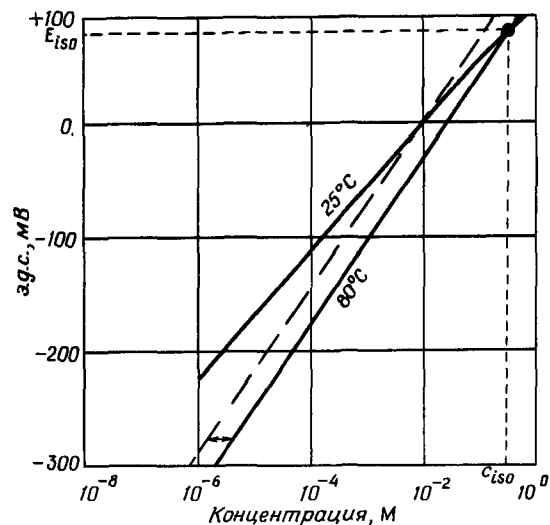


Рис. 6.7. Ошибки измерения при неправильной температурной компенсации.

— — неправильная температурная компенсация; ↔ ошибка.

«Polymetron» (Швейцария) с усилителем по DIN 19265 полностью компенсирует колебания температуры, наблюдаемые в практике контроля цианидов.

Вследствие сложности иончувствительной измерительной цепи (рис. 4.1) предсказать теоретически положение изотермической точки пересечения нельзя, и для каждой измерительной цепи ее нужно определять эмпирически. При этом нужно обращать внимание на то, чтобы условия измерения были такими же, как и в предполагаемом месте использования электродов. (Чтобы воспроизвести температурный градиент вдоль электродов, необходимо поддерживать температуру воздуха, соответствующую последующим условиям применения электродов!)

Лучше всего определить изотермическую точку пересечения в проточной модельной установке такой же конструкции, как и реальная. Коэффициент теплопередачи температурного чувствительного элемента (как правило, сопротивление Pt-100) должен соответствовать коэффициенту теплопередачи электродов, чтобы при кратковременном изменении температуры измеряемого раствора не произошло перекомпенсации.

Противоречивые мнения в литературе о «правильности» автоматической компенсации «по изотермической точке пересечения» связаны прежде всего с двумя причинами. С одной стороны, можно исходить из того, что при наличии более двух изотерм уже нет точки пересечения, а получается более или менее расплывчатая область пересечения, что конечно не способствует точности температурной компенсации. С другой стороны, при измерении рН для каждой температуры есть собственная шкала рН, так как ионное произведение воды само зависит от температуры (например, при 100°C точка нейтрализации находится при рН, примерно равном 6). В последнем случае хотя электрохимическая ошибка измерения не препятствует «правильной» температурной компенсации, однако она ничего не меняет в том, что значения рН, измеренные при разных температурах, принципиально не сравнимы [17].

Для несимметричных измерительных цепей иногда не удается определить изотермическую точку пересечения. Так как для ионселективных электродов с внутренним раствором в качестве вывода большей частью применяют серебряную проволоку, покрытую слоем AgCl , в растворе хлорида, то симметричное построение цепи предполагает применение внешнего Ag/AgCl -электрода сравнения, заполненного раствором KCl с той же активностью, что и в ионселективном электроде. Если, как обычно, в электроде сравнения применяют насыщенный раствор KCl , то ϕ_s , помимо того что зависит от температуры, согласно уравнению Нернста, зависит еще от температуры в связи с различной растворимостью KCl при разных температурах. Эта зависимость имеет более сложный характер. Если не проводят точной калибровки измерительного прибора при помощи специфической изотермической точки пересечения, характерной для данной измерительной установки, то можно при известных условиях уменьшить ошибку определения, возникающую за счет измерения при разных температурах, если применить измерительный электрод с заполненным внутренним раствором и симметричным выводом. Кроме того, можно использовать внутренний раствор с такой концентрацией измеряемых ионов, что изотермическая точка пересечения будет находиться в области э.д.с., соответствующей э.д.с. раствора пробы. Такие измерительные цепи калибруют при помощи растворов, концентрация которых соответствует среднему значению диапазона концентраций анализируемых растворов. В этом случае работают в непосредственной близости от изотермической точки пересечения и даже изменение температуры на 30°C вызывает ошибку только порядка 2%.

Так, Лайт [439], используя этот принцип, смог разработать фторидный автоанализатор (работающий в режиме реального времени) для контроля питьевой воды. При колебаниях температуры $20-45^\circ\text{C}$ ошибка измерения равна 4–10% в зависимости от отклонения точек измерения от калибровочной кривой.

Для полуавтоматической ручной температурной компенсации, ко-

тору часто проводят в лабораториях, также требуется подгонка прибора по изотермической точке пересечения. Это часто опускают. Необходимо помнить, что при ошибке измерения порядка 1% и применении стандартных растворов, отличающихся по концентрации от измеряемых в пять раз, нужно устанавливать температурный потенциометр с точностью до 1°C. При различии концентраций анализируемого и стандартного растворов в 100 раз отклонение не должно превышать 0,2°C. Это отчетливо показывает, насколько важно при точных измерениях устанавливать крутизну электродной функции потенциометра, которая обычно у рН-метров настраивается с точностью до 2° С.

При использовании химических вспомогательных реакций (титрование до конечной точки, метод стандартных добавок или вычитаний, косвенные методы) для определения концентрации ионселективными методами необходимо быть осторожным при анализе проб, имеющих разные температуры. В этих случаях к чисто электрохимическим температурным эффектам добавляются еще и химические: зависимость констант равновесий, в том числе и произведения растворимости, и константы комплексообразования от температуры и зависимости от температуры коэффициентов активности. Для обычного потока порядка нескольких миллилитров в минуту определенное термостатирование раствора и измерительной ячейки можно легко осуществить быстро срабатывающим пропорциональным регулятором температуры («Ogion», «серия 1000»).

6.2.1.3. Проведение анализа при измерениях в потоке

В связи с тем что многие ионселективные электроды требуют определенного значения рН раствора, что связано с влиянием на э.д.с. мешающих ионов, а также с химическим поведением определяемых ионов (образование слабодиссоциирующих соединений определяемым ионом с H^+), по возможности необходимо работать в отводе с известной и постоянной скоростью потока. Кроме того, это связано с кондиционированием анализируемых растворов при определении концентрации. Дополнительный насос для смешивания с кондиционирующим раствором можно соединить механически с насосом (например, впрыскивающим насосом) для обеспечения постоянного количества протекающей пробы, т. е. для соблюдения постоянного соотношения подачи. Если требуется проведение только грубой регулировки рН (кислый или щелочной раствор, например при использовании натрийселективного стеклянного мембранного электрода), то это можно осуществить также подводом газа (HCl или NH_3). С другой стороны, ряд газообразных соединений, важных при контроле чистоты воздуха, таких, как HF , HCl , SO_2 , NO , можно непосредственно и специфически определять при помощи соответствующих ионселективных электродов. Для косвенного анализа можно использовать методы прямой потенциометрии

(ср. гл. 5). В этом случае к раствору для кондиционирования добавляют определенное количество таких ионов, которые количественно реагируют с анализируемым соединением и для которых имеется ионселективный электрод. Так, концентрацию алюминия можно определить по изменению концентрации фторида. Естественно, нужно следить за тем, чтобы количество определяемых ионов не было больше, чем количество ионов, регистрируемых ионселективным электродом.

6.2.1.4. Измерения в потоке без электродов сравнения

При расположении электродов в потоке, показанном на рис. 6.8, можно обойтись без электрода сравнения, а применить два одинаковых измерительных электрода (одинаковая крутизна электродной

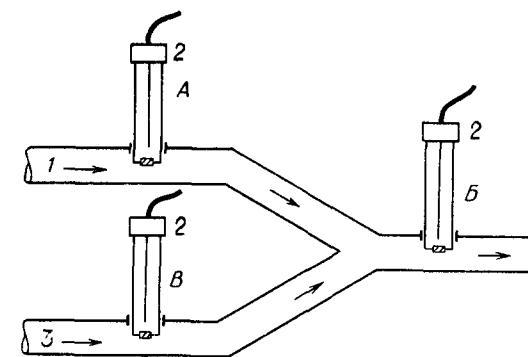


Рис. 6.8. Концентрационная цепь при измерении в технологическом потоке.

1 — проба; 2 — измерительный электрод; 3 — раствор сравнения; 4, Б — позиции.

функции и одинаковая селективность), поместив их в указанных местах потока жидкости. Такая конструкция имеет то преимущество, что позволяет обходиться без солевого мостика электрода сравнения, который приводит к помехам при измерении. В этом случае можно пренебречь диффузионным потенциалом в зоне контакта обоих потоков электролитов вследствие быстрого гидромеханического перемешивания. Кроме того, различие в подвижностях ионов не оказывает такого сильного влияния, как в случае статической контактной зоны. В зависимости от того, в каком месте проточной схемы устанавливаются оба ионселективных измерительных электрода, применяют методы прямой потенциометрии, стандартных добавок и вычитаний, описанные уже в гл. 5.

При замене электрода сравнения на второй ионселективный электрод следует обратить внимание на то, что электрическое сопротивление

ние ионселективных электродов слишком велико (> 1 кОм), и поэтому нужно использовать измерительный усилитель с двумя высокоомными входами (дифференциальный усилитель).

6.2.1.4.1. Прямая потенциометрия (позиция А – В, рис. 6.8)

В данном случае используют принцип концентрационных цепей. Проба протекает по каналу (позиция А). Чтобы индикаторный электрод, находящийся в потоке (позиция В), можно было использовать в качестве электрода сравнения, необходимо обеспечить постоянство электродного потенциала. Это возможно, если в эталонном растворе поддерживать постоянную активность определенных ионов. При этом нужно заботиться о том, чтобы скорости потоков обоих растворов были настолько высоки, чтобы не происходила обратная диффузия ионов из концентрированного раствора навстречу потоку в разбавленный раствор. В качестве эталонного раствора в этом случае применяют довольно разбавленные растворы, чтобы сэкономить реактивы. Чтобы предотвратить нестабильность концентраций (за счет необратимых процессов адсорбции), характерную для сильно разбавленных растворов, преимущественно работают с ионными буферными системами. Расчет ведут по калибровочной кривой, как показано в разд. 5.1, или считывают результаты прямо со шкалы прибора.

6.2.1.4.2. Использование для определения концентраций добавок стандартного раствора (позиция А – В, рис. 6.8)

В данном случае электродный потенциал потока (позиция А) снова задается активностью определяемых ионов пробы. Электродный потенциал потока (позиция В) в проточной схеме задается суммой активностей определяемых ионов в потоке раствора пробы и эталонного раствора. Это возможно при условии, что в эталонном потоке устанавливается постоянная активность определяемых ионов и что принимается во внимание разбавление при соединении обоих потоков. В этом случае на измерительном усилителе можно непосредственно определить разность э.д.с. ΔE (ср. разд. 5.4). Разность э.д.с. ΔE соответствует изменению активности раствора пробы и позволяет по известной концентрации эталонного раствора сделать заключение *об общей концентрации определяемых ионов*. Учитывая скорости потоков обеих жидкостей, можно рассчитать изменение объема в минуту и для расчета применить ту же формулу (65), как и при дискретном методе. Для прямой регистрации начальной концентрации, соответствующей ΔE и ΔC , нужно параллельно подключать ЭВМ. Для небольшого рабочего диапазона концентраций иногда бывает достаточно линейной зависимости ΔE от C_0 . Что касается ошибок измерения, то в данном случае справедливо все, что было сказано по этому поводу в разд. 5.4.

Вместо эталонного раствора с постоянной активностью определяемых ионов можно добавлять раствор реагента, который в результате реакций осаждения или комплексообразования понижает активность измеряемых ионов на определенную величину (метод вычитаний).

6.2.1.4.3. Косвенное определение концентрации (позиция В – В, рис. 6.8)

Этот метод позволяет определять вещества, которые непосредственно не регистрируются ионселективным электродом, но количественно реагируют с ионом, для которого имеется ионселективный электрод.

В этом случае эталонный раствор содержит ион, который определяют ионселективным электродом (позиция В). Измеряемый ион при взаимодействии с этим индикаторным ионом количественно удаляется из раствора или маскируется с образованием осадка или комплекса. В общем потоке (позиция В) есть незначительная активность индикаторных ионов. Примером такого случая является определение ионов Al^{3+} , как уже упоминалось, или сульфат-ионов при помощи двух Рb-селективных электродов и стандартного раствора $Pb(ClO_4)_2$ или определение фосфат-ионов при помощи двух F^- -селективных электродов и стандартного раствора $La(NO_3)_3$. Расчет ведут аналогично расчету по методу вычитаний.

Точность анализа всех этих более или менее прямых потенциометрических методов может в зависимости от количества мешающих ионов составлять от $\pm 2-5\%$ для однозарядных ионов и $4-10\%$ – для двухзарядных.

6.2.1.4.4. Промышленный анализ в реальном режиме времени на примере определения цианидов с использованием автоанализатора

Вследствие большой ядовитости цианидов строгий и «правильный» контроль возможных источников цианидов (гальванические ванны, металлургическое производство, сталелитейная промышленность) в этом случае особенно важен для охраны окружающей среды. Как уже убедительно показал Оэме [352], при использовании фотометрических, а также ранее применявшихся электрохимических методов (простое измерение окислительно-восстановительного потенциала или измерение с амальгамными электродами, в значительной степени склонными к старению) сталкиваются с рядом трудных проблем, особенно при необходимости проводить автоматические анализы в течение длительного времени. В данном разделе нет возможности более подробно останавливаться на этом. По сравнению с используемым до этого обычным периодическим контролем, отягченным более или менее субъективными ошибками, развитие удобных цианид-чувствительных электродов внесло существенный вклад в проблему охраны окружающей

среды. Надежные цианидные автоанализаторы для промышленной эксплуатации на основе ионселективных электродов предлагаются по крайней мере двумя фирмами. Дальнейшее совершенствование таких методов анализа с автоанализаторами в процессе их эксплуатации предполагает также выбор оптимальных условий подготовки пробы, растворов для их кондиционирования. Этот процесс надо рассматривать как естественный на пути превращения «лабораторных методов» в технологические. Здесь следует коротко упомянуть о таких методах, чтобы познакомить читателя с проблемой. К сожалению, в данном случае не все так просто, как при лабораторном измерении рН. Очень часто необходимы глубокие аналитические знания, а иногда только многолетний опыт и многолетние исследования позволяют разработать оптимальный раствор для кондиционирования. Поэтому нужно понимать фирмы – изготовители, которые публикуют не всегда точно состав таких растворов.

Система «Condimat» фирмы «Polymetron». В основе этой системы, которая может быть легко приспособлена для других определений, лежит цианидная чувствительная измерительная цепь с AgI/Ag₂S-электродом с внутренним раствором и электродом сравнения с двойным солевым мостиком. Для продолжительной работы электрода сравнения оба солевых мостика (внутренний, раствор NaCl; внешний, 2 М раствор KNO₃) соединены шлангами с расположенными выше сосудами для электролитов. Гидростатическое давление обеспечивает стабильный диффузионный потенциал и препятствует проникновению измеряемого раствора в электрод сравнения, а также закупорке диафрагмы на конце электрода сравнения. Как показано на рис. 6.9, анализируемая проба и раствор для кондиционирования (кондизол) засасывается двухканальным дозирующим насосом и через камеру смешивания измерительной ячейки подводится в проточный канал, наклоненный вверх под углом 45°. Такое расположение должно препятствовать образованию на электродах пузырьков воздуха и газа, которые нарушают устойчивость показаний.

