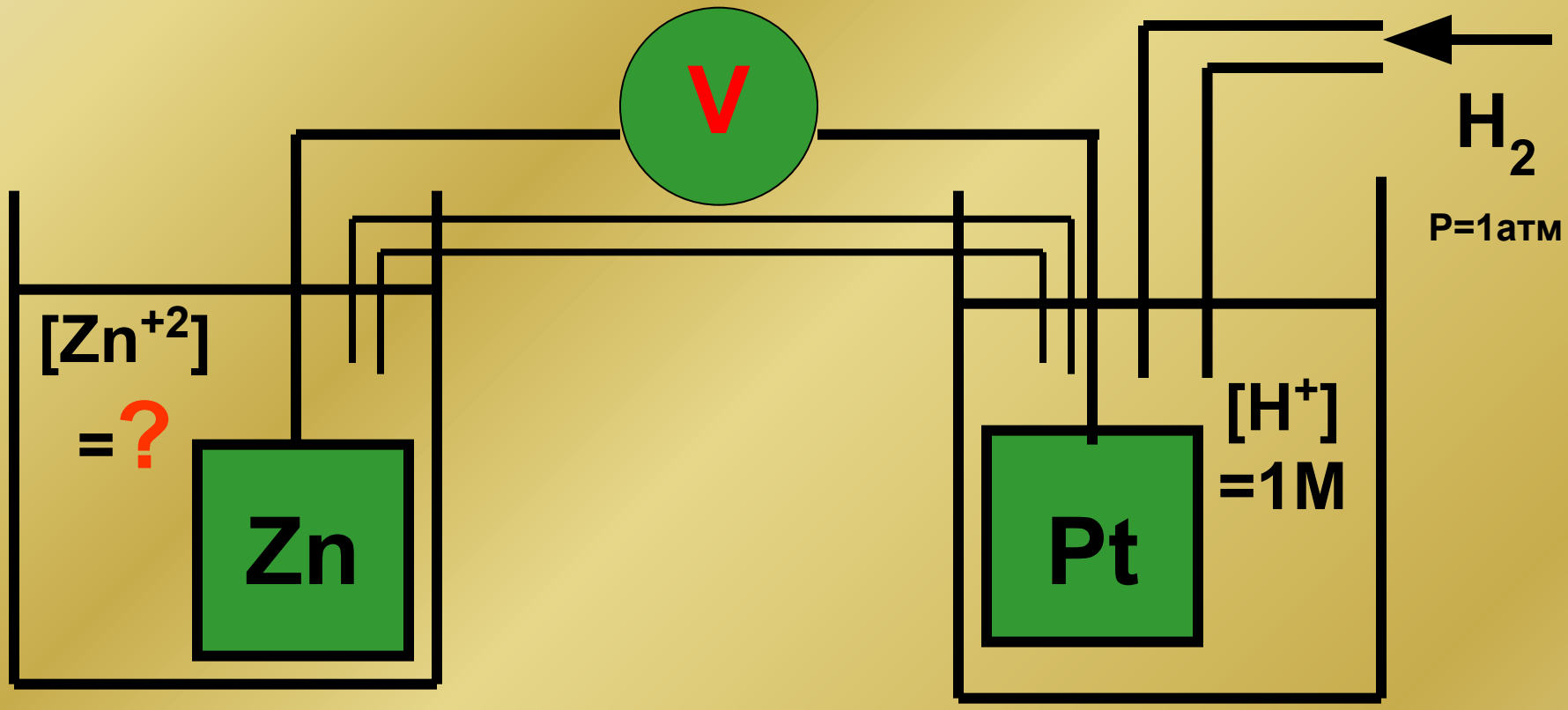
Задача: Определить концентрацию иона цинка в растворе

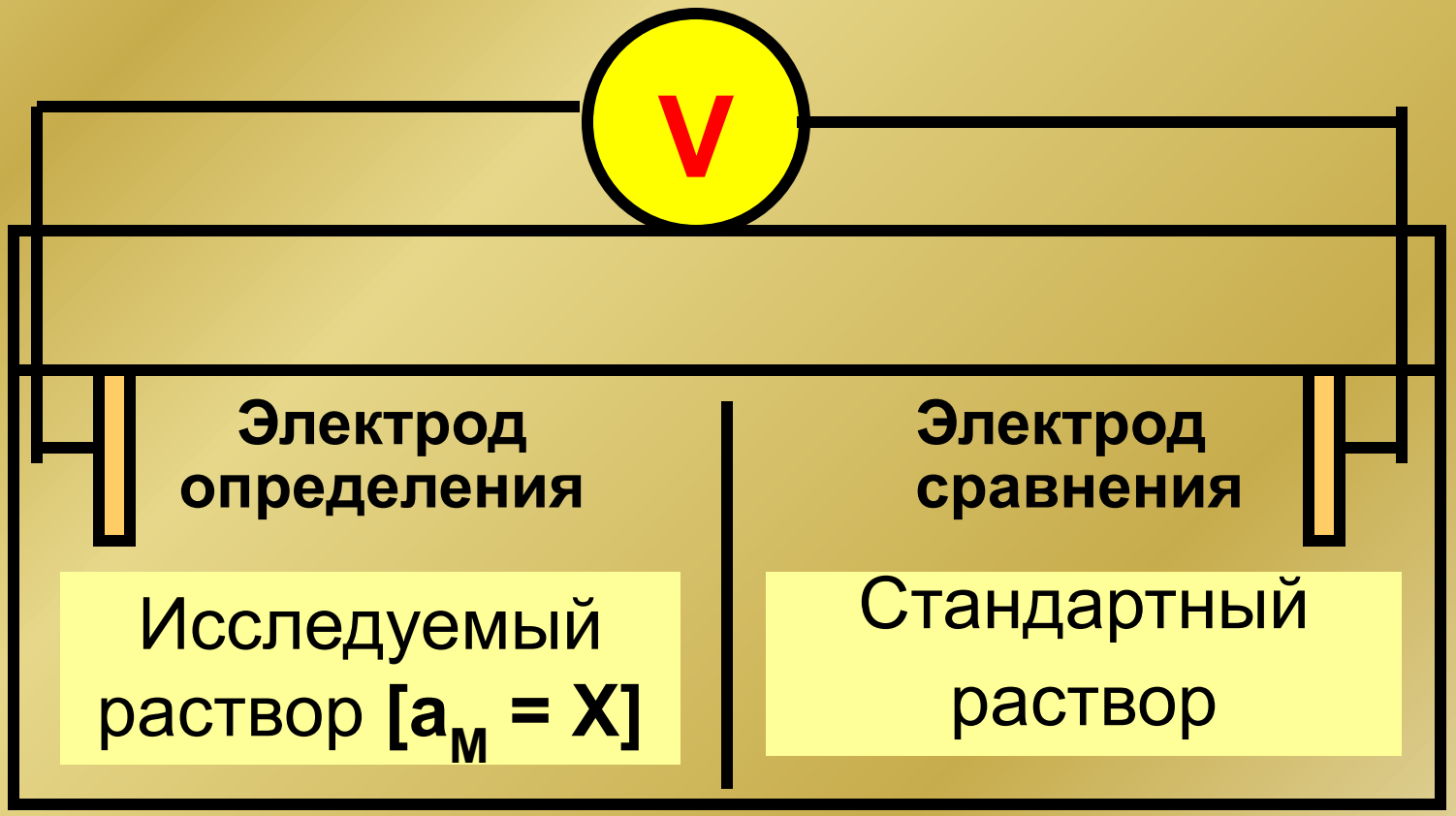


$$E(\text{опыт}) = \phi^{+} - \phi^{-}$$

$$\phi = \phi^{0} + \frac{0{,}059}{n} \lg[Zn^{+2}]$$

Потенциометрический метод анализа состава раствора

Основан на измерении электрохимического (мембранного) потенциала электрода, величина которого является функцией активности ионов в растворе. Такие электроды называют *индикаторными (электродами определения)*.