На основе простых диаграмм потоков, казалось, автоматизация анализа стоков цианидных очистительных установок не представляет проблемы. Однако это не так! Прежде всего в системе «Condimat» осуществляется правильная температурная компенсация при помощи изотермической точки пересечения. Температурные отклонения до 30° С в данном случае полностью компенсируются. Дополнительно был разработан удобный для технологического применения перистальтический насос и найден оптимальный состав раствора для кондиционирования в случае специального применения. Для определения цианид-иона необходимо в растворе установить значение рН больше 11 (0,1 М раствор NaOH), так как в кислых растворах часть CN⁻ находится в виде HCN, что занижает результаты анализа. Однако необходимое подщелачивание реальных проб могло бы привести к образованию осадка карбонатов из жесткой воды. Осадок образуется на поверх-

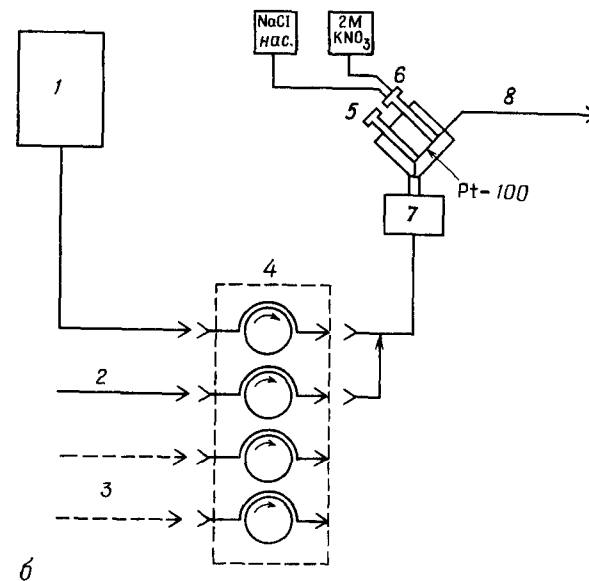
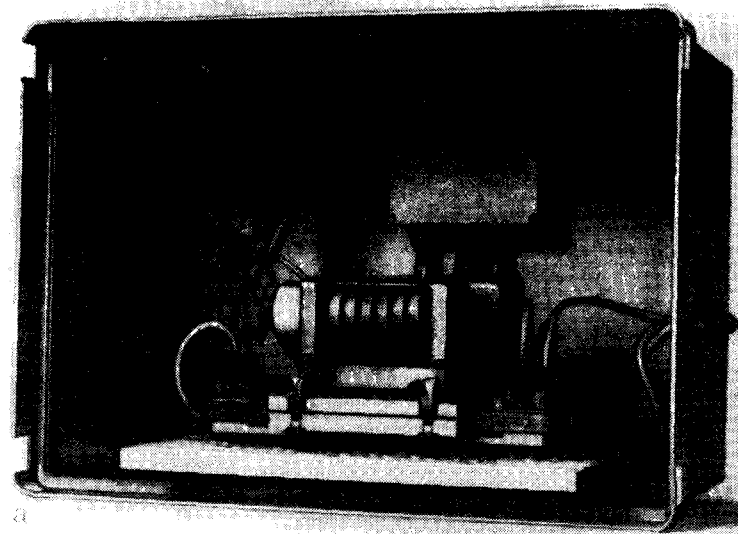


Рис. 6.9. Цианидный автоанализатор «Polymetron». а – Прибор со снятой лицевой панелью. б – Технологическая схема. 1 – кондизол; 2 – проба; 3 – дополнительный ввод; 4 – перистальтический насос; 5 – измерительный электрод; 6 – электрод сравнения; 7 – мешалка; 8 – слив.

ности электрода, и через небольшой срок проводить дальнейшее измерение невозможно. Для устранения осадков к раствору для кондиционирования добавляют комплексообразующий реагент (полифосфаты).

Если в цианидной очистительной установке растворы слишком усилена «обрабатывались активным хлором», то это также может оказать влияние на процесс измерения. При концентрации гипохлорита более $10 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ иодид серебра AgI в активной фазе измерительного электрода превращается в AgCl , что сначала приводит к дрейфу показаний, а затем к разрушению мембраны. По этой причине к раствору для кондиционирования нужно добавлять селективный восстановитель, который восстанавливает ClO^- , а не AgI мембраны измерительного электрода. Только после устранения всех помех можно в этом случае осуществить непрерывное определение цианида. Концентрационная «область работы прибора — два порядка». Из-за принятого в настоящее время допустимого предела по CN^- $0,1 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ в большинстве случаев работают в области концентраций $0,01 - 1,0 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$. Правда, необходимо отметить, что область концентраций менее $0,1 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ «асимптотически искажена», так как она совпадает с пределом обнаружения применяемого цианидного электрода. При анализе раствора, содержащего $0,1 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ цианида, справедливы следующие параметры: дрейф потенциала $\sim \pm 2 \text{ мВ}$ в неделю; время отклика — 5 мин (до 90% конечного значения); точность при автоматической периодической калибровке (1 раз в день) $\pm 5\%$. Расход раствора для кондиционирования составляет $\sim 5 \text{ л}$ в день. Это позволяет с емкостью 50 л работать в течение одной недели без дополнительной заправки. В течение всего времени работы необходимо следить за крутизной электродной функции, периодически контролируя ее. Если в пробе может образоваться осадок (например, сточные воды никелевых ванн), то надо споласкивать электроды разбавленной хлористоводородной кислотой.

Автоанализатор системы «серия 1000» фирмы «Orion». Так как предел обнаружения цианидного электрода на основе $\text{AgI}/\text{Ag}_2\text{S}$ ограничен значением $0,1 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$, фирма «Orion» использует другой метод определения цианида [351]. В качестве чувствительного элемента в автоанализаторе «серии 1000» применяют Ag_2S -электрод, позволяющий определять концентрацию ионов серебра примерно до 10^{-15} М . Для получения определенных показаний в качестве буферной системы для ионов серебра применяют раствор $\text{KAg}(\text{CN})_2$. В растворе устанавливается равновесие



и при помощи электрода определяют свободные ионы серебра. При добавлении дополнительного количества свободного цианида (анализируемый раствор) равновесие (P39) смещается влево и активность свободных ионов серебра понижается. Так как уменьшение концентрации серебра пропорционально свободной концентрации цианида в квад-

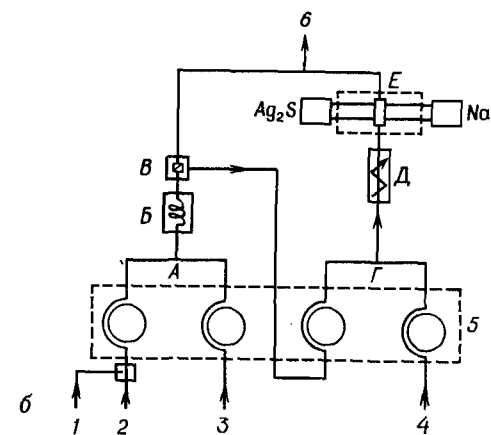
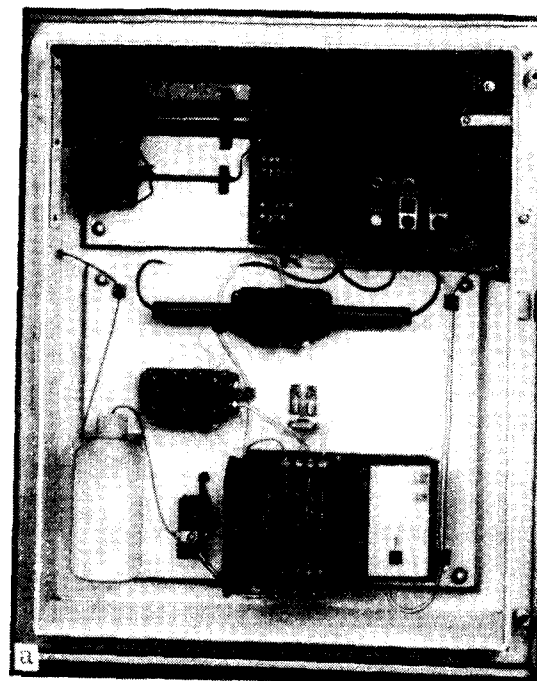


Рис. 6.10. Цианидный автоанализатор «Orion».

а — прибор со снятой лицевой панелью; б — технологическая схема.

1 — стандарт, содержащий 1 мл^{-1} определяемого иона; 2 — проба; 3 — реагент 1; 4 — реагент 2; 5 — четырехканальный насос; 6 — слив.

рате, при десятикратном увеличении свободной концентрации цианида э.д.с. серебряного электрода изменяется на 118 мВ по сравнению только с 59 мВ для AgI/Ag₂S-электрода. «Буферная система» AgI для ионов серебра, очевидно, дает большую концентрацию свободных ионов серебра по сравнению с Ag₂S, и поэтому электрод из Ag₂S имеет лучший предел обнаружения. Так как автоанализатор фирмы «Orion» специально не предназначен для конечного контроля цианидных очистительных установок, то нужна другая подготовка пробы.

Основой этого цианидного автоанализатора является измерительная цепь, состоящая из твердого мембранного электрода Ag₂S, чувствительного к ионам серебра, и натрийселективного стеклянного мембранного электрода. Замена обычного электрода сравнения вторым ионселективным электродом позволяет использовать цепь без переноса (см. разд. 2.3.5). В данном случае решаются все проблемы, связанные с применением диафрагмы электрода сравнения (диффузионный потенциал, закупорка электролитического мостика, отравление пробы). Для высокоомных Ag₂S-электродов необходим вход дифференциального усилителя, и при несимметричном построении цепи возникают трудности с автоматической компенсацией температуры при помощи изотермической точки пересечения (см. разд. 2.3.5). Цианидный автоанализатор фирмы «Orion» имеет поэтому электронно-регулируемую термостатируемую измерительную ячейку. На рис. 6.10 наряду с фотографией автоанализатора показана блок-схема прибора: четырехканальный пропорциональный насос засасывает пробу (периодически автоматически подключается калибровочный стандарт), а также два раствора для кондиционирования. В точке А проба прежде всего смешивается с уксуснокислым раствором ЭДТА, затем в теплообменнике В подогревается до 80° С, для освобождения цианида, связанного в комплексы с Ni²⁺ и Си²⁺. После удаления пузырьков газа в позиции В смесь вновь подается перистальтическим насосом в позицию Г для последней операции (0,1 М раствором NaOH устанавливается рН больше 11, добавляется раствор KAg(CN)₂). Добавление NaOH до такой высокой концентрации автоматически обеспечивает стабильность потенциала «натриевого электрода сравнения». Добавление кислого раствора ЭДТА препятствует образованию мешающих определению осадков. Остальные параметры подобны параметрам прибора, описанного выше.

6.2.2. Определение концентрации непрерывным титрованием

Если при непрерывных измерениях нужна высокая точность, то в этом случае применяют методы титрования. Принцип непрерывного титрования показан на рис. 6.11: при помощи э.д.с. измерительной цепи управляющее устройство поддерживает заданную э.д.с. соответствующую точке эквивалентности. В большинстве случаев поддерживают

постоянный поток пробы и варьируют приток объема титранта в зависимости от разности э.д.с. Таким образом можно рассчитать неизвестную концентрацию пробы из соотношения объема потока пробы к объему потока стандартного раствора и известного титра.

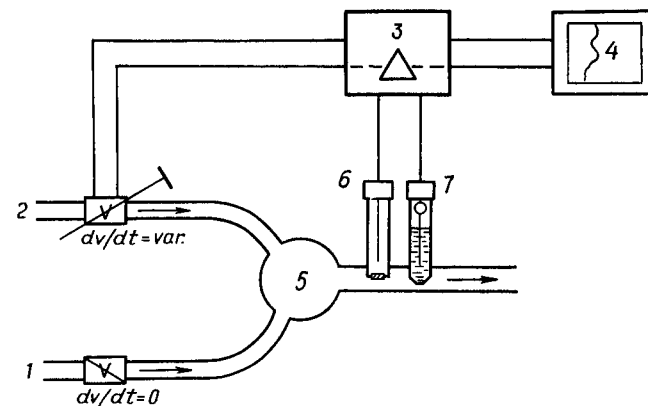


Рис. 6.11. Непрерывный процесс титрования.

1 — проба; 2 — титрант; 3 — усилитель; 4 — самописец; 5 — реакционное пространство; 6 — измерительный электрод; 7 — электрод сравнения.

Однако это делается совсем иначе, чем при измерении объема бюретки, что легко осуществить с точностью до 0,1%; в описываемом случае точность анализа зависит от точности измерения объемов потоков.

Особенно изящно можно автоматизировать непрерывное титрование при кулонометрической генерации реагентов. В данном случае для регулирования объема потока титранта не нужен чувствительный электро- или пневмомеханический регулятор потоков. Генераторную силу тока, регулируемую при помощи компактного электронного устройства (например, операционного усилителя), можно непосредственно преобразовать в значение концентрации пробы. К сожалению, рамки данной книги ограничивают возможности детального рассмотрения процесса титрования. Всем, кто интересуется более подробно процессом непрерывного титрования, следует обратиться к имеющейся специальной монографии по этому вопросу [241].

7. ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ

В данной книге показана возможность применения ионселективных электродов для измерения активности и концентрации ионов. Для успешной работы в этой области необходимо:

уметь самостоятельно конструировать не выпускаемые промышленностью электроды;

освоить новые области применения ионселективных электродов; освоить все тонкости эксперимента при поиске ошибок измерения.

В предыдущем материале было показано, что, выбирая соответствующие методы стандартизации, можно определять также комплексные ионы и устанавливать соотношения между свободными и комплексными ионами.

Но в каждом разделе автор всегда старался указать источники возможных ошибок, так как именно на них часто слишком мало обращают внимания.

В заключение следует еще раз перечислить самые важные положения, необходимые для успешной работы с ионселективными электродами.

Прежде всего надо учитывать, что ионселективные электроды реагируют на активность определяемых ионов в растворе. Поэтому необходимо (за исключением применения их в качестве индикаторов конечной точки титрования) для калибровки электродов использовать стандартные растворы с точно известной активностью. При расчете концентрации ошибка определения зависит от того, насколько соответствует реальности принятое уравнение реакции и насколько постоянны коэффициенты активности в стандартных и анализируемых растворах. Если необходимо измерить активность или концентрацию определяемого иона с возможно меньшей ошибкой, нужно обратить внимание на следующее:

1) Селективность измерительного электрода должна быть достаточной для требующейся точности.

2) Входное сопротивление применяемых измерительных усилителей должно быть по крайней мере в 1000 раз больше сопротивления электродов.

3) Измерительный усилитель должен работать линейно и гарантировать требуемую точность отсчета. Так как точность большинства индикаторных приборов нельзя повысить более чем до 0,35% (при хорошей ленточной растяжке) и точность отсчета измеряемого сигнала ограничена, то для прецизионной работы необходим измерительный прибор с растянутой шкалой, компенсационный прибор или лучше всего прибор с цифровой индикацией.

4) Если есть возможность, как и при измерении pH, повысить точность измерения до 0,001 ед. р_a, то нужно учитывать, что в этом случае следует также провести соответствующую температурную компенсацию точно и «правильно» при помощи изотермической точки пересечения. Это часто опускают. Так, при точности 0,001 р_a и работе внутри диапазона $\pm 0,5$ р_a активности определяемых ионов необходим контроль температуры обоих растворов до $\pm 0,6^\circ$ С и, кроме того, точная настройка температурного потенциометра. Такой сравнительно узкий допуск уменьшается при калибровке внутри диапазона ± 2 р_a уже до $0,15^\circ$ С! Однако часто температурный компенсатор точно калибруется только до $\pm 1^\circ$ С.

5) Для калибровки необходимы растворы, активность которых соответствует активности анализируемых растворов. При точности отсчета больше чем 0,01 ед. р_a рекомендуется корректировать измерение э.д.с. пробы по двум стандартным растворам, активность которых различается настолько, что предполагаемая активность определяемых ионов анализируемого раствора окажется между ними.

6) Как уже было отмечено в п. 4, для получения результатов анализа с точностью не менее 0,01 ед. р_a рекомендуется также хорошее термостатирование измерительной цепи. Вследствие неизбежной неточности «калибровки изотермической точки пересечения» и так как соответствующим требованиям отвечает небольшое число лабораторных измерительных приборов, нужно отказаться от применения изотермической точки пересечения. Лучше всего проводить измерения стандартных и анализируемых растворов при одинаковой температуре.

7) Если возможно, всегда следует применять измерительные цепи без переноса. При работе с соевым мостиком нужно выбирать диафрагму на шлифе, имеющую стабильный диффузионный потенциал. Для электродов сравнения с двойным соевым мостиком во внешнем электролите необходимо установить значение pH, соответствующее анализируемому раствору. Анализируемый и стандартный растворы должны иметь одинаковую ионную силу. Цепи с переносом в самых редких случаях дают точность измерения более 0,01 ед. р_a.

8) При определении следовых количеств веществ нужно обращать внимание на равномерную гидродинамику (перемешивание, глубину и угол погружения электродной цепи и т. д.) во избежание возникновения потенциала течения.

Если учитывать все перечисленные выше предосторожности, то при работе с ионселективными электродами (в зависимости от количества

мешающих ионов) возможна следующая точность анализа:

	Однозарядные ионы, %	Двухзарядные ионы, %
Определение концентрации одноразовым методом стандартных добавок (методом добавок и вычитаний), а также косвенные методы анализа	1–10	4–20
Определение активности или концентрации методом прямой потенциометрии	1–5	2–10
Определение концентрации по методу Грана	0,5–3	
Определение концентрации с расчетом кривых титрования	0,5	

По мнению автора, развитие ионселективных электродов не завершено. Трудно предсказать будущее этой области. Повысится ли селективность за счет применения полупроводниковых детекторов с определенными дефектами в кристаллической решетке [440] или органических макромолекул с определенными стерическими пространственными характеристиками [136], покажет будущее.

На основе успешного использования ферментных электродов можно предположить, что ионселективные микроэлектроды как чрезвычайно специфичные биодатчики (биопробы [173]) приобретут в дальнейшем большое значение.

Первые опыты с транзисторными электродами [441–443] показали, что технология полупроводников не препятствует развитию ионселективных электродов. В данном случае на полупроводниковый материал типа MOSFET наносят тонкую (> 100 мкм) ионселективную мембрану, контактирующую с анализируемым раствором. Для калийселективной валиномициновой поливинилхлоридной мембраны обнаруживается ток порядка 10 мкА, значение которого пропорционально логарифму активности ионов калия. Этот ток без предварительного усиления можно измерить при помощи недорогого прибора с магнитно-электрической системой [445] (см. рис. 7.1), хотя до практического применения ионселективного транзисторного электрода нужно решить еще ряд проблем (например, найти возможность предотвратить обратную диффузию валиномицина и пластификатора, создать активную резисторную поверхность транзистора нанесением покрытия из Si_3N_4 и т. д.). Неожиданный успех применения транзисторного ионселективного электрода не только дает толчок в направлении развития дешевой технологии, но также ставит и новые интересные вопросы перед теорией ионселективных электродов, которая еще далеко не закончила свое развитие. Например, согласно схеме включения, через внутреннюю фазовую границу ионселективная мембрана/транзистор ток не идет!

Электроды этого типа заслуживают скорейшего внедрения в качестве чувствительных индикаторов конечной точки титрования. Далее, несомненно, нужно исследовать также возможность применения этих электродов для автоматической непрерывной регистрации определенного

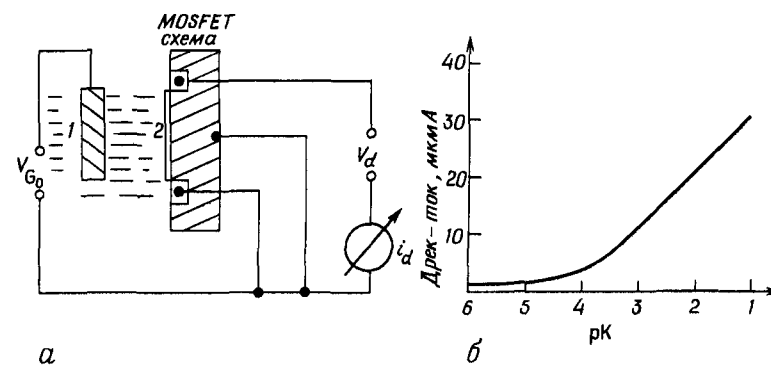


Рис. 7.1. Ионселективный транзисторный электрод.

а – включение; б – калибровочная кривая. 1 – электрод сравнения; 2 – мембрана.

вида ионов и прежде всего в качестве детекторов при контроле объектов, связанных с охраной окружающей среды.

Что касается других возможностей применения ионселективных электродов, то следует сослаться на библиографические справочники фирм – изготовителей электродов. Они уже содержат более 1000 литературных ссылок.

В конце концов дальнейшее расширение области применения этого метода анализа, создание которого воспринимается как начало эпохи возрождения потенциометрии, в существенной степени зависит от мастерства и удовлетворения, которое получает экспериментатор в процессе исследования. Содействовать этому – желание автора.

ПРИЛОЖЕНИЯ

П. 1. Концентрация, активность и коэффициент активности

В предыдущих главах не раз речь шла об активности ионов в растворе. Необходимо отметить, что применение ионселективных электродов в противоположность другим аналитическим методам позволяют определять не концентрацию, а активность свободных определяемых ионов, специфичных для соответствующего электрода. Нужно отметить, что такое поведение электродов не является недостатком. Для многих научных приложений *фактическая концентрация*, выраженная через активность, важнее, чем эффективная концентрация. Но если необходимо знать абсолютную концентрацию определяемого иона, то можно использовать методику измерения, при помощи которой очень просто определить именно концентрацию. Итак, имеется *свободный выбор* между определением двух факторов, хотя для пересчета концентрации в активность необходима дополнительная информация об анализируемом растворе (ионная сила).

Так как при экспериментальных исследованиях часто встречаются с трудностями при интерпретации результатов измерений, полученных с использованием электродов, следует более подробно остановиться на различии между концентрацией и активностью, а также между *индивидуальным* и *средним коэффициентом активности* [444].

Молекулы в растворенном состоянии можно отнести к *неэлектролитам* или *электролитам*. К неэлектролитам (многие органические вещества, например сахар) относят соединения, молекулы которых только при очень высокой концентрации расположены настолько близко, что силы обменного взаимодействия между ними становятся существенными. Для электролитов характерна более или менее полная диссоциация на электрически заряженные ионы (большинство неорганических кислот, оснований и солей), для которых присуще взаимодействие сферических ионных зарядов на больших расстояниях; ионы уже в очень разбавленных растворах (~0,01 М) взаимодействуют между собой.

В этом смысле растворы неэлектролитов, незаряженные молекулы которых сольватируются в растворе, характеризуются как идеальные,

до тех пор пока химический потенциал определяется выражением

$$\mu_{i(\text{ideal})} = \mu_i^\circ + R \cdot T \cdot \ln x_i, \quad (\text{П1})$$

где x_i — единица концентрации, например в мольных долях. Во всех других случаях говорят о реальных растворах и для учета взаимного влияния вводят поправочный коэффициент f_i , специфический для каждого растворенного вещества, на который нужно умножить реальную концентрацию, чтобы приведенное выше уравнение было справедливо для реальных систем. Тогда уравнение (П1) принимает следующий вид:

$$\mu_{i(\text{real})} = \mu_i^\circ + R \cdot T \cdot \ln \cdot x_i \cdot f_i. \quad (\text{П2})$$

Феноменологическую, термодинамически условную эффективную концентрацию $f_i \cdot x_i$ называют *активностью*, а цифровой коэффициент f_i — *индивидуальным коэффициентом активности*. Его можно оценить, если приравнять разность химических потенциалов ($\mu_{i(\text{real})} - \mu_{i(\text{ideal})}$), которой соответствует выражение $R \cdot T \cdot \ln f_i$, электростатической части работы. Согласно теории Дебая — Хюккеля, которая исходит прежде всего из модели точечного заряда иона, окруженного облаком других ионов, можно оценить этот электростатический вклад в химический потенциал. В первом приближении получают

$$\mu_{i(\text{real})} - \mu_{i(\text{ideal})} = R \cdot T \cdot \ln f_i = \frac{N_A (z_i \cdot e_0)^2}{2\epsilon \cdot \kappa^{-1}}, \quad (\text{П3})$$

где N_A — число Лошмидта, $6,023 \cdot 10^{23}$ атомов, молекул на 1 моль; e_0 — элементарный заряд, $1,602 \cdot 10^{-19}$ А · с; ϵ — диэлектрическая проницаемость растворителя; κ^{-1} — радиус ионного облака или обратная длина волны Дебая — Хюккеля, в свою очередь определяемая выражением

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\epsilon \cdot k \cdot T}{4\pi \sum_i n_i^\circ (z_i \cdot e_0)^2}}, \quad (\text{П4})$$

где k — постоянная Больцмана, $1,38 \cdot 10^{-16}$ эрг · К⁻¹, n_i° — концентрация i -го иона.

Определяемый уравнением (П2) индивидуальный коэффициент активности f_i можно примерно оценить теоретически по уравнению (П3). Однако это представляет только теоретический интерес, так как экспериментально коэффициент активности определить нельзя. Согласно определению, он отражает взаимодействие между ионами только одного i -го типа, поэтому для его экспериментального определения нужно приготовить раствор только этого типа ионов. Даже если предположить, что это можно было бы осуществить при помощи какой-либо сложной аппаратуры, например масс-спектрометра, то и тогда с каждым вновь введенным заряженным отдельным ионом раствор все больше заряжался бы. Но, согласно определению (П2), заряженного раствора не должно быть, так как исходят из хими-

ческого потенциала μ , а не электрохимического потенциала $\bar{\mu}$ (ср. гл. 1). Эти проблемы можно обойти, если нейтральную соль, состоящую из катиона и соответствующего аниона, растворить в растворе и довольствоваться в этом случае измеримым *средним коэффициентом активности* f_{\pm} катиона и аниона. Разделение изменения свободной энтальпии растворения, вызванное ион-ионным взаимодействием, на катионную и анионную части экспериментально невозможно. С этим уже приходилось сталкиваться при исследовании проблемы измерения рН, но в этом случае есть международная договоренность. То же следует сделать, конечно, для измерения значений рИон. Было бы хорошо, если бы Национальное бюро стандартов США проявило активность в этой области, как и в области стандартов рН. Первые признаки этого уже наблюдаются [445, 446]. Именно эта проблема приводит часто к трудностям интерпретации электродных значений, а также к трудностям приготовления растворов с известной активностью.

П. 1.1. Установка точных калибровочных кривых активности

Так как эта тема затрагивает основу всех измерений с ионселективными электродами и в литературе слишком мало освещена, необходимо ниже несколько подробнее обсудить экспериментальный подход к определению средних коэффициентов активности.

Будем исходить из простого примера и рассмотрим химический потенциал 1:1-электролита, например КСl. Химический потенциал электролита состоит из химических потенциалов катиона и аниона. Если через x_{K^+} и x_{Cl^-} обозначим заданные концентрации катиона и аниона, то получим

$$\mu_{K^+} = \mu_{K^+}^{\circ} + R \cdot T \cdot \ln x_{K^+} + R \cdot T \cdot \ln f_{K^+}, \quad (\text{П5})$$

$$\mu_{Cl^-} = \mu_{Cl^-}^{\circ} + R \cdot T \cdot \ln x_{Cl^-} + R \cdot T \cdot \ln f_{Cl^-}, \quad (\text{П6})$$

$$\mu_{K^+} + \mu_{Cl^-} = \mu_{K^+}^{\circ} + \mu_{Cl^-}^{\circ} + R \cdot T \cdot \ln x_{K^+} \cdot x_{Cl^-} + R \cdot T \cdot \ln f_{K^+} \cdot f_{Cl^-}. \quad (\text{П7})$$

Эта сумма соответствует работе, которая освобождается, если мысленно перенести из бесконечности в раствор два моля ионов (один моль K^+ и один моль Cl^-). Если относят химический потенциал одного вещества к одному молю переносимых ионов, то говорят о среднем химическом потенциале и поэтому о средних коэффициентах активности f_{\pm} и уравнение (П7) можно разделить на два:

$$\frac{\mu_{K^+} + \mu_{Cl^-}}{2} = \frac{\mu_{K^+}^{\circ} + \mu_{Cl^-}^{\circ}}{2} + \frac{R \cdot T \cdot \ln x_{K^+} \cdot x_{Cl^-}}{2} + \frac{R \cdot T \cdot \ln f_{K^+} \cdot f_{Cl^-}}{2}, \quad (\text{П8})$$

где

$$\frac{\mu_{K^+} + \mu_{Cl^-}}{2} = \mu_{\pm}, \quad (\text{П9})$$

$$\frac{\mu_{K^+}^{\circ} + \mu_{Cl^-}^{\circ}}{2} = \mu_{\pm}^{\circ}, \quad (\text{П10})$$

$$\frac{R \cdot T \cdot \ln x_{K^+} \cdot x_{Cl^-}}{2} = R \cdot T \cdot \ln (x_{K^+} \cdot x_{Cl^-})^{1/2}, \quad (\text{П11})$$

$$\frac{R \cdot T \cdot \ln f_{K^+} \cdot f_{Cl^-}}{2} = R \cdot T \cdot \ln (f_{K^+} \cdot f_{Cl^-})^{1/2}, \quad (\text{П12})$$

$$(x_{K^+} \cdot x_{Cl^-})^{1/2} = x_{\pm}, \quad (\text{П13})$$

$$(f_{K^+} \cdot f_{Cl^-})^{1/2} = f_{\pm}. \quad (\text{П14})$$

Наконец, получают выражение, доступное экспериментальной проверке:

$$\mu_{\pm} = \mu_{\pm}^{\circ} + R \cdot T \cdot \ln x_{\pm} + R \cdot T \cdot \ln f_{\pm}. \quad (\text{П15})$$

Для электролита, который в общем случае диссоциирует на ν^+ катионов и ν^- анионов, следует, что

$$f_{\pm} = (f_{+}^{\nu^+} \cdot f_{-}^{\nu^-})^{1/\nu}, \quad (\text{П16})$$

$$\nu = \nu_+ + \nu_-, \quad (\text{П17})$$

или, логарифмируя, получим

$$\ln f_{\pm} = \frac{1}{\nu} (\nu_+ \cdot \ln f_+ + \nu_- \cdot \ln f_-). \quad (\text{П18})$$

Подставляя последнее уравнение в теоретически выведенное соотношение (П3), получим

$$\ln f_{\pm} = -\frac{1}{\nu} \left[\frac{N_A \cdot e_0^2 \cdot \kappa}{2\epsilon \cdot R \cdot T} (\nu_+ \cdot z_+^2 + \nu_- \cdot z_-^2) \right]. \quad (\text{П19})$$

Из этого уравнения при преобразовании и пересчете на единицу концентрации (моль \cdot л $^{-1}$) и с учетом константы Дебая – Хюккеля для сильно разбавленного электролита ($<0,01$ моль \cdot л $^{-1}$) следует, что

$$\lg f_{\pm} = -A (z_+ \cdot z_-) \cdot I^{1/2}, \quad (\text{П20})$$

где A – постоянная, зависящая от типа растворителя и температуры (например, для воды при 25°C $A = 0,512$); z_+ – заряд катиона; z_- – заряд аниона; I – общая ионная сила раствора, которая определяется как

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i \cdot z_i^2,$$

где c_i – концентрация i -ых ионов в моль \cdot л $^{-1}$.

Пример. Для 0,1 М раствора KCl получают для I значение

$$I = \frac{1}{2}(0,1 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 1^2) = 0,1. \quad (\text{П21})$$

Для 0,1 М раствора CaCl₂ получают значение для I

$$I = \frac{1}{2}(0,1 \cdot 2^2 + 0,1 \cdot 1^2) = 0,25. \quad (\text{П22})$$

Характерно, что в уравнении (П20) коэффициент активности не зависит от вида ионов, а зависит только от типа электролита (заряд катионов и анионов, концентрация).

Экспериментально для растворов с концентрацией электролитов более 0,01 М наблюдаются отклонения, которые имеют индивидуальный характер. При выводе уравнения (П3) пренебрегли индивидуальностью, т.е. эффективной величиной сольватированных ионов, которая для каждого вида ионов имеет определенную величину. С введением величины a (расстояние, на которое может сближаться ионная пара) получаем

$$\lg f_{\pm} \sim - \frac{A \cdot z_i^2 \cdot I^{1/2}}{1 + B \cdot a \cdot I^{1/2}}, \quad (\text{П23})$$

где A , B — постоянные, зависящие от растворителя и от температуры, например, для воды при 25°C $A = 0,512$ и $B = 0,329 \cdot 10^8$.

Отсюда видно, что для пересчета концентрации в единицы активности кроме общей ионной силы необходимо знать эффективное расстояние сближения. Так как эта величина может быть определена только с известной точностью, то точнее рассчитать активность нельзя. Это не должно означать, что активность с ионселективными электродами определяется неточно; напротив, если калибруют электроды по очень разбавленным растворам ($< 10^{-4}$ моль · л⁻¹), то не учитывают коэффициента активности, и в данном случае, в пределах точности измерения, он может быть принят за единицу. Если необходимо пересчитать активности, большие по величине, то сталкиваются с названной выше проблемой. В этом случае лучше использовать другой метод измерения, при котором непосредственно получают концентрацию.