Электрохимические цепи

Схема записи:

$^{-}$анод|анодный раствор| | катодный раствор|катод$^{+}$

ЭДС (Е) = $\phi_к^+ - \phi_а^-$

Алгоритм практического определения

ЭДС (Е)
опыт

→ $\Phi_{опр}$
расчет

→ $a_М$
расчет

(по уравнению Нернста)

$(E = \phi_к - \phi_а)$

Электроды определения

потенциал зависит от активности определяемых ионов

pH-зависимые электроды определения

1. Водородный электрод (Электрод I рода)

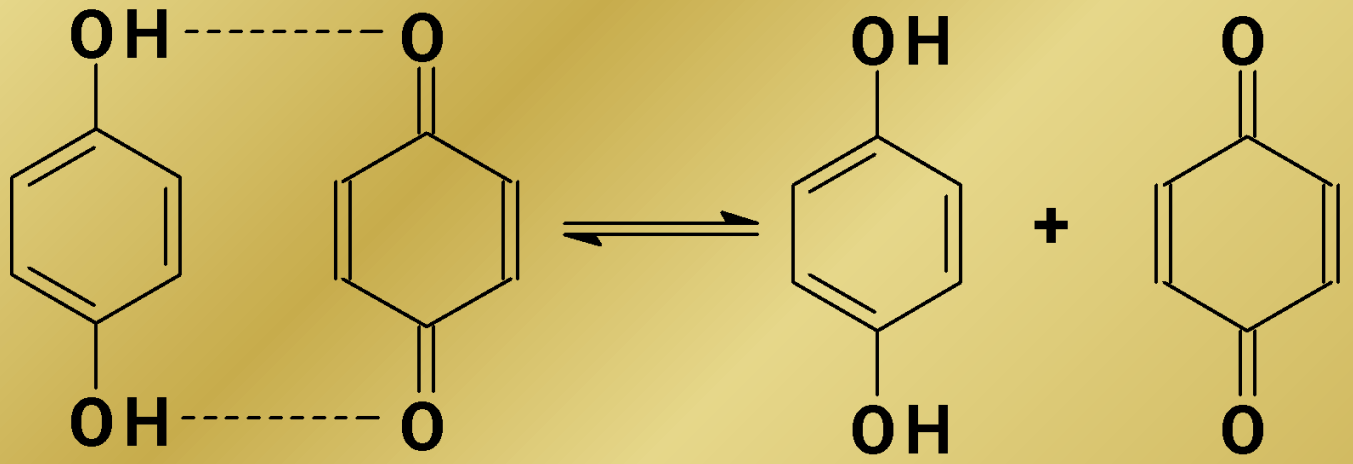
- **Редокс-реакция:** $2H^+ + 2e^- \rightleftarrows H_2$
- **Схема записи:** $H_2(Pt) \mid H^+$
- **Уравнение Нернста:**

$$\phi_{2H^+/H2} = -0{,}059pH(B)$$

Достоинства:
высокая точность

Недостатки:
капризен в работе

2. Хингидронный электрод



хингидрон гидрохинон хинон

Редокс-реакция:

Хинон + $2H^+$ + $2e^-$ ⇄ Гидрохинон

Схема записи: **Pt ‖ х,гх, pH**

$$\phi_{хг} = \phi^0_{хг} - 0{,}059pH\ (В)$$

$\phi^0_{хг}$ = 0,699 В

Достоинства:

- простота изготовления

Недостатки:

- вносит постороннее вещество
- работает лишь при pH менее 8

Электроды сравнения

Электрод, потенциал которого известен и постоянен

Металл	трудно растворимая соль металла	растворимый электролит с одноименным анионом
Me	MeAn	KatAn

Схема записи: $Me \mid MeAn, An^-$ (электроды II рода)

Хлорсеребряный электрод

Редокс-реакция:

$$Ag^+ + e^- \rightleftarrows Ag$$
$$Ag^+ + Cl^- \rightleftarrows AgCl$$

Схема записи:

$$Ag \mid AgCl, Cl^-$$

$$\phi_{хс} = \phi^0_{хс} - 0{,}059 \lg a_{Cl^-} \quad \phi_{хс}^0 = 0{,}222 \text{ В}$$

$\phi_{хс}$(в насыщенном KCl) = 0,202 В

Электрические цепи гальванического элемента

Химические цепи

- состоят из электродов *различной* природы

Концентрационные цепи

- состоят из одинаковых электродов, погруженных в растворы с разной концентрацией одного и того же иона

Определение pH раствора с помощью хлорсеребряно - водородной химической цепи

1. Определение электрода – катода.