На диаграмме П1 показана зависимость средних коэффициентов активности от ионной силы. Теория межйонного взаимодействия, данная в предыдущей главе, дает хорошее соответствие теоретически рассчитанных средних коэффициентов активности с экспериментально полученными при ионной силе меньше 1 М. Однако эта теория не дает объяснения, почему при большей ионной силе снова происходит резкое увеличение средних коэффициентов активности. Чисто

качественно увеличение эффективной концентрации, а следовательно, и активности можно объяснить тем, что с увеличением концентрации электролита концентрация свободных молекул растворителя все больше

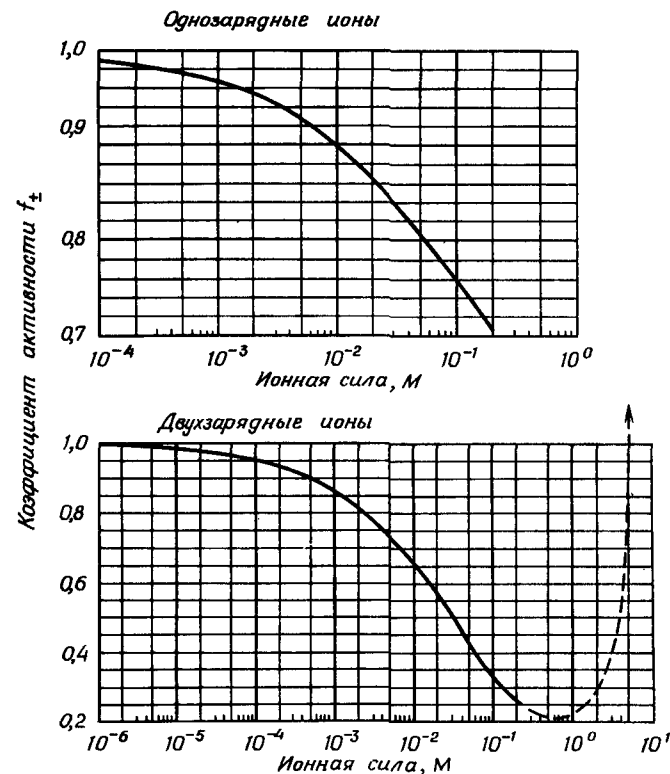


Диаграмма П1.

уменьшается. Молекулы воды, связанные с ионами в виде гидратной оболочки, нельзя больше рассматривать как свободные молекулы растворителя [447]. Поэтому увеличение концентрации электролитов приводит к уменьшению эффективного количества растворителя, т.е. к концентрированию раствора, что связано с повышением средних коэффициентов активности. Математически это можно учесть в уравнении (П23), введя поправочный член $-0,2 \cdot I$ (вода, 25°C).

П.2. Температурная зависимость наиболее часто применяемых электродов сравнения

Стандартный потенциал — $(\varepsilon^\circ + \varepsilon_j)$, В.

Таблица П2

T, °C	Ag/AgCl [54]		Таламидный [62]	Каломельный [54]	
	3,5 М КСl	насыщенный раствор КСl	насыщенный раствор КСl	3,5 М КСl	насыщенный раствор КСl
5			-0,5645		
10	0,2152	0,2138	-0,5684	0,2556	0,2542
15	0,2117	0,2089	-0,5720	0,2538	0,2510
20	0,2082	0,2040	-0,5755	0,2520	0,2478
25	0,2046	0,1989	-0,5794	0,2501	0,2444
30	0,2009	0,1939	-0,5837	0,2481	0,2411
35	0,1971	0,1887	-0,5878	0,2460	0,2376
40	0,1933	0,1835	-0,5915	0,2439	0,2341
50			-0,6000		
60			-0,6084		
70			-0,6164		
80			-0,6242		
90			-0,6311		

Корректировка нормального водородного электрода:

$$E = \frac{2,3026 R \cdot T}{2F} \lg \frac{760}{p_{H_2}}$$

$$p_{H_2} = b - p_{H_2O} + \frac{h}{34}$$

где b — барометрическое давление [атм]; p_{H_2O} — парциальное давление паров воды при температуре измерения [атм]; h — средняя глубина погружения H_2 -отводящих трубок (при аутогенном получении H_2 : глубина погружения электрода) [мм].

Числовые значения постоянной Нернста $\left(\frac{R \cdot T}{F}\right)$ для разных температур:

Таблица П2.1

T, °C	$K_t = \frac{mB}{pa}$	T, °C	$K_t = \frac{mB}{pa}$
0	54,20	50	64,12
5	55,19	55	65,11
10	56,18	60	66,10
15	57,17	65	67,09
20	58,17	70	68,09
25	59,16	80	70,07
30	60,15	90	72,05
35	61,14	100	74,04
40	62,13	135	81,00
45	63,13		

П.3. Расчет по методу анализа, описанному в разд. 5.4.1

Измерение изменения э.д.с. при добавках стандартного раствора к раствору пробы (по данным фирмы „Orion“)

При составлении таблицы исходили из того, что к 100 мл раствора пробы добавляют 10 мл в 10 раз более концентрированного стандартного раствора; температура раствора 25°C. При расчете принимают теоретическое значение электродной функции. Для катионов значения ΔE имеют обратные знаки. Для двухзарядных ионов значение ΔE удваивается. Концентрацию определяемых ионов в растворе пробы получают умножением соответствующей концентрации стандартного раствора на множитель f , соответствующий значению ΔE .

Таблица П3

ΔE , мВ	f	ΔE , мВ	f	ΔE , мВ	f	ΔE , мВ	f
		-3,0	0,423	-8,5	0,188	-18,0	0,0822
+2,4	52,6	-3,1	0,415	-8,6	0,186	-18,2	0,0811
+2,3	17,2	-3,2	0,407	-8,7	0,184	-18,4	0,0799
+2,2	10,3	-3,3	0,399	-8,8	0,182	-18,6	0,0788
+2,1	7,32	-3,4	0,391	-8,9	0,180	-18,8	0,0777
+2,0	5,68	-3,5	0,384	-9,0	0,178	-19,0	0,0767
+1,9	4,63	-3,6	0,377	-9,1	0,176	-19,2	0,0756
+1,8	3,91	-3,7	0,370	-9,2	0,174	-19,4	0,0746
+1,7	3,38	-3,8	0,363	-9,3	0,173	-19,6	0,0736
+1,6	2,98	-3,9	0,357	-9,4	0,171	-19,8	0,0726

ΔE , мВ	f	ΔE , мВ	f	ΔE , мВ	f	ΔE , мВ	f
+1,5	2,66	-4,0	0,351	-9,5	0,169	-20,0	0,0716
+1,4	2,40	-4,1	0,345	-9,6	0,167	-20,2	0,0707
+1,3	2,19	-4,2	0,339	-9,7	0,165	-20,4	0,0698
+1,2	2,01	-4,3	0,333	-9,8	0,164	-20,6	0,0689
+1,1	1,86	-4,4	0,327	-9,9	0,162	-20,8	0,0680
+1,0	1,72	-4,5	0,322	-10,0	0,160	-21,0	0,0671
+0,9	1,61	-4,6	0,319	-10,2	0,157	-21,2	0,0662
+0,8	1,51	-4,7	0,312	-10,4	0,154	-21,4	0,0654
+0,7	1,42	-4,8	0,307	-10,6	0,151	-21,6	0,0645
-0,6	1,34	-4,9	0,302	-10,8	0,148	-21,8	0,0637
+0,5	1,27	-5,0	0,297	-11,0	0,145	-22,0	0,0629
+0,4	1,21	-5,1	0,293	-11,2	0,143	-22,2	0,0621
+0,3	1,15	-5,2	0,288	-11,4	0,140	-22,4	0,0613
+0,2	1,09	-5,3	0,284	-11,6	0,137	-22,6	0,0606
+0,1	1,05	-5,4	0,280	-11,8	0,135	-22,8	0,0598
0,0	1,00	-5,5	0,276	-12,0	0,133	-23,0	0,0591
-0,1	0,959	-5,6	0,272	-12,2	0,130	-23,2	0,0584
-0,2	0,921	-5,7	0,268	-12,4	0,128	-23,4	0,0576
-0,3	0,886	-5,8	0,264	-12,6	0,126	-23,6	0,0569
-0,4	0,853	-5,9	0,260	-12,8	0,123	-23,8	0,0563
-0,5	0,822	-6,0	0,257	-13,0	0,121	-24,0	0,0556
-0,6	0,794	-6,1	0,253	-13,2	0,119	-24,2	0,0549
-0,7	0,767	-6,2	0,250	-13,4	0,117	-24,4	0,0543
-0,8	0,742	-6,3	0,247	-13,6	0,115	-24,6	0,0536
-0,9	0,718	-6,4	0,243	-13,8	0,113	-24,8	0,0530
-1,0	0,696	-6,5	0,240	-14,0	0,112	-25,0	0,0523
-1,1	0,675	-6,6	0,237	-14,2	0,110	-25,2	0,0517
-1,2	0,655	-6,7	0,234	-14,4	0,108	-25,4	0,0511
-1,3	0,637	-6,8	0,231	-14,6	0,106	-25,6	0,0505
-1,4	0,619	-6,9	0,228	-14,8	0,105	-25,8	0,0499
-1,5	0,602	-7,0	0,225	-15,0	0,103	-26,0	0,0494
-1,6	0,586	-7,1	0,222	-15,2	0,1013	-26,2	0,0488
-1,7	0,571	-7,2	0,219	-15,4	0,0997	-26,4	0,0482
-1,8	0,556	-7,3	0,217	-15,6	0,0982	-26,6	0,0477
-1,9	0,542	-7,4	0,214	-15,8	0,0967	-26,8	0,0471
-2,0	0,529	-7,5	0,212	-16,0	0,0952	-27,0	0,0466
-2,1	0,516	-7,6	0,209	-16,2	0,0938	-27,2	0,0461
-2,2	0,504	-7,7	0,207	-16,4	0,0924	-27,4	0,0456
-2,3	0,493	-7,8	0,204	-16,6	0,0910	-27,6	0,0450
-2,4	0,482	-7,9	0,202	-16,8	0,0897	-27,8	0,0445
-2,5	0,471	-8,0	0,199	-17,0	0,0884	-28,0	0,0440
-2,6	0,461	-8,1	0,197	-17,2	0,0871	-28,2	0,0435
-2,7	0,451	-8,2	0,195	-17,4	0,0858	-28,4	0,0431
-2,8	0,441	-8,3	0,193	-17,6	0,0846	-28,6	0,0426
-2,9	0,432	-8,4	0,190	-17,8	0,0834	-28,8	0,0421

П.4. Расчет по методу анализа, описанному в разд. 5.4.2

Измерение изменения э.д.с. при добавлении раствора пробы к стандартному раствору (по данным фирмы „Orion“)

При составлении таблицы исходили из того, что работу проводят при 25°C и что крутизна электродной функции цепи совпадает с теоретическим значением, рассчитанным по уравнению Нернста. Концентрацию определяемых ионов в пробе раствора получают умножением множителя f , соответствующего значения ΔE , на выражение

$$\left(\frac{V_s \cdot C_s}{V_p} \right), \text{ где } V_s - \text{исходный объем стандартного раствора; } C_s -$$

концентрация стандартного раствора и V_p — объем добавленного раствора пробы.

Таблица П4

ΔE , мВ		Метод добавок f	Метод вычитаний f	ΔE , мВ		Метод добавок f	Метод вычитаний f
однозарядные ионы	двухзарядные ионы			однозарядные ионы	двухзарядные ионы		
1,0	0,5	0,040	0,038	21,0	10,5	1,26	0,56
1,2	0,6	0,048	0,046	22,0	11,0	1,35	0,58
1,4	0,7	0,056	0,053	23,0	11,5	1,45	0,59
1,6	0,8	0,064	0,060	24,0	12,0	1,55	0,61
1,8	0,9	0,073	0,068	25,0	12,5	1,65	0,62
2,0	1,0	0,081	0,075	26,0	13,0	1,75	0,64
3,0	1,5	0,12	0,11	27,0	13,5	1,86	0,65
4,0	2,0	0,17	0,14	28,0	14,0	1,97	0,66
5,0	2,5	0,21	0,18	29,0	14,5	2,09	0,68
6,0	3,0	0,26	0,21	30,0	15,0	2,21	0,69
7,0	3,5	0,31	0,24	31,0	15,5	2,34	0,70
8,0	4,0	0,36	0,27	32,0	16,0	2,47	0,71
9,0	4,5	0,42	0,30	33,0	16,5	2,61	0,72
10,0	5,0	0,48	0,32	34,0	17,0	2,76	0,73
11,0	5,5	0,53	0,35	35,0	17,5	2,90	0,74
12,0	6,0	0,60	0,37	36,0	18,0	3,06	0,75
13,0	6,5	0,66	0,40	37,0	18,5	3,22	0,76
14,0	7,0	0,72	0,42	38,0	19,0	3,39	0,77
15,0	7,5	0,79	0,44	39,0	19,5	3,56	0,78
16,0	8,0	0,86	0,46				
17,0	8,5	0,94	0,48				
18,0	9,0	1,01	0,50				
19,0	9,5	1,09	0,52				
20,0	10,0	1,18	0,54				

П.5. Расчет по методу анализа, описанному в разд. 5.5.1

Метод двойных стандартных добавок (по данным фирмы „Orion“)

Обозначение величин см. в разд. 5.5.1.

Таблица П5

R	$C_N/\Delta C$	R	$C_N/\Delta C$	R	$C_N/\Delta C$	R	$C_N/\Delta C$
1,270	0,100	1,495	0,600	1,620	1,213	1,720	2,126
1,280	0,113	1,500	0,618	1,625	1,245	1,725	2,190
1,290	0,126	1,505	0,637	1,630	1,280	1,730	2,256
1,300	0,140	1,510	0,655	1,635	1,315	1,735	2,326
1,310	0,154	1,515	0,675	1,640	1,353	1,740	2,397
1,320	0,170	1,520	0,694	1,645	1,391	1,745	2,470
1,330	0,186	1,525	0,714	1,650	1,430	1,750	2,549
1,340	0,203	1,530	0,735	1,655	1,469	1,755	2,629
1,350	0,221	1,535	0,756	1,660	1,510	1,760	2,711
1,360	0,240	1,540	0,778	1,665	1,554	1,765	2,801
1,370	0,260	1,545	0,801	1,670	1,598	1,770	2,892
1,380	0,280	1,550	0,823	1,675	1,643	1,775	2,985
1,390	0,302	1,555	0,847	1,680	1,691	1,780	3,088
1,400	0,325	1,560	0,870	1,685	1,738	1,785	3,193
1,410	0,349	1,565	0,896	1,690	1,787	1,790	3,301
1,420	0,373	1,570	0,920	1,695	1,840	1,795	3,416
1,430	0,399	1,575	0,946	1,700	1,894	1,800	3,536
1,440	0,427	1,580	0,973	1,705	1,948	1,805	3,664
1,450	0,455	1,585	1,000	1,710	2,006	1,810	3,797
1,460	0,485	1,590	1,029	1,715	2,066	1,815	3,939
1,470	0,516	1,595	1,056				
1,475	0,532	1,600	1,086				
1,480	0,548	1,605	1,116				
1,485	0,565	1,610	1,147				
1,490	0,582	1,615	1,179				

П.6. Расчет по методу анализа, описанному в разд. 5.5.2

Метод стандартных добавок с последующим разбавлением (по данным фирмы „Orion“)

Предполагается, что раствор разбавляют в отношении 1:1. Обозначение величин см. в разд. 5.5.2.

Таблица П6

R	$C_N/\Delta C$	R	$C_N/\Delta C$	R	$C_N/\Delta C$	R	$C_N/\Delta C$
0,20	6,727	0,80	1,349	1,30	0,684	1,80	0,403
0,22	6,072	0,82	1,307	1,32	0,668	1,82	0,395
0,24	5,526	0,84	1,266	1,34	0,653	1,84	0,388
0,26	5,066	0,86	1,227	1,36	0,638	1,86	0,380
0,28	4,670	0,88	1,190	1,38	0,624	1,88	0,373
0,30	4,327	0,90	1,155	1,40	0,610	1,90	0,366
0,32	4,026	0,92	1,121	1,42	0,597	1,92	0,359
0,34	3,763	0,94	1,089	1,44	0,584	1,94	0,353
0,36	3,528	0,96	1,058	1,46	0,571	1,96	0,346
0,38	3,319	0,98	1,028	1,48	0,559	1,98	0,340
0,40	3,130	1,00	1,000	1,50	0,547	2,00	0,333
0,42	2,959	1,02	0,973	1,52	0,535	2,02	0,327
0,44	2,805	1,04	0,947	1,54	0,524	2,04	0,321
0,46	2,663	1,06	0,922	1,56	0,513	2,06	0,316
0,48	2,533	1,08	0,898	1,58	0,503	2,08	0,310
0,50	2,415	1,10	0,875	1,60	0,492	2,10	0,304
0,52	2,305	1,12	0,852	1,62	0,482	2,12	0,299
0,54	2,203	1,14	0,831	1,64	0,473	2,14	0,294
0,56	2,109	1,16	0,810	1,66	0,463	2,16	0,288
0,58	2,021	1,18	0,790	1,68	0,454	2,18	0,283
0,60	1,939	1,20	0,771	1,70	0,445	2,20	0,278
0,62	1,863	1,22	0,752	1,72	0,436	2,22	0,273
0,64	1,791	1,24	0,734	1,74	0,427	2,24	0,269
0,66	1,724	1,26	0,717	1,76	0,419	2,26	0,264
0,68	1,661	1,28	0,700	1,78	0,411	2,28	0,259
0,70	1,602						
0,72	1,545						
0,74	1,492						
0,76	1,442						
0,78	1,394						

П.7. Метод стандартных добавок с последующим разбавлением 1:1

(по данным фирмы „Metrohm“)

Инкрементный фактор в зависимости от крутизны электродной функции при 25°C (однозарядные ионы)

Таблица П7

$\Delta E_{ад. мВ}$	Теоретический наклон, %										
	100	99	98	97	96	95	94	93	92	91	90
	$\Delta E_V, мВ$										
	17,8	17,6	17,5	17,3	17,1	16,9	16,7	16,6	16,4	16,2	16,0
10	2,10	2,08	2,05	2,03	2,00	1,97	1,95	1,92	1,90	1,87	1,85
11	1,87	1,85	1,83	1,80	1,78	1,70	1,73	1,71	1,69	1,66	1,64
12	1,68	1,66	1,64	1,62	1,60	1,57	1,55	1,53	1,51	1,49	1,47
13	1,52	1,50	1,48	1,46	1,44	1,42	1,40	1,38	1,36	1,34	1,33
14	1,38	1,36	1,34	1,33	1,31	1,29	1,27	1,26	1,24	1,22	1,20
15	1,26	1,24	1,23	1,21	1,19	1,18	1,16	1,14	1,13	1,11	1,10
16	1,16	1,14	1,13	1,11	1,10	1,08	1,06	1,05	1,03	1,02	1,00
17	1,07	1,05	1,04	1,02	1,01	0,99	0,98	0,96	0,95	0,94	0,92
18	0,99	0,97	0,96	0,94	0,93	0,92	0,90	0,89	0,88	0,86	0,85
19	0,91	0,90	0,89	0,87	0,86	0,85	0,84	0,82	0,81	0,80	0,78
20	0,85	0,84	0,82	0,81	0,80	0,79	0,78	0,76	0,75	0,74	0,73
21	0,79	0,78	0,77	0,76	0,74	0,73	0,72	0,71	0,70	0,69	0,68
22	0,74	0,73	0,72	0,71	0,69	0,68	0,67	0,66	0,65	0,64	0,63
23	0,69	0,68	0,67	0,66	0,65	0,64	0,63	0,62	0,61	0,60	0,59
24	0,65	0,64	0,63	0,62	0,61	0,60	0,59	0,58	0,57	0,56	0,55
25	0,61	0,60	0,59	0,58	0,57	0,56	0,55	0,54	0,53	0,52	0,51
26	0,57	0,56	0,55	0,54	0,53	0,53	0,52	0,51	0,50	0,49	0,48
27	0,54	0,53	0,52	0,51	0,50	0,49	0,49	0,48	0,47	0,46	0,45
28	0,51	0,50	0,49	0,48	0,47	0,47	0,46	0,45	0,44	0,43	0,42
29	0,48	0,47	0,46	0,45	0,45	0,44	0,43	0,42	0,41	0,41	0,40
30	0,45	0,44	0,44	0,43	0,42	0,41	0,41	0,40	0,39	0,38	0,38
31	0,43	0,42	0,41	0,40	0,40	0,39	0,38	0,38	0,37	0,36	0,35
32	0,40	0,40	0,39	0,38	0,38	0,37	0,36	0,36	0,35	0,34	0,33
33	0,38	0,38	0,37	0,36	0,36	0,35	0,34	0,34	0,33	0,32	0,32
34	0,36	0,36	0,35	0,34	0,34	0,33	0,32	0,32	0,31	0,30	0,30
35	0,34	0,34	0,33	0,33	0,32	0,31	0,31	0,30	0,29	0,29	0,28
36	0,33	0,32	0,31	0,31	0,30	0,30	0,29	0,28	0,28	0,27	0,27
37	0,31	0,30	0,30	0,29	0,29	0,28	0,28	0,27	0,26	0,26	0,25
38	0,30	0,29	0,28	0,28	0,27	0,27	0,26	0,26	0,25	0,25	0,24

Продолжение табл. П7

$\Delta E_{ад. мВ}$	Теоретический наклон, %										
	100	99	98	97	96	95	94	93	92	91	90
	$\Delta E_V, мВ$										
	17,8	17,6	17,5	17,3	17,1	16,9	16,7	16,6	16,4	16,2	16,0
39	0,28	0,28	0,27	0,26	0,26	0,25	0,25	0,24	0,24	0,23	0,23
40	0,27	0,26	0,26	0,25	0,25	0,24	0,24	0,23	0,23	0,22	0,22
41	0,25	0,25	0,24	0,24	0,23	0,23	0,22	0,22	0,21	0,21	0,20
42	0,24	0,24	0,23	0,23	0,22	0,22	0,21	0,21	0,20	0,20	0,19
43	0,23	0,23	0,22	0,22	0,21	0,21	0,20	0,20	0,19	0,19	0,18
44	0,22	0,22	0,21	0,21	0,20	0,20	0,19	0,19	0,18	0,18	0,18
45	0,21	0,21	0,20	0,20	0,19	0,19	0,18	0,18	0,18	0,17	0,17
46	0,20	0,20	0,19	0,19	0,18	0,18	0,17	0,17	0,17	0,16	0,16
47	0,19	0,19	0,18	0,18	0,17	0,17	0,17	0,16	0,16	0,15	0,15
48	0,18	0,18	0,17	0,17	0,17	0,16	0,16	0,15	0,15	0,15	0,14
49	0,17	0,17	0,17	0,16	0,16	0,16	0,15	0,15	0,14	0,14	0,14
50	0,17	0,16	0,16	0,16	0,15	0,15	0,14	0,14	0,14	0,13	0,13

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gerischer H., Z. physik. Chem., N.F. **26**, 325 (1960); **27**, 48 (1961).
2. Dewald J. F., Semiconductor electrodes. In: Semiconductors, ed. N.B. Hannay. New York: Reinhold Publishing Corp. 1964.
3. Gerischer H., Cammann K., Ber. Bunsen Ges., **76**, 385 (1972).
4. Cammann K., Rechnitz G. A., Anal. Chem., **48**, 856 (1976).
5. Dole M., The glass electrode. methods, applications and theory. New York: J. Wiley & Sons, 1941.
6. Kratz L., Die Glaselektrode und ihre Anwendungen. Frankfurt/Main: D. Steinkopff 1950.
7. Eisenman G., Glass electrodes for hydrogen and other cations, principles and practice. New York: M. Dekker, 1967.
8. Cremer M., Z. Biol., **47**, 562 (1906).
9. Horovitz K., Z. Physik, **15**, 369 (1923).
10. Horovitz K. Z. Physik. Chem., **115**, 424 (1925).
11. Никольский Б. П., ЖФХ, **10**, 495 (1937).
12. Никольский Б. П., Толмачева Т. А., ЖФХ, **10**, 513 (1937).
13. Schiller H., Ann. Physik (4), **75**, 105 (1924).
14. Lengyel B., Blum E., Faraday Soc., **30**, 461 (1934).
15. Sokolof S. J., Passynsky A. H., Z. physik. Chem., A. **160**, 366 (1932).
16. Eisenman G., Rudin D. O., Casby, J. U., Science, **126**, 831 (1957).
17. Швабе К., Основы техники измерения pH Пер. с нем.—М.: ИЛ, 1962.
18. Schwabe K., Suschke H. D., Angew. Chem., **76**, 39 (1964).
19. Eisenman G., Biophys J., **2**, part 2, 259 (1962).
20. Lengyel B., Csákvári B., Chem. Ztg., **93**, 763 (1969).
21. Eisenman G. The ion-exchange characteristics of the hydrated surface of Na⁺ selective glass electrodes. In: glass microelectrodes, eds. M. Lavallée, O.F. Schanne u. N. C. Hébert. New York: J. Wiley 1969.
22. Никольский Б. П., Шульц М. М., Пешехонова Н. В., ЖФХ, **32**, 19 (1958).
23. Baucke F. G. K., Non-Crystalline Solids, **14**, 13 (1974).
24. Hubbard D., Black S., Holley S., Rynders G., J. Res. nat. Bur. Stand., **46**, 168 (1961).
25. Tendeloo H. J. C., Voorspuij A. J. Z., Rec. Trav. chim. Pays-Bas, **61**, 531 (1942).
26. Shermer H. F., Rynders G. F., Cleek G. W., Hubbard D., J. Res. NBS, **52**, 251 (1954).
27. Garrels R. M., Sato M., Thompson M. E., Truesdell A. H., Science **135**, 1045 (1962).
28. Truesdell A. H., Pommer A. M., Science, **142**, 1292 (1963).
29. Truesdell A. H., Christ C. L. In: Glass electrodes for hydrogen and other cations. New York: M. Dekker 1967.
30. Wagner C., Traud W., Z. Elektrochem, **44**, 391 (1938).
31. Kimball G., Glassner A., J. Chem. Phys., **8**, 815 (1940).
32. Bockris J. O'M., Modern Aspects of Electrochemistry, eds: Bockris, Conway, Vol. 1. London: Butterworth, 1954.
33. Gerischer H., Persönl. Mitteilung.
34. Wikbey A., J. Electroanal. Chem., **38**, 429 (1972).
35. Cammann K. Dissertation, Universität München, 1975.
36. Эйзенман Дж., Теория мембранных электродных потенциалов. В кн.: Ионоселективные электроды. Под ред. Р. Дарста. Пер. с англ.—М.: Мир, 1972.
37. Koryta J., Ion-selective electrodes. Cambridge University Press. Cambridge 1975.
38. Friedman S. M. In: The glass electrode, eds. G. Eisenman, R. Bates, G. Mattock and S. M. Friedman. New York: Interscience 1966.
39. Rechnitz G. A., Kugler G. C., Anal. Chem., **39**, 1682 (1967).
40. Рехниц Г. А. Применение ионоселективных электродов в аналитической химии. В кн.: Ионселективные электроды. Под ред. Р. Дарста. Пер. с англ.—М.: Мир, 1972.
41. Pungor E., Tóth K., Havas J., Acta chim. Acad. Sci. Hung., **48**, 17 (1966).
42. Buchanan E. B., Seago J. L., Anal. Chem., **40**, 517 (1968).
43. Stefanac R., Simon W., Mikrochem. J., **12**, 125 (1967).
44. Pedersen C. J., J. Am. Chem. Soc., **89**, 7017 (1967).
45. Bush M. A., Truter M. R., J. Chem. Soc., Perkin II, 345 (1972).
46. Nikolsky B. P., Schulz M. M., Belijustinin A. A., In: Glass electrodes for hydrogen and other cations, ed. G. Eisenman. New York: M. Dekker 1967.
47. Moore E. W.: Ann. N. Y. Acad. Sci., **148** (1), 93 (1968).
48. Huston R., Butler J. N., Anal. Chem., **41**, 200 (1969).
49. Latimer W. M.: Oxidation potentials. New York: Prentice-Hall Inc. 1953.
50. Feltham A. M., Spiro M., J. Electroanal. Chem., **35**, 181 (1972).
51. Popoff S., Kunz A. H., Snow R. D., J. Phys. Chem., **32**, 1056 (1928).
52. Hills G. J., Ives D. J. G., J. Chem. Soc., 305 (1951).
53. Giner J., J. electrochem. Soc., **111**, 376 (1964).
54. Ives D. J. G., Janz G. J., Reference electrodes, New York: Academic Press, 1961.
55. Бейтс Р., Определение pH, теория и практика. Пер. с англ.—Л.: Химия, 1972.
56. Henderson P., Z. physik. Chem., **63**, 325 (1908).
57. Planck M., Ann. Phys. Chem., N. F., **40**, 561 (1890).
58. MacInnes D. A., Yeh Y. L., J. Am. Chem. Soc., **43**, 2563 (1921).
59. Батлер Дж. Термодинамические исследования. В кн.: Ионоселективные электроды. Под ред. Р. Дарста. Пер. с англ.—М.: Мир, 1972.
60. Covington A. K.: Reference electrodes. New York: Academic Press 1961.
61. Milazzo G.: Elektrochemie. Wien: Springer 1952.
62. Harned H. S., Owen B. B., Physical chemistry of electrolytic solutions. New York: Reinhold 1950.
63. Baucke F. G. K., J. Electroanal. Chem., **33**, 135 (1971).
64. Buzza E. E., Leonard J. E., Watanabe H., Carlsen E. N., J. Assoc. Advancement of Medical Instr., **4**, 136 (1970).
65. Alner D. J., Greczek J. J., Smeeth A. G. J., J. Chem. Soc., **1205** (1967).
66. Empfehlung einiger Hersteller von ionenselektiven Elektroden.
67. Kostyuk P. G., Sorokina Z. A., Kholodova Y. D. In: Glass microelectrodes [253].
68. Бейтс Р., Алфенаар М. Стандарты активности для ионоселективных элект-

- родов. В кн.: Ионоселективные электроды. Под ред. Р. Дарста. Пер. с англ. — М.: Мир, 1972.
69. Ashby J. H., Crook E. M., Datta S. P., J. Biochem., **56**, 190 (1954).
 70. Petersen O., Chemie-Ing.-Techn., **40**, 76 (1968).
 71. Harned H. S., Ehlers R. W., J. Chem. Soc., **55**, 2179 (1933).
 72. Bates R. G., Bower V. E., J. Res. NBS, **53**, 283 (1954).
 73. Manov G. G., DeLollis N. J., Acree S. F., J. Res. NBS, **45**, 115 (1945).
 74. Fricke H. K. In: Beiträge zur angewandten Glasforschung. Hrsg. E. Schott. Stuttgart: Wissenschaftl. Verlags GmbH, 1960.
 75. Jenaer Glaswerke Schott & Gen., Mainz (Patent).
 76. Белюстин А. А., Лев А. А. Химия в естественных науках. — Изд. ЛГУ.: 1965.
 77. Corning: Manual Na-Elektrode.
 78. Geyer R., Erxleben W., Syring W., Z. analyt. Chem., **204**, 325 (1964).
 79. Rechnitz G. A., Zamochnick S. B., Talanta, **11**, 979 (1964).
 80. Smith M. J., Manahan S. E., Anal. Chem., **45**, 636 (1973).
 81. Gomori G., Proc. Soc. exp. Biol. (N. Y.), **62**, 33 (1946).
 82. Friedman S. M., Bowers F. K., Analyt. Biochem., **5**, 471 (1963).
 83. Leonard J. E., Sibbald P. G., Vortrag 1964.
 84. Harzdorf C., Z. Analyt. Chem., **270**, 23 (1974).
 85. Koltzoff J. M., Sanders H. L., J. Am. Chem. Soc., **59**, 416 (1937).
 86. Radiometer: Mitteilung 984—607 T.
 87. Adametová H., Vadura R., Electroanal. Chem. and Interfac. Electrochemistry, **55**, 53 (1974).
 88. von Osch G. W. S., Griepink B., Z. analyt. Chem., **273**, 271 (1975).
 89. Jaenicke W.: Z. Electrochem., **55**, 648 (1951).
 90. Orion: Newsletter 9 u. 10 (1970).
 91. Mohan M. S., Rechnitz G. A., Anal. Chem., **45**, 1323 (1973).
 92. Lechner J. F., Sekerka I., Electroanal. Chem. and Interfac. Electrochemistry **57**, 317 (1974).
 93. Srinivasan K., Rechnitz G. A., Anal. Chem., **40**, 509 (1968).
 94. Buffle J., Parthasarathy N., Haerdi W., Anal. Chim. Acta, **68**, 253 (1974).
 95. Vesely J., Stulik K., Anal. Chim. Acta, **73**, 157 (1974).
 96. Mertens J., van den Winkel P., Massart D. L., Anal. Chem., **48**, 272 (1976).
 97. Durst R. A., Taylor J. K., Anal. Chem., **39**, 1483 (1967).
 98. Oehme F., NT-Automation u. Industrielle Elektronik, **1**, 1 (1974).
 99. Berndt A. F., Stearns R. I., Anal. Chim. Acta, **74**, 446 (1975).
 100. Orion: Manual Fluoridelektrode (1971).
 101. Haber F., Ann. Physik (4) **26**, 927 (1908).
 102. Marshall C. E., J. Phys. Chem., **43**, 1155 (1939).
 103. Tendeloo H. J. C., Krips A., Rec. Trav. Chim., **76**, 703 (1957).
 104. Pungor E., Tóth K., Acta chim. Acad. Sci. Hung., **41**, 239 (1964).
 105. Pungor E., Havas J., Tóth K., Z. Chem., **5**, 9 (1965).
 106. Pungor E., Havas J., Tóth K., Inst. Control System, **38**, 105 (1965).
 107. Pungor E., Havas J., Tóth K., Mikrochim. Acta, 689 (1966).
 108. Pungor E., Analyt. Chem., **39**, 28 A (1967).
 109. Pungor E., Schmidt E., Tóth K., Proc. IMEKO Symposium on Electrochemical Sensors, Vespem, Ungarn, S. 121 (1968).
 110. Mascini M., Liberti H., Anal. Chim. Acta, **60**, 405 (1972).
 111. Geyer R., Syring W., Z. Chem., **6**, 92 (1966).
 112. Macdonald G. M. A., Tóth, K., Anal. Chim. Acta, **41**, 99 (1968).