$\phi_{катода} > \phi_{анода}^0$

$\phi_{хс}$(насыщ.) = 0,202 В > $\phi_{н}^0 = 0$

катод анод

2. Запись цепи.

$$(-)\ H_2(Pt)\,|\,H^+_x\,||\,AgCl,\ KCl(нас.)\,|\,Ag\ (+)$$

3. Расчет ЭДС.

$$E(опыт) = \phi_{хс} - \phi_{н} = 0{,}202 - (-0{,}059\ pH_x)$$

4. Расчет pH.

$$pH_x = \frac{E - 0{,}202}{0{,}059}$$

Определение pH раствора с помощью хингидрон-хингидронной концентрационной цепи

1. Определение электрода – катода.

Катод – электрод, погруженный в более концентрированный раствор (для pH – зависимых электродов).

pH раствора в электроде сравнения = 2	Исследуемый раствор – моча (pH>2)
катод	анод

2. Запись цепи.

$$^{-}\ Pt|pH_x,\ x,\ гх\ ||\ pH = 2,\ x,\ гх|Pt^{+}$$

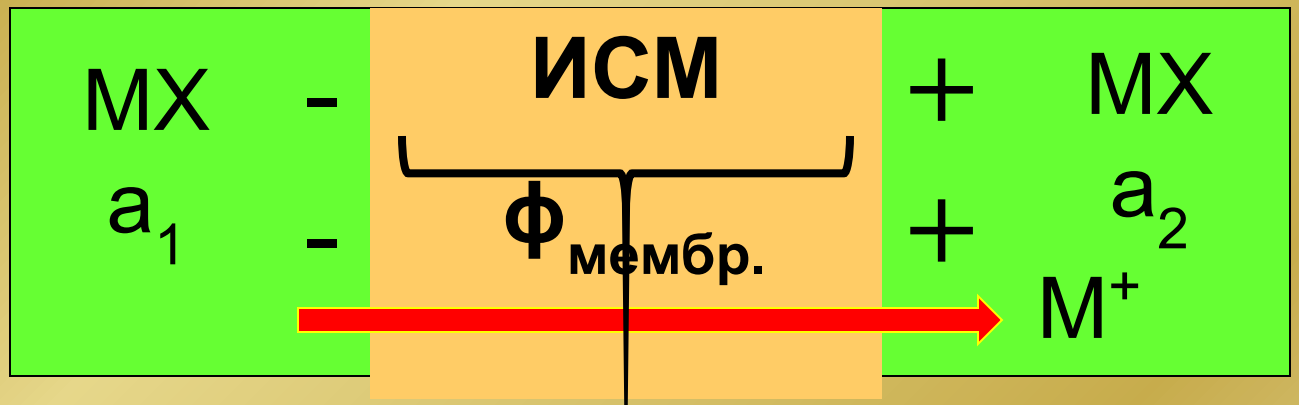
3. Расчет эдс.