113. Shatkay A., Analyt. Chem., **39**, 39, 1056 (1967).
114. Tendeloo H. J. C., van der Voort F. H., Rec. Trav. Chim., **79**, 639 (1960).
115. Hirsch-Ayalon P., Polymer Sci., **23**, 697 (1957).
116. Fischer R. B., Babcock R. F., Anal. Chem., **30**, 1732 (1958).
117. Tendeloo H. J. C., Krips A., Rec. Trav. Chim., **78**, 177 (1959).
118. Morazzani-Pelletier S., Baffier M., Chim. Phys., **62**, 429 (1965).
119. Wyllie M. R. J., Patnode W., J. Phys. Chem., **54**, 204 (1950).
120. Гельферих Ф. Иониты. Основы ионного обмена. Пер. с нем. — М.: ИЛ, 1962.
121. Malissa H., Grasserbauer M., Pungor E., Tóth K., Pápay M. K., Polos L., Anal. Chim. Acta, **80**, 223 (1975).
122. Rechnitz G. A., Lin Z. F., Zamochnick S. B., Analyt. Lett., **1**, 29 (1967).
123. Malissa H., Jelinek G., Z. analyt. Chem., **245**, 70 (1969).
124. Sollner K., Abrams I., Carr C. W., J. gen. Physiol., **24**, 467 (1941).
125. Sollner K., Ann. N. Y. Acad. Sci., **148**, 154 (1968).
126. Ross J. W., Science, **156**, 1378 (1967).
127. Росс Дж. Ионселективные электроды с твердыми и жидкими мембранами. В кн.: Ионселективные электроды. Под ред. Р. Дарста. Пер. с англ. — М.: Мир, 1972.
128. Ross J. M., Frant M. S., Vortrag, Pittsburg Conf., 1966.
129. Carlson R. M., Paul J. L., Anal. Chem., **40**, 1992 (1968).
130. Moore C., Pressman B. C., Biochem. biophys. Res. Commun., **15**, 562 (1964).
131. Simon W., Pioda L. A. R., Chimia, **23**, 72 (1969).
132. Simon W., Angew. Chem., **82**, 433 (1970).
133. Petránek J., Ryba O., Anal. Chim. Acta, **72**, 375 (1974).
134. Simon W., Vortrag, Analytika, München, 1972.
135. Kedem O., Perry M., Bloch R., Vortrag IUPAC-Symposium on selectiv ion-sensitive electrodes, Cardiff, 1973.
136. Ammann D., Bissig R., Cimerman Z., Fiedler U., Guggi M., Morf W. E., Oehme M., Osswald H., Pretsch E., Simon W. In: Ion and Enzyme Electrodes in Biology and Medicine. Baltimore (U.S.A.) University Park Press, 1976.
137. Moody G. J., Oke R. B., Thomas J. D. R., Analyst, **95**, 910 (1970).
138. Moody G. J., Thomas J. D. R., Selective Ion-Sensitive Electrodes, Watford. Merrow Publishing Co. Ltd, England, 1971.
139. Mascini M., Pallozzi F., Anal. Chim. Acta, **73**, 375 (1974).
140. Morf W. E., Lindner E., Simon W., Anal. Chem., **47**, 1596 (1975).
141. Llenado R. A., Anal. Chem., **47**, 2243 (1975).
142. Hammond S. M., Lambert P. A., Electroanal. Chem. and Interfac. Electrochemistry, **53**, 155 (1974).
143. Baczuk R. J., DuBois R. J., Anal. Chem., **40**, 685 (1968).
144. Hirsch R. F., Portock J. D., Anal. Lett., **2**, 295 (1969).
145. Schultz F. A., Mathis D. E., Anal. Chem., **46**, 2253 (1974).
146. Hirsch R. F., Olderman G. M., Anal. Chem., **48**, 771 (1976).
147. Herman H. B., Rechnitz G. A., Anal. Chim. Acta, **76**, 155 (1975).
148. Szczepaniak W., Ren K., Anal. Chim. Acta, **82**, 37 (1976).
149. Baumann E. W., Anal. Chem., **48**, 548 (1976).
150. Matsui M., Freiser H., Anal. Lett., **3**, 161 (1970).
151. Nagelberg I., Bradock C. I., Bardero G. J., Science, **166**, 1403 (1969).
152. Scibona G., Mantella L., Danesi P. R., Anal. Chem., **42**, 844 (1970).
153. Haynes W. M., Wagenknecht J. H., Anal. Letters, **4**, 491 (1971).
154. Catrall R. W., Pin C. P., Anal. Chem., **48**, 552 (1976).
155. Tanaka T., Hiuro K., Kawahara A., Anal. Lett., **7**, 173 (1974).

156. *Gavach C., Bertrand C.*, Anal. Chim. Acta, **55**, 385 (1971).
157. *Levins R. J.*, Anal. Chem., **43**, 1045 (1971).
158. *Entwistle J. R., Hayes T. J.*, Vortrag IUPAC-Symposium on selective ion-sensitive electrodes, Cardiff, 1973.
159. *Ruzicka J., Lamm C. G., Tjell J.*, Anal. Chim. Acta, **62**, 15 (1972).
160. *Ansaldi A., Epstein S. I.*, Anal. Chem., **45**, 595 (1973).
161. *Simon W., Morf W. E.*: Vortrag-International Workshop on Ion Selective Electrodes and on Enzyme Electrodes in Biology and in Medicine, Sclöß Reisenberg, Germany, 1974.
162. *James H., Carmack G., Freiser H.*, Anal. Chem., **44**, 856 (1972).
163. *Cattrall R. W., Pui Chin-Poh.* Anal. Chem., **47**, 93 (1975).
164. *Fujinaga T., Okazaki S., Freiser H.*, Anal. Chem., **46**, 1842 (1975).
165. *Stow R. W., Baer R. F., Randall B. F.*, Archs. Phys. Med. Rehabil., **38**, 646 (1957).
166. *Severinghaus W., Bradley A. F.*, J. Appl. Physiol., **13**, 515 (1958).
167. *Ruzicka J., Hansen E. H.*, Anal. Chim. Acta, **69**, 129 (1974).
168. *Bailey P. L., Riley M.*, Analyst, **100**, 1188 (1975).
169. Orion: Manual NH₃-Elektrode (1970).
170. *Ross J. W., Riseman J. H., Krueger J. A.*, Plenary Lecture-IUPAC-Symposium on Selective Ion-Sensitive Electrodes, Cardiff, 1973.
171. *Anfält T., Graneli A., Jagner D.*, Anal. Chim. Acta, **76**, 253 (1975).
172. *Himpler H.*, Persönl. Mitteilung (1975).
173. *Rechnitz G. A.*, GENEAR, **53** (4), 29 (1975).
174. *Moody G. J., Thomas J. D. R.*, Analyst, **100**, 609 (1975).
175. *Katz S. A., Rechnitz G. A.*, Z. analyt. Chem., **196**, 248 (1963).
176. *Clark L. C., Lyons L.*, Ann. New York Acad. of Science **102**, 29 (1962).
177. *Hicks G. P., Updike S. K.*, Anal. Chem. **38**, 726 (1966).
178. *Guilbault G. G., Montalvo J. G.*, J. Am. Chem. Soc., **91**, 2164 (1969).
179. *Guilbault G. G., Montalvo J. G.*, J. Am. Chem. Soc., **92**, 2533 (1970).
180. *Guilbault G. G., Hrabankova E.*, Anal. Chem., **42**, 1779 (1970).
181. *Guilbault G. G.*, Anal. Chim. Acta, **56**, 285 (1971).
182. *Tran-Minh C., Brown G.*, Anal. Chem., **47**, 1359 (1975).
183. *Papastathopoulos D. S., Rechnitz G. A.*, Anal. Chim. Acta, **79**, 17 (1975).
184. *Guilbault G. G., Stokbro W.*, Anal. Chim. Acta, **76**, 237 (1975).
185. *Jerfy A., Roy A. B.*, Analyt. Biochem., **49**, 610 (1972).
186. *Papastathopoulos D. S.*, Persönl. Mitteilung (1975).
187. *Papastathopoulos D. S., Rechnitz G. A.*, Anal. Chem., **47**, 1792 (1975).
188. *Richmond W.*, Clin. Chem., **19**, 1350 (1973).
189. *Janata J.*, J. Am. Chem. Soc., **97** (10), 2914 (1975).
190. *Hansen E. H., Ruzicka J.*, Anal. Chim. Acta, **72**, 353 (1974).
191. *Morris D. L., Campell J., Hornby W. E.*, Biochem. J., **147**, 593 (1975).
192. *Baum G., Ward F. B.*, Analyt. Biochem., **42**, 487 (1971).
193. *Storp L. H., Guilbault G. G.*, Anal. Chim. Acta, **62**, 425 (1972).
194. *Crochet K. L., Montalvo J. G.*, Anal. Chim. Acta, **69**, 129 (1974).
195. *Gibson K., Guilbault G. G.*, Anal. Chim. Acta, **76**, 245 (1975).
196. *Alexander P. W., Rechnitz G. A.*, Anal. Chem., **46**, 250, 860 (1974).
197. *Llenado R. A., Rechnitz G. A.*, Anal. Chem., **43**, 1457 (1971).
198. *Mascini M., Liberti A.*, Anal. Chim. Acta, **68**, 177 (1974).
199. *Larsen N. R., Hansen E. H., Guilbault, G. G.*, Anal. Chim. Acta, **79**, 9 (1975).
200. *Guilbault G. G., Smith R., Montalvo J.*, Anal. Chem., **41**, 600 (1969).
201. *Llenado R. A., Rechnitz G. A.*, Anal. Chem., **44**, 1366 (1972).

202. *Guilbault G. G., Gutknecht W. F., Kuan S. S., Cochran R.*, Analyt. Biochem., **46**, 200 (1972).
203. *Erlanger B. F., Sack R. A.*, Analyt. Biochem., **33**, 318 (1970).
204. *Llenado R. A., Rechnitz G. A.*, Anal. Chem., **45**, 2165 (1973).
205. *Guilbault G. G., Tarp M.*, Anal. Chim. Acta, **73**, 355 (1974).
206. *Guilbault G. G., Shu F. R.*, Anal. Chem., **44**, 2161 (1972).
207. *Thompson H., Rechnitz G. A.*, Anal. Chem., **46**, 246 (1974).
208. *Hussein W. R., Guilbault G. G.*, Anal. Chim. Acta, **72**, 381 (1974).
209. *Kiang C. H., Kuan S. S., Guilbault G. G.*, Anal. Chim. Acta, **80**, 209 (1975).
210. *Cullen L. F., Rusling J. F., Schleifer A., Papariello G. J.*, Anal. Chem., **46**, 1955 (1974).
211. *Guilbault G. G., Nagy G.*, Anal. Lett., **6**, 301 (1973).
212. *Crombie D. J., Moody G. J., Thomas J. D. R.*: in Vorbereitung.
213. *Cammann K.*, Elektrik, 1975 (4); 79 (1975).
214. *Bitterlich W.*: Einführung in die Elektronik. Berlin-Heidelberg-New York: Springer 1967 und „Electrometer measurements“, Keithley Instruments, 1972.
215. *Papastathopoulos D. S., Rechnitz G. A.*, Anal. Chem., **48**, 862 (1976).
216. Handbook of analytical chemistry, ed. L. Meites. New York: McGraw-Hill Book Co., Inc., — Effektive Ionenradien: Kielland. J. Am. Chem. Soc., **59**, 1675 (1937).
217. Orion: Manual: Cu-Elektrode.
218. *Kraft G., Fischer H.* Indikation von Titrationen. Berlin: W. de Gruyter & Co. 1972.
219. *Carr P. W.*, Analyt. Chem., **43**, 425 (1971).
220. *Carr P. W.*, Analyt. Chem., **44**, 452 (1972).
221. *Anfält T., Jagner D.*, Anal. Chem., **45**, 2412 (1973).
222. *Leithe W.*, Chem.-Ing.-Techn., **36**, 112 (1964).
223. *Oehme F., Dolzalova L.*, Z. analyt. Chem., **264**, 168 (1973).
224. *Oehme F., Dolzalova L.*, Z. analyt. Chem., **251**, 1 (1970).
225. Ионоселективные электроды. Под ред. Р. Дарста. Перев. с англ. — М.: Мир. 1972.
226. Хури П. Ионоселективные электроды в медико-биологических исследованиях. В кн.: Ионоселективные электроды. Под ред. Р. Дарста. Пер. с англ. — М.: Мир, 1972.
227. Orion: Newsletter 5 и 6 (1970).
228. Orion: Newsletter 7 и 8 (1970).
229. Orion: Newsletter 2, 1970.
230. *Gran G.*, The Analyst, **77**, (11), 661 (1952).
231. Orion Kat. Nr. 90-00-90.
232. Beckman-S75157-875-5DC.
233. Orion: Newspaper 1 и 2 (1971).
234. *Шварцбаг Г., Флашка Г.* Комплексонометрическое титрование. Перев. с нем. — М.: Химия, 1970.
235. Orion: Newspaper. 3 и 4 (1971).
236. *Eriksson T.*, Anal. Chim. Acta, **58**, 437 (1972).
237. *Burden S. L., Euler D. E.*, Anal. Chem., **47**, 793 (1975).
238. *Isbell, Jr., A. F., Pecsok R. L., Davies R. H., Purnell J. H.*, Anal. Chem., **45**, 2363 (1973).
239. *Anderson K. P., Butler E. A., Wolley E. M.*, J. phys. Chem., **75**, 93 (1971).
240. *Krijgsman W., Mausveld J. F., Griepink B.*, Z. analyt. Chem., **249**, 368 (1970).