$$E(опыт) = 0{,}699 - 0{,}059pH_{станд.} - 0{,}699 + 0{,}059pH_x$$

$$pH_x = \frac{E}{0{,}059} + pH_{станд}$$

Ионометрия

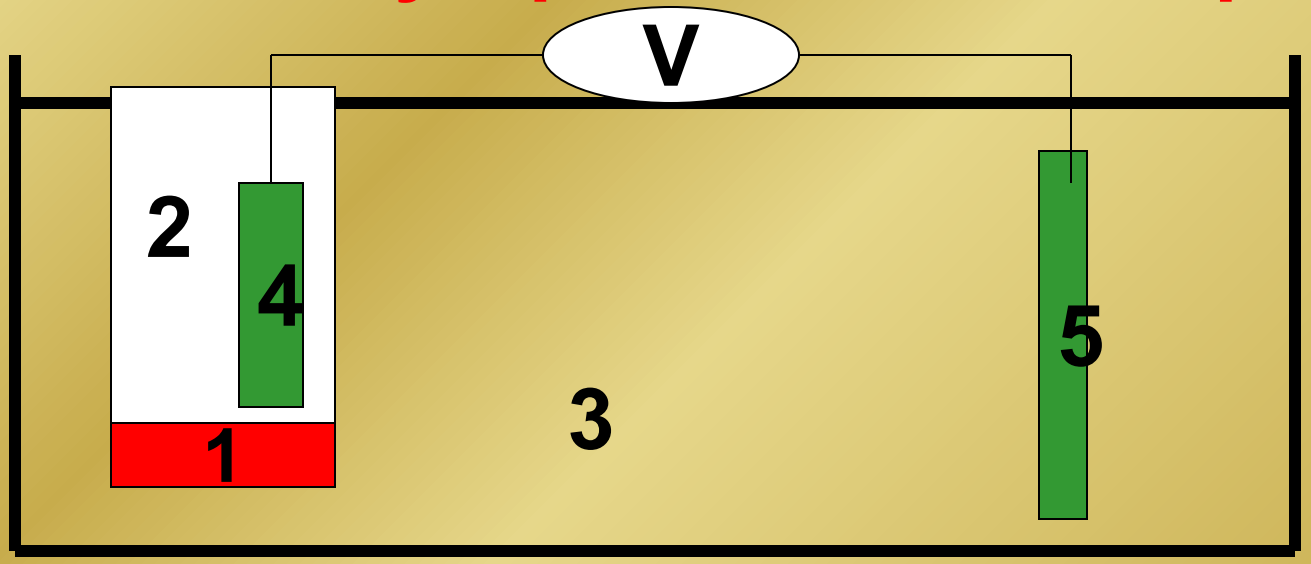
Разновидность потенциометрического метода определения активности ионов (молекул) с применением в качестве электрода определения ионоселективных электродов (ИСЭ).



ИСМ – ионоселективная мембрана

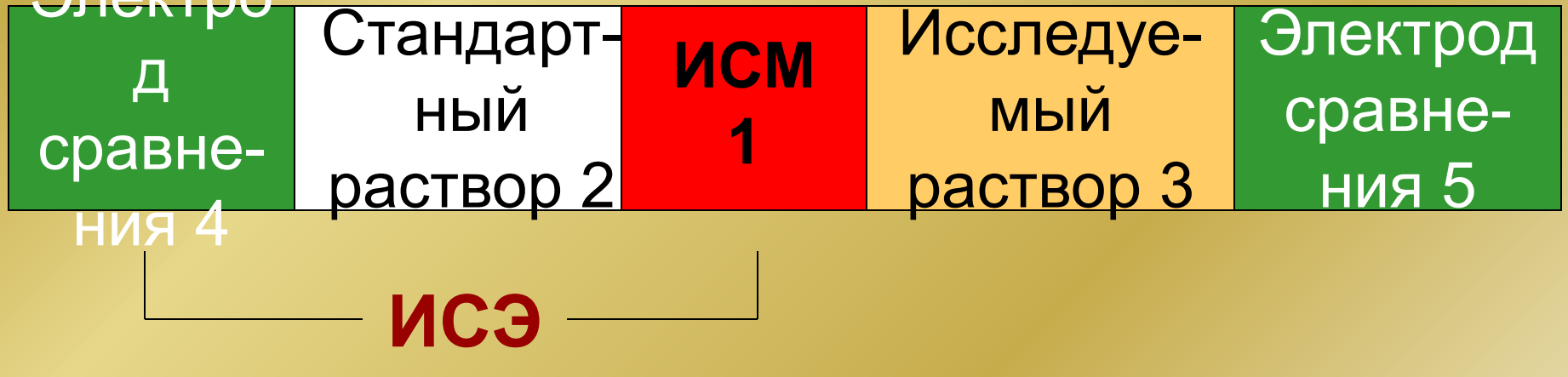
ИСМ проницаема для ионов M^+; $a_1 > a_2$