241. *Abresch K., Claasen I.*, Die coulometrische Analyse. Weinheim: Verlag Chemie 1961.
242. *McLean F. C., Hastings A. B.*, J. biol. Chem., **107**, 337 (1934).
243. *McLean F. C., Hastings A. B.*, Amer. J. Med. Sci., **189**, 601 (1935).
244. *Мур Э.*, Исследования биологических жидкостей с помощью ионообменных кальциевых электродов. Некоторые применения в медико-биологических исследованиях и в клинической медицине. В кн.: Ионоселективные электроды. Под ред. Р. Дарста. Пер. с англ.— М.: Мир, 1972.
245. *Krück F.*, Kalium u. Elektrolythaushalt, Sonderdruck v. Gebr. Giulini GmbH, Ludwigshafen 1966.
246. *Lustgarten J. A., Wenk R. E., Byrd C., Hall B.*, Clin. Chem., **20/9**, 1217 (1974).
247. *Kruse-Jarres J. D., Noeldge G.*, Ärztl. Lab., **21**, 259 (1975).
248. *Fuchs C., Dorn D., McIntosh C.*, Z. analyt. Chem., **279**, 150 (1976).
249. *Friedman S. M.*, In: The glass electrode, eds. G. Eisenman, R. Bates, G. Mattock and S. M. Friedman. New York: Interscience, 1966.
250. *Perkins H. A., Snyder M., Tacher C., Roles M. R.*, Transfusion, **11**, 204 (1971).
251. *Caldwell P. C.*, J. Physiol. (Lond.), **142**, 22 (1958).
252. *Hinke J. A. M.*, J. Physiol. (Lond.), **156**, 314 (1961).
253. Glass microelectrodes, eds.: M. Lavallée, O.F. Schanne, N.C. Hébert. New York: J. Wiley, 1969.
254. *Lev A. A.*, Nature, **201**, 1132 (1964).
255. Ion and Enzyme Electrodes in Biology and Medicine. Baltimore (U.S.A.): University Park Press, 1976.
256. *Kessler M.*, Persönl. Mitteilung.
257. *Silver I. A.*, Vortrag-International Workshop on Ion Selective Electrodes and on Enzyme Electrodes in Biology and Medicine, Schloß Reisenberg, Germany 1974 [255].
258. *Walker J. L.*, Anal. Chem., **43**, 89 A (1971).
259. *Neher E., Lux H. D.*, Messung extrazellulärer K-Anreicherung während eines «voltage clamp pulses». Referate d. Deutschen Physiolog. Ges., 39. Tag., Erlangen. Berlin-Heidelberg-New York: Springer, 1972.
260. *Šiřha L., Suchánek M.*, Anal. Lett., **3**, 613 (1970).
261. U.S. Geol. Survey, Water Supply Paper 1827-C.
262. *Jaselskis B., Bandemer M. K.*, Anal. Chem., **41**, 855 (1969).
263. *Baumann E. W.*, Anal. Chem., **42**, 110 (1970).
264. Orion: Analytical methods guide, 5. edition 1972.
265. *Bauwart W. L., Tabatabai M. A., Bremner J. M.*, Comm. in Soil and Plant Anal., **3**, 449 (1972).
266. *Heyn A. H., Bergin M. J.*, J. Am. Chem. Soc., **75**, 5120 (1953).
267. *Shiurba R. A., Jolly W. L.*, J. Am. Chem. Soc., **90**, 5289 (1968).
268. *Bottazzini N., Crespi V.*, La Chimica e L'Industria, **52**, 866 (1970).
269. *Mascini M., Liberti A.*, Anal. Chim. Acta, **60**, 405 (1972).
270. *Ross J. W., Frant M. S.*, Anal. Chem., **41**, 1900 (1969).
271. *Rechnitz G. A., Kenny N. C.*, Anal. Lett., **3**, 259 (1970).
272. *Frant M. S.*, Plating, July 1971, 686 (1971).
273. *Carlson R. M., Paul J. L.*, Anal. Chem., **40**, 1292 (1968).
274. *Carlson R. M., Paul J. L.*, Soil Sci., **108**, 266 (1969).
275. *Potman W., Dahmen E.*, Mikrochim. Acta, 1972, 303 (1972).
276. *Harris R. C., Williams H. H.*, J. Appl. Meteorol., **8**, 299 (1969).
277. *Ficklin W. H., Gotschall W. C.*, Anal. Lett., **6**, 217 (1973).
278. *Turner D. L.*, J. Food Sci., **37**, 791 (1972).

279. *Cammann K.*, Naturwissenschaften, **57**, 298 (1970).
280. *Woolson E. A., Axley J. H., Kearney P. C.*, Soil Sci., **109**, 279 (1970).
281. *Thompson M. E., Ross J. W.*, Science, **154**, 1643 (1966).
282. *Kester D. R., Rytkowicz R. M.*, Limn & Oceanog., **14**, 686 (1969).
283. *Arnold D. E., Stausell M. J., Malvin H. H.*, Am. J. of Clin. Path., **49**, 627 (1968).
284. *Moore E. W., Blum A. L.*, J. Clin. Invest., **47**, 70a (1968).
285. *Bernstein D. S., Aliapoulous M. A., Hattner R. S., Wachman A., Rose B.*, Endocrinology, **55**, 589 (1969).
286. *Moore E. W.*, J. Clin. Invest., **49**, 318 (1970).
287. *Harris E. K., DeMets D. L.*, Clin. Chem., **17**, 983 (1971).
288. *Hattner R. S., Johnson J. W., Bernstein D. S., Wachman A., Brackman J.*, Clin. Chim. Acta, **28**, 67 (1970).
289. *Sachs C., Bourdeau A. M., Broyer M., Balsan S.*, Ann. Biol. Clin., **28**, 137 (1970).
290. *Lindgarde F.*, Clin. Chim. Acta, **40**, 477 (1972).
291. *Oreskes I., Douglas K. S.*, Am. Rheumatism Ass. Meeting, 502 (1968).
292. *Oreskes I., Hirsch C., Douglas K. S., Kupfer S.*, Clin. Chim. Acta, **21**, 303 (1968).
293. *Pittinger C. B., Anes. & Anal.*, **49**, 540 (1970).
294. *Radde I. C., Höffgen B., Parkinson D. K., Sheepers J., Luckham A.*, Clin. Chem., **17**, 1002 (1971).
295. *Li T. K., Piechocki J. T.*, Clin. Chem., **17**, 411 (1971).
296. *Raman A.*, Biochem. Med., **3**, 369 (1970).
297. *Robertson W. G., Peacock M.*, Clin. Chim. Acta, **20**, 315 (1968).
298. *Seamonds B., Towfighi J., Arvan D. A.*, Clin. Chem., **18**, 155 (1972).
299. *Studer O., Knob M., Binswanger U.*, Schweiz. Med. Wochenschr., **102**, 305 (1972).
300. *Stoltz W. L., Nolph K. D., Maher J. F.*, J. Lab. Clin. Med., **78**, 389 (1971).
301. *Höffgen B., Parkinson D. K., Storms P., Radde I. C.*, Clin. Orthop; **78**, 30 (1971).
302. *Sachs C. E., Bourdeau A. M.*, Clin. Orthop., **78**, 24 (1971).
303. *Fuchs C., Paschen K.*, Deut. Med. Wochenschr., **7**, 23 (1972).
304. *Blum J. N., Ramberg C. F., Johnson K. G., Kronfeld D. S.*, Am. J. Vet. Res., **33**, 51 (1972).
305. *Sachs C. E., Bourdeau A. M.*, Rev. Europ. Etudes Clin. et Biol., **17**, 218 (1972).
306. *Lin K. L., Beng C. G., Lam K. S.*, Proc. of the 5th Malaysia-Singapore Congress of Medicine, **5**, 191 (1970).
307. *Brown D. M., Boen J., Bernstein A.*, Pediatrics, **49**, 841 (1972).
308. *Pittinger C., Chang P. M., Faulkner W.*, Southern Med. J., **64**, 1211 (1971).
309. *Killen D. A., Grogau E. L., Gower R. E., Collins H. A.*, Surgery, **70**, 736 (1971).
310. *Baman A.*, Clin. Biochem., **4**, 141 (1971).
311. *Lindgärte F., Zettervall O.*, Israel J. Med. Sci., **7**, 510 (1971).
312. *Hansen S. O., Theodorsen L.*, Clin. Chim. Acta, **31**, 119 (1971).
313. *Schwartz H. D., McConville B. C., Christophersen E. F.*, Clin. Chim. Acta, **31**, 97 (1971).
314. *Hinkle J. E., Cooperman L. H.*, Brit. J. Anaesth., **43**, 1108 (1971).
315. *Bourdeau A. M., Sachs C., Presle V., Dromini M.*, Pharm. Biol., **67**, 527 (1971).
316. *Sachs C.*, Presse Medicale, **78**, 1547 (1970).
317. *Sachs C., Bourdeau A. M.*, J. Physiol. (Paris) suppl., **62**, 313 (1970).
318. *Braddock L. I., Nagelberg I., Margallo E., Barbero G. J.*, Cystic Fibrosis Club Abstract, April 1969, 17 (1969).
319. *Gron P., Spinelli M. A., Hag D. I.*, IADR Abstracts, **58** (1958).

320. Moore E. W., Makhlof G. M.: *Gastroenterology*, **55**, 465 (1968).
 321. Urist M. R., Speer D. P., Ibsen K. J., Strates B. S., *Calc. Tiss. Res.*, **2**, 253 (1968).
 322. Woodward C., Davidson E. A., *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.*, **60**, 201 (1968).
 323. Chance B., Yoshioka T., *Biochem.*, **5**, 3224 (1966).
 324. Perris A. D., Whithield J. F., Tolg P. K., *Nature Lond.*, **219**, 527 (1968).
 325. Sachs C., Bourdeau A. M., Presle V., *Rev. Europ. Etudes Clin. et Biol.*, **16**, 831 (1971).
 326. Orion: Newsletter, Vol. III, 9 und 10 (1971).
 327. Bourdeau A. M., Sachs C., *Le Pharmaciens Biologiste*, **6**, 527 (1970).
 328. Jacobs J. S., Hatmer R. S., Bernstein D. S., *Clin. Chim. Acta*, **31**, 467 (1971).
 329. Muldoon P. J., Liska B. J., *Dairy Sci.*, **52**, 460 (1969).
 330. Krämer R., Lagoni H., *Naturwissenschaften*, **56**, 36 (1969).
 331. Tackett S. L., *Anal. Chem.*, **41** (1969).
 332. Hadjiioannou T. P., Papastathopoulos D. S., *Talanta*, **17**, 399 (1970).
 333. Christiansen T. F., Busch J. E., Krogli S. C., *Anal. Chem.*, **48**, 1051 (1976).
 334. Henscheid T., Schoenrock K., Berger P., *J. of The A.S.S.B.T.*, **16**, 482 (1971).
 335. Florence T. M., *J. Electroanal. Chem.*, **31**, 77 (1971).
 336. Haynes S. J., Clark A. H., *Economic Geology*, **67**, 378 (1972).
 337. Hipp B. W., Langdale G. W., *Soil Sci. and Plant Anal.*, **2**, 237 (1971).
 338. Carlson R. M., Keeny D. R., *Instrumental Methods for Analysis of Soil and Plant Tissue*, **39** (1971).
 339. Randell A. W., Linklater P. M., *Australien J. Dairy Tech.*, **27**, 51 (1972).
 340. Lee T. G., *Anal. Chem.*, **41**, 391 (1969).
 341. Mildoon P. J., Liska B. J., *J. Dairy Sci.*, **54**, 117 (1971).
 342. LaCroix R. L., Keeny D. R., Walsh L. M., *Soil Sci. and Plant Anal.*, **1**, 1 (1970).
 343. Warner T. B., *Marine Technology Soc.*, 6th Annual Reprints, **2**, 1495 (1970).
 344. Ogata N., *Jap. Analyst*, **21**, 780 (1972).
 345. Jagner D., Arén K. E., *Anal. Chim. Acta*, **52**, 491 (1970).
 346. Kriegsmann W., Mansveld J. F., Griepink B., *Clin. Chim. Acta*, **29**, 575 (1970).
 347. Kopito L., Schwachman H., *Pediatrics*, **43**, 794 (1969).
 348. Armstrong D., Kramer J. C., Vortrag XII Annual Meeting of the Cystic Fibrosis Club, 28.4.1971, Atlantic City (1971).
 349. Szabo L., Kenny M. A., Lee W., *Clin. Chem.*, **19**, 727 (1973).
 350. Frant M. S., Ross J. W., Riseman J. H., *Anal. Chem.*, **44**, 2227 (1972).
 351. Riseman J. H., *Am. Lab.*, **4**, 63 (1972).
 352. Oehme F., *J. für Oberflächentechnik*, **6**, 5 (1974).
 353. Gillinghain J. T., Shirer M. M., Page N. R., *Agron. J.*, **61**, 717 (1969).
 354. Vickroy G. G., Gaunt G. L., *Tobacco*, **174**, 50 (1972).
 355. Frant M. S., *Plating*, **54**, 702 (1967).
 356. Oehme F., *CZ-Chemie-Technik*, **3**, 27 (1974).
 357. Elfers L. A., Decker C. E., *Anal. Chem.*, **40**, 1658 (1968).
 358. Yungmans R. S., McMullen T. B., *Fluoride*, **3**, 143 (1970).
 359. Buck M., Reusmann G., *Fluoride*, **4**, 5 (1971).
 360. Thompson R. J., McMullen R. J., Morgan G. B., *J. of Air Pollution Control Ass.*, **21**, 484 (1971).
 361. Farzaneh A., Troll G., Cammann K., *Chemical Geology* (in press).
 362. Warner T. B., *Science*, **165**, 178 (1969).
 363. Warner T. B., *Deep Sea Research*, **18**, 1255 (1971).
 364. Windom H. L., *Limn. and Oceanog.*, **16**, 806 (1971).
 365. Warner T. B., *Geophys. Res.*, **77**, 2728 (1972).

366. Ballantyne D. J., *Atmos. Envir.*, **6**, 267 (1972).
 367. Torma L., Ginther B. E., *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists*, **51**, 1181 (1968).
 368. Tustl J., *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists*, **53**, 267 (1970).
 369. Croomes E. F., McNutt R. C., *Analyst*, **93**, 729 (1968).
 370. Fry B. W., Taves D. R., *J. Lab. Clin. Med.*, **75**, 1020 (1970).
 371. Tustl J., *Clin. Chim. Acta*, **27**, 216 (1970).
 372. Neefus J. D., Cholack J., Saltzmann B. E., *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, **31**, 96 (1970).
 373. Taves D. R., *Nature*, **217**, 1050 (1968).
 374. Taves D. R., *Talanta*, **15**, 1015 (1968).
 375. Venkateswarly P., Singer L., Armstrong W. D., *Anal. Biochem.*, **42**, 350 (1971).
 376. Brudevold F., McCann H. G., Grøn P., *Arch. Oral Biol.*, **13**, 877 (1968).
 377. Hotz P., *Helv. Odontol. Acta*, **16**, 32 (1972).
 378. Shane N., Miele D., *J. Pharm. Sci.*, **57**, 1260 (1968).
 379. Bushee E. J., Grissom D. K., Smith D. R., *J. Dent. Child.*, **38**, 279 (1971).
 380. Grøn P., Yao K., Spinelli M., *J. Dent. Res. Suppl. to No. 5*, 48, 709 (1969).
 381. Weiss D., *Z. Analyt. Chem.*, **262**, 28 (1972).
 382. Hozumi K., Akimoto N., *Anal. Chem.*, **42**, 1312 (1970).
 383. Hoover W. L., Melton J. R., Howard P. A., *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists*, **54**, 760 (1971).
 384. Paletta B., Panzenbeck K., *Clin. Chim. Acta*, **26**, 11 (1969).
 385. Paletta B., *Mikrochim. Acta*, **6**, 1210 (1969).
 386. Arino H., Kramer H. H., *Nucl. Appl.*, **4**, 356 (1968).
 387. Westerlund-Helmerson U., *Anal. Chem.*, **43**, 1180 (1971).
 388. Woodson J. H., Liebhafsky H. A., *Nature*, **224**, 690 (1969).
 389. Lingane J. J., *Anal. Chem.*, **39**, 881 (1967).
 390. Lingane J. J., *Anal. Chem.*, **40**, 935 (1968).
 391. Baumann E. W., *Anal. Chem.*, **40**, 1731 (1968).
 392. Sander C., Ts'o P.O.P., *J. Mol. Biol.*, **55**, 1 (1971).
 393. Thompson M. E., *Science*, **153**, 867 (1966).
 394. Kester D. R., Pytkowicz R. M., *Limn. and Oceanog.*, **13**, 670 (1968).
 395. Gruen L. C., Harrap B. S., *Anal. Biochem.*, **42**, 377 (1971).
 396. Rechnitz G. A., Mohan M. S., *Science*, **168**, 1460 (1970).
 397. Frant M. S., Ross J. W., *Science*, **167**, 987 (1970).
 398. Eckfeldt E. L., Procter, Jr., N. E., *Anal. Chem.*, **47**, 2307 (1975).
 399. Cammann K., *Fortschr. d. chem. Forschung*, **8**, (2), 222 (1967).
 400. Green M., Behrendt H., Libien G., *Clin. Chem.*, **18**, 427 (1972).
 401. Lenz B. L., Mold J. R., *TAPPI*, **54**, 2051 (1971).
 402. Annino J. S., *Clin. Chem.*, **13**, 227 (1967).
 403. Mason W. D., Needham T. E., Price J. C., *J. Pharm. Sci.*, **60**, 1756 (1971).
 404. Langmuir D., Jacobson R. L., *Envir. Sci. and Tech.*, **4**, 834 (1970).
 405. Brenner J. M., Bundy L. G., Agarwal A. S., *Anal. Lett.*, **13**, 837 (1968).
 406. Myers R. J. K., Paul E. A., *Can. J. Soil Sci.*, **48**, 369 (1968).
 407. Qien A., Selmer-Olsen A. R., *Analyst*, **94**, 888 (1969).
 408. Mahendrapa M. K., *Soil Sci.*, **108**, 132 (1969).
 409. Mack A. R., Sanderson R. B., *Can. J. Soil Sci.*, **51**, 95 (1971).
 410. Kelly J. F., Bliss D. W., *Hort Sci. 6 Section*, **2**, 1 (1971).
 411. Barker A. V., Peck N. H., MacDonald G. E., *Agron. J.*, **63**, 126 (1968).
 412. Paul J. L., Carlson R. M., *J. Agr. Food Chem.*, **16**, 766 (1968).
 413. Baker A. S., Smith R., *J. Agr. Food Chem.*, **17**, 1284 (1969).