Схема устройства иономера



1 - ионоселективная мембрана **2 - стандартный раствор**

3 - исследуемый раствор **4,5 - электроды сравнения**



Расчет активных ионных концентраций для идеального электрода

Мембранный потенциал

$$\varphi_{мембр} = const + \frac{0,059}{Z} \lg a_1$$

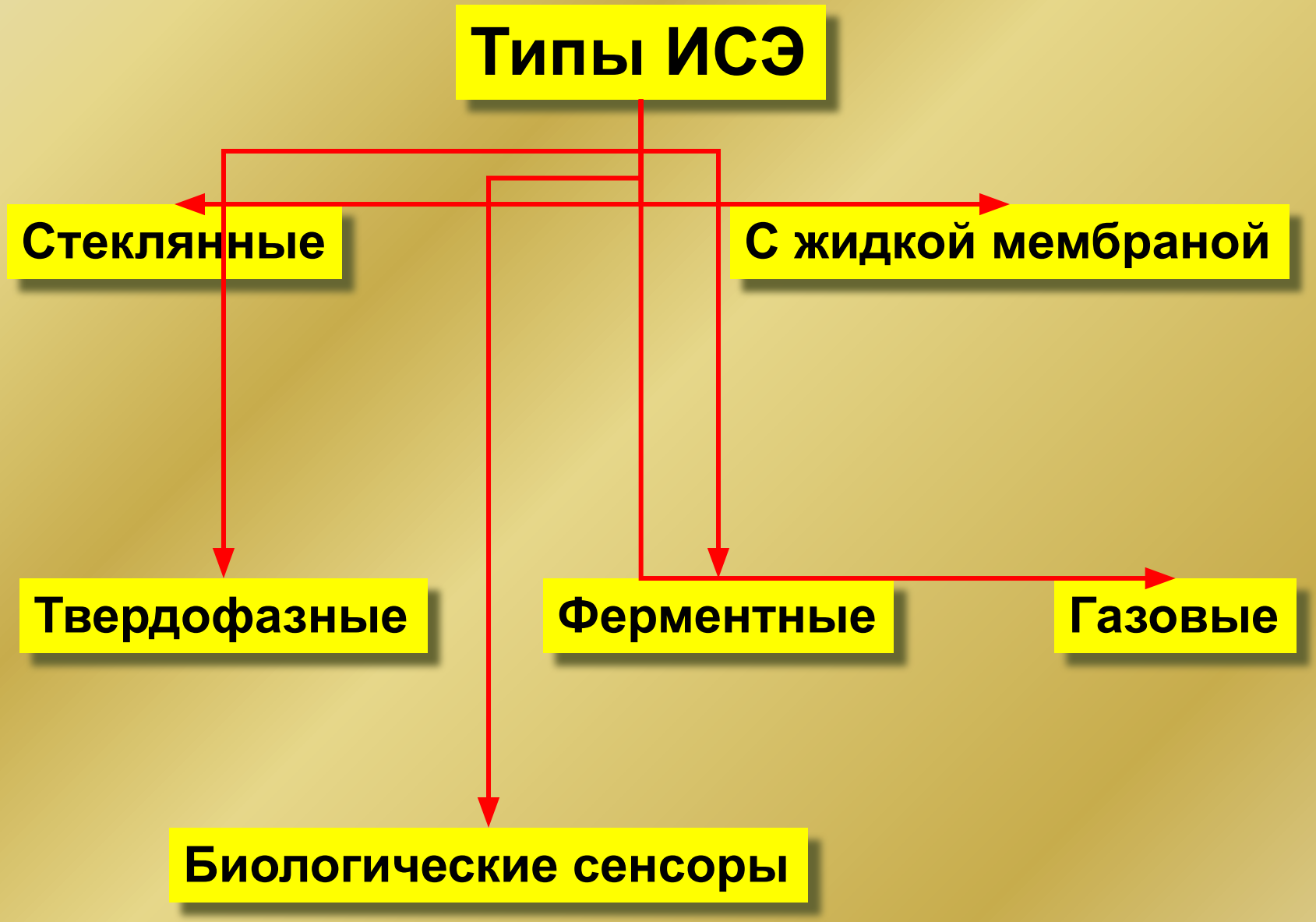
Z – заряд мигрирующего иона

$$E = E^0 \pm \frac{2,3RT}{zF} \lg a_M$$

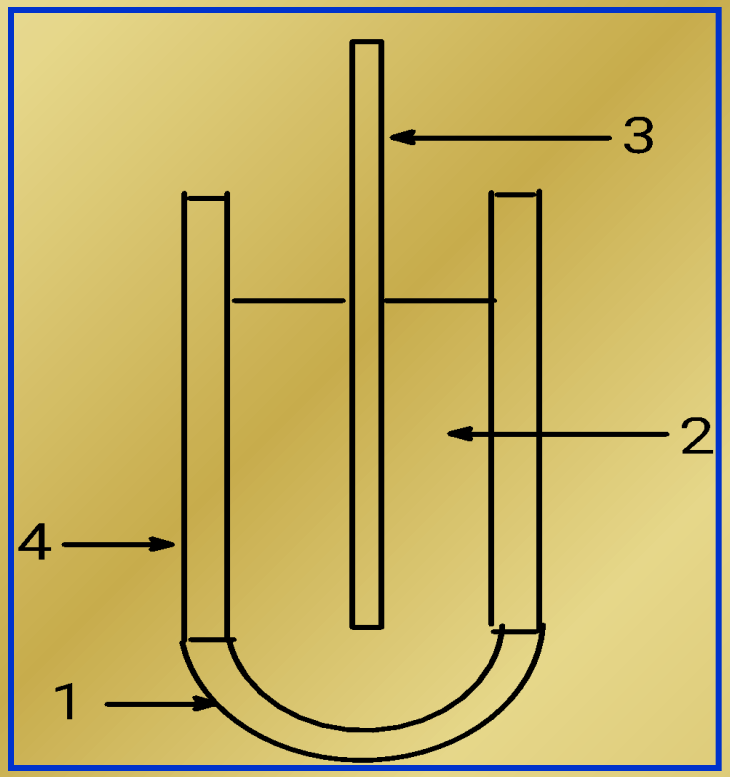
E – э.д.с. системы **E^0 – const для данного прибора**