414. Cantliffe D. J., MacDonald G. E., Peck N. H., N. Y. Food and Life Sci. Bull., **3**, Plant Sciences, No 1 (1970).
415. Shaw E. C., Wiley P., Calif. Agr., **5**, 11 (1969).
416. Rechnitz G. A., Kenny N. C., Anal. Lett., **3**, 509 (1970).
417. Selig W., Mikrochem. J., **15**, 452 (1970).
418. Trachtenberg A. F., Suffet I. H., Vortrag-65th Annual Meeting of the Air Pollution Control Assoc. 18-22.6.1972.
419. Selig W., Crossmann G. L., Informal Report UCID 15623, Lawrence Radiation Lab., Livermore Calif.
420. Baczuk R. J., Dubois R. J., Anal. Chem., **40**, 685 (1968).
421. Müller D. C., West P. W., Müller R. H., Anal. Chem., **41**, 2038 (1969).
422. Ross J. W., Frant M. S., Anal. Chem., **41**, 967 (1969).
423. Goertzen J. O., Oster J. D., Soil Sci. Soc. Am. Proc., **36**, 691 (1972).
424. Selig W., Mikrochim. Acta, **1**, 168 (1970).
425. Heistand R. N., Blake C. T., Mikrochim. Acta, **3**, 212 (1972).
426. Brunow G., Ilus T., Miksche G. E., Acta Chemica Scand., **26**, 1117 (1972).
427. Harrap B. S., Gruen L. C., Anal. Biochem., **42**, 398 (1971).
428. Movie G. P., Tobacco Sci., **107**, 34 (1971).
429. Oliver R. T., Mannion R. F., ISA Anal. Instr. (preprint) 8, VIII-3 (1970).
430. Martin C., Poudon A. M., Travaux de la Société de Pharmacie de Montpellier, **31**, 371 (1971).
431. Fiedler U., Hansen E. H., Ruzicka J., Anal. Chim. Acta, **74**, 423 (1975).
432. Cammann K., Messtechnik 3/71, 79 (1971).
433. Pioda A. R., Simon W., Bosshard H. R., Curtius H. Ch., Cin. Chim. Acta, **29**, 289 (1970).
434. Gilbert T. R., Clay A. M., Anal. Chem., **45**, 1757 (1973).
435. Forney L. J., McCoy J. F., Analyst, **100**, 157 (1975).
436. van den Winkel P., Mertens J., Massart D. L., Anal. Chem., **46**, 1765 (1974).
437. Orion: Newsletter V, 1 (1973).
438. Galster H., Z. Analyt. Chem., **245**, 62 (1969).
439. Лайм Т., Использование ионселективных электродов для производственного анализа и контроля технологических процессов. В кн.: Ионселективные электроды. Под ред. Р. Дарста. Пер. с англ. — М.: Мир, 1972.
440. Hirata H., Higashiyama K., Talanta, **19**, (1972).
441. Bergvelt P., IEEE Trans., BME-19, 342 (1972).
442. Matsuo T., Wise K. D., IEEE Trans., BME-21, 485 (1974).
443. Moss S. D., Janata J., Johnson C. C., Anal. Chem., **47**, 2238 (1975).
444. Bockris J. O. M., Reddy A. K. N., Modern Elektrochemistry. New York: Plenum Press, 1970.
445. Durst R. A., Vortrag IUPAC-Symposium on selective ion-sensitive electrodes, Cardiff, 1973.
446. Bates R. G., Vortrag IUPAC-Symposium on selective ion-sensitive electrodes, Cardiff, 1973.
447. Robinson R. A., Bates R. G., Anal. Chem., **45**, 1666 (1973).

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие редактора перевода	5
Предисловие ко второму изданию	7
Предисловие к первому изданию	8
Использованные обозначения	11
Введение	13
1. Основы потенциометрии	18
1.1 Процессы на электродах	18
1.2 Уравнение Нернста	23
1.3 Потенциалопределяющие ионы	28
1.4 Материалы для ионселективных электродов	34
1.5 Коэффициент селективности — количественная характеристика избирательности электрода	44
2. Измерение электродного потенциала	46
2.1 Электроды сравнения	46
2.2 Стандартный водородный электрод в качестве первичного электрода сравнения	47
2.2.1 Изготовление водородного электрода сравнения	48
2.2.2 Свойства водородного электрода сравнения	50
2.3 Диффузионный потенциал	51
2.3.1 Возникновение диффузионного потенциала	51
2.3.2 Расчет диффузионного потенциала	53
2.3.3 Электролиты для приготовления солевых мостиков	54
2.3.4 Конструктивное оформление контактных зон: электролит солевого мостика/измеряемый раствор	56
2.3.5 Измерительные цепи без диффузионного потенциала	59
2.4 Вторичные электроды сравнения	61
2.4.1 Хлорсеребряный электрод	61
2.4.1.1 Изготовление хлорсеребряного электрода	62
2.4.1.2 Свойства хлорсеребряных электродов	62
2.4.2 Таллийамальгамный/таллий(I)хлоридный электрод (галламид R)	65

2.4.2.1.	Свойства таламидного электрода	65
2.4.3.	Хлориднортутный (каломельный) электрод	66
3.	Ионселективные электроды	67
3.1.	Общие принципы конструирования электродов	67
3.2.	Электроды с твердыми мембранами	70
3.2.1.	Стеклянные мембранные электроды на ионы Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ , NR_4^+ , Ag^+ , Pb^+	70
3.2.1.1.	Устройство стеклянных электродов	70
3.2.1.2.	Свойства электродов	73
3.2.1.3.	Практические рекомендации	75
3.2.1.4.	Подготовка пробы	76
3.2.2.	Гомогенные твердые мембранные электроды для определения ионов Ag^+ , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , S^{2-} , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , CN^-	77
3.2.2.1.	Принцип действия	77
3.2.2.2.	Строение гомогенных твердых мембранных электродов	78
3.2.2.3.	Изготовление твердофазных мембранных электродов на основе Ag_2S	81
3.2.2.4.	Свойства электродов	82
3.2.2.5.	Практическое применение	90
3.2.2.6.	Подготовка пробы	91
3.2.3.	Гетерогенные твердые мембранные электроды для определения ионов Ag^+ , Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , SCN^- , S^{2-}	100
3.2.3.1.	Конструкция электродов	100
3.2.3.2.	Изготовление мембран	101
3.2.3.3.	Свойства мембран	104
3.2.3.4.	Практическое применение	104
3.3.	Жидкостные мембранные электроды для определения ионов K^+ , NH_4^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ca^{2+} , Me^{2+} , Cl^- , ClO_4^- , NO_3^- , BF_4^-	105
3.3.1.	Ионообменники для катионов Ca^{2+} , Me^{2+} и анионов Cl^- , ClO_4^- , NO_3^- , BF_4^-	105
3.3.2.	Ионсолеватные соединения для определения катионов Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ , NR_4^+ , Ca^{2+} и Ba^{2+}	107
3.3.3.	Строение жидкостных ионообменных электродов	109
3.3.4.	Изготовление ПВХ-мембранных электродов	111
3.3.5.	Свойства жидкостных мембранных электродов	111
3.3.6.	Практическое применение	113
3.3.7.	Изготовление жидкостных мембранных электродов в лабораторных условиях	119
3.4.	Твердофазные электроды с электродно-активным покрытием	121
3.5.	Газовые датчики для CO_2 , NH_3 , SO_2 , NO_2 , HF , H_2S , HCN и др.	123
3.5.1.	Принцип работы	123
3.5.2.	Конструкции газочувствительных электродов	126

3.5.3.	Свойства газочувствительных электродов	127
3.5.4.	Практическое применение	130
3.5.5.	Подготовка пробы	130
3.6.	Биодатчики	131
3.6.1.	Принцип работы биодатчиков	135
3.6.2.	Конструкции биодатчиков	135
3.6.3.	Изготовление ферментных электродов	136
3.6.4.	Свойства биодатчиков	137
3.6.5.	Подготовка пробы для биодатчиков	138
4.	Измерительная техника, используемая при работе с ионселективными электродами	140
4.1.	Эквивалентная электрическая схема электродной измерительной цепи с переносом	140
4.2.	Об измерении э.д.с. электродной цепи	144
4.3.	О выборе прибора для измерения э.д.с.	146
4.4.	Свойства электрометрических усилителей	151
4.4.1.	Разрешающая способность	151
4.4.2.	Проблемы изоляции	153
4.4.3.	Явления зарядки	153
4.4.4.	Цепи возврата	156
5.	Техника анализа с использованием ионселективных электродов	159
5.1.	Метод калибровочных кривых	160
5.1.1.	Определение активности при помощи калибровочной кривой активности	161
5.1.2.	Определение концентрации при помощи калибровочной кривой концентрации	162
5.2.	Прямое определение по pH- или pИон-шкале измерительного прибора	163
5.3.	Методы титрования для определения концентрации вещества	166
5.3.1.	Предпосылки метода	166
5.3.2.	Ошибки титрования	168
5.3.3.	Подготовка пробы для титрования	170
5.3.4.	Титрование до заданного значения э.д.с.	172
5.3.4.1.	На основании кривой титрования	172
5.3.4.2.	Титрование до заданного значения э.д.с. с построением концентрационной цепи	173
5.3.5.	«Химически линеаризованная» кривая титрования (титрование до конечной точки)	177
5.4.	Определение концентрации методом стандартных добавок при известной крутизне электродной функции S	178
5.4.1.	Измерение э.д.с. после добавления стандартного раствора к анализируемому	178

5.4.2.	Измерение э. д. с. после добавления анализируемого раствора к стандартному	182
5.5.	Определение концентрации методом стандартных добавок при неизвестной крутизне электродной функции S	185
5.5.1.	Метод двойных стандартных добавок	185
5.5.2.	Методы стандартных добавок с последующим разбавлением раствора	186
5.6.	Пример определения натрия и калия в сыворотке крови методом добавок	188
5.7.	Определение концентрации при помощи «математически линеаризованной» кривой титрования	191
5.8.	Практический пример использования метода экстраполяции. Определение хлорида в области микрограммовых концентраций	200
5.8.1.	Методика определения	201
5.8.2.	Подготовительные работы	202
5.8.3.	Определение результата холостого опыта	202
5.8.4.	Определение содержания хлорид-ионов в анализируемом растворе	203
5.9.	Определение некоторых характеристических параметров электродов	203
5.9.1.	Определение предела обнаружения	204
5.9.2.	Определение коэффициентов селективности	205
6.	Применение ионселективных электродов	208
6.1.	Физиология, биология, медицина	208
6.1.1.	Измерения во внеклеточных жидкостях	209
6.1.1.1.	Измерения <i>in vitro</i>	209
6.1.1.1.1.	Подготовка пробы	223
6.1.1.1.2.	Подготовка измерительного электрода	224
6.1.1.1.3.	Подготовка электрода сравнения	224
6.1.1.2.	Измерения <i>in vivo</i>	225
6.1.2.	Измерение внутриклеточной ионной активности	225
6.1.2.1.	Изготовление ионселективных микроэлектродов	227
6.1.2.2.	Экранирование проводки для высокоомных электродов	228
6.1.2.3.	Микроэлектроды сравнения	229
6.1.2.4.	Специальные усилители для работы с микроэлектродами	230
6.2.	Осуществление непрерывных измерений в технологических процессах и при исследовании окружающей среды	232
6.2.1.	Проточные измерительные ячейки	233
6.2.1.1.	Влияние заземления	235
6.2.1.2.	Влияние температуры	236
6.2.1.3.	Проведение анализа при измерениях в потоке	240
6.2.1.4.	Измерения в потоке без электродов сравнения	241
6.2.1.4.1.	Прямая потенциометрия (позиция $A-B$, рис. 6.8)	242

6.2.1.4.2.	Использование для определения концентраций добавок стандартного раствора (позиция $A-B$, рис. 6.8)	242
6.2.1.4.3.	Косвенное определение концентрации (позиция $B-B$, рис. 6.8)	243
6.2.1.4.4.	Промышленный анализ в реальном режиме времени на примере определения цианидов с использованием автоанализатора	243
6.2.2.	Определение концентрации непрерывным титрованием	248
7.	Перспективы развития	250
Приложения		254
П. 1.	Концентрация, активность и коэффициент активности	254
П. 1.1.	Установка точных калибровочных кривых активности	256
П. 2.	Температурная зависимость наиболее часто применяемых электродов сравнения	260
П. 3.	Расчет по методу анализа, описанному в разд. 5.4.1	261
П. 4.	Расчет по методу анализа, описанному в разд. 5.4.2	263
П. 5.	Расчет по методу анализа, описанному в разд. 5.5.1	264
П. 6.	Расчет по методу анализа, описанному в разд. 5.5.2	265
П. 7.	Метод стандартных добавок с последующим разбавлением 1:1	266
Список литературы		268

УВАЖАЕМЫЙ ЧИТАТЕЛЬ!

Ваши замечания о содержании книги,
ее оформлении, качестве перевода и другие
просим присылать по адресу:

129820, Москва, И-110, ГСП,
1-й Рижский пер., д. 2,
издательство «Мир».

К. Камман

РАБОТА С ИОНСЕЛЕКТИВНЫМИ
ЭЛЕКТРОДАМИ

Научный редактор Г. М. Мануйлова
Мл. научный редактор И. С. Ермилова
Художник Л. Б. Годунова
Художественный редактор Г. В. Шоттна
Технические редакторы Е. С. Герасимова, Г. Б. Алюлина
Корректор В. И. Постнова

ИБ № 1979

Сдано в набор 02.10.79
Подписано к печати 12.05.80
Формат 60 × 90^{1/16}
Бумага офсетная № 1
Гарнитура таймс. Печать офсетная
Объем 9,00 бум. л. Усл. печ. л. 18,00
Уч.-изд. л. 18,63. Изд. № 3/0389
Тираж 4500 экз. Зак. 702. Цена 2 р. 50 к.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»
129820, Москва, И-110, ГСП,
1-й Рижский пер., 2

Отпечатано в Тульской типографии Союзполиграфпрома при Государственном
комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.
300600, ГСП, Тула, пр. Ленина. 109.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»

выпускает в свет в 1980 г.

Эткинс П. **Физическая химия.** В 2-х томах. *Перевод с англ.*, 70 л., цена 6 р. 70 коп. за комплект.

Имя автора хорошо знакомо советскому читателю по другим его трудам («Спектры ЭПР и строение неорганических радикалов», М.: Мир, 1970; «Кванты. Справочник концепций», М.: Мир, 1977).

Книга является учебным пособием по физической химии, в котором излагаются практически все важные вопросы этой области химии, начиная с основ термодинамики и кончая квантовой теорией строения молекул и физическими методами его исследования.

Предназначена для студентов и аспирантов химических и химико-технологических вузов, а также для преподавателей физической химии в качестве пособия при составлении планов лекций и семинаров.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»

выпускает в свет в 1981 г.

Основы биохимии. В 3-х томах. *Пер. с англ.*, 120 л., цена 16 р. 70 к. за комплект.

Монументальный труд, авторами которого являются известные специалисты, внесшие значительный вклад в развитие биохимии. Следует отметить две наиболее ценные особенности книги: это прекрасное учебное пособие и уникальное справочно-библиографическое издание, позволяющее исследователю получить представление о тех смежных разделах науки, с которыми он не в состоянии ознакомиться по первоисточникам.

Предназначена для преподавателей и студентов, преподающих и изучающих курс биохимии, а также для научных работников, специализирующихся в этой области.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»

выпускает в свет в 1981 г.

Маршелл Э. **Биофизическая химия.** Пер. с англ., 50 л.,
цена 5 р. 40 к.

Учебное пособие, которое дает биохимику и биологу «рабочие знания» основ современной физической химии и возможностей ее применения. Излагаются основные процессы биохимии с широким использованием термодинамики и физической химии, также как и современные физико-химические методы исследования, применяемые в этой области науки. Каждый из разделов проиллюстрирован удачно подобранными примерами, что делает материал ясным и достаточно легким для восприятия.

Предназначена для преподавателей и студентов биологических вузов, а также для научных работников биохимических специальностей.