+ (-) – для катионов (анионов), соответственно

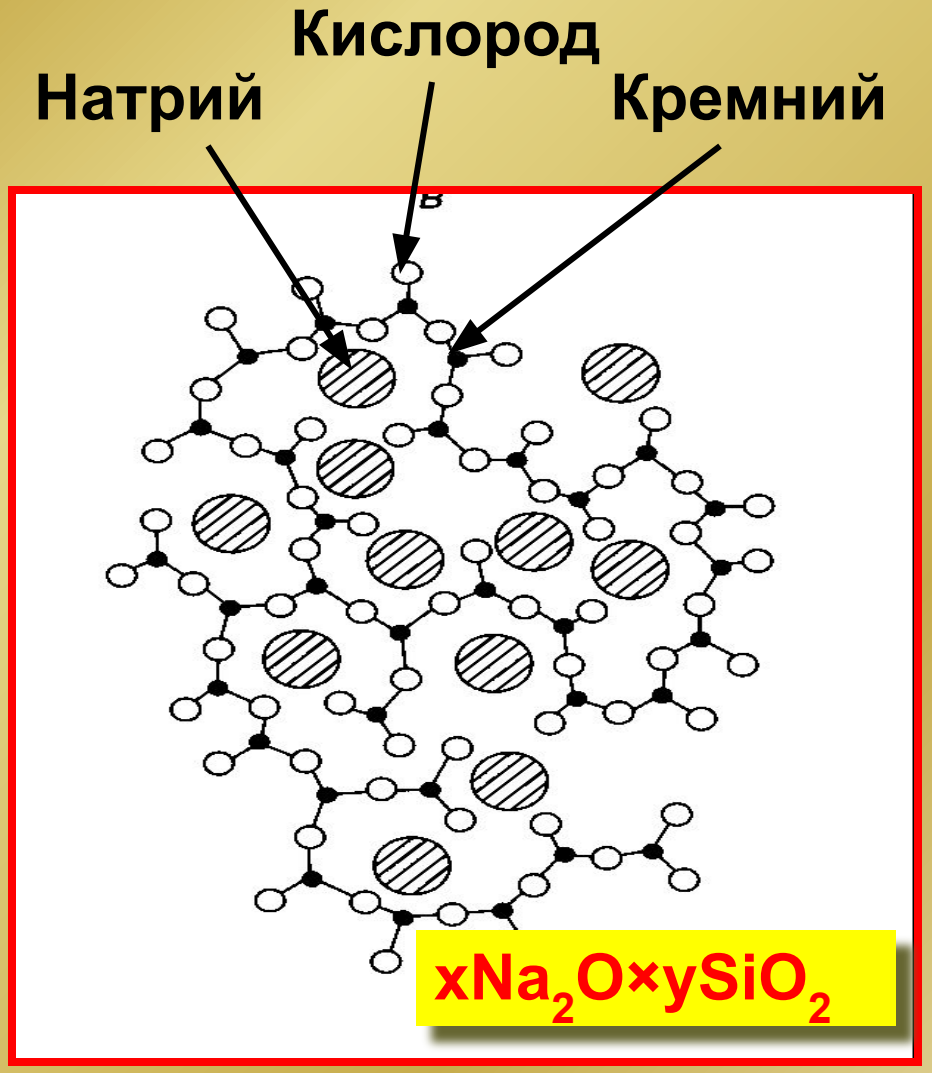
Вид электродной функции для иона M+
ЭДС, мВ
Нернстовская область
Eоп
pM
6
pMоп
4
2
0
График (E-pM) строится на основании измерения ЭДС стандартных растворов


Типы ИСЭ
Стеклянные
С жидкой мембраной
Твердофазные
Ферментные
Газовые
Биологические сенсоры

Стеклянные электроды

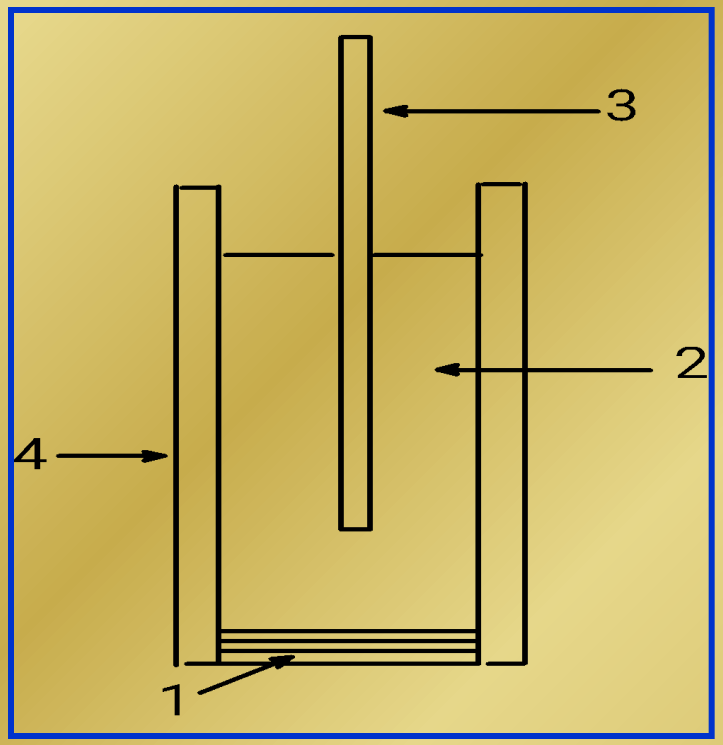


1- ИСМ
2 - стандартный раствор
3 - электрод сравнения
4 - корпус



Важнейшие стеклянные электроды – pH, pNa

Твердофазные электроды



1 - ИСМ
2 - стандартный раствор
3 - электрод сравнения
4 - корпус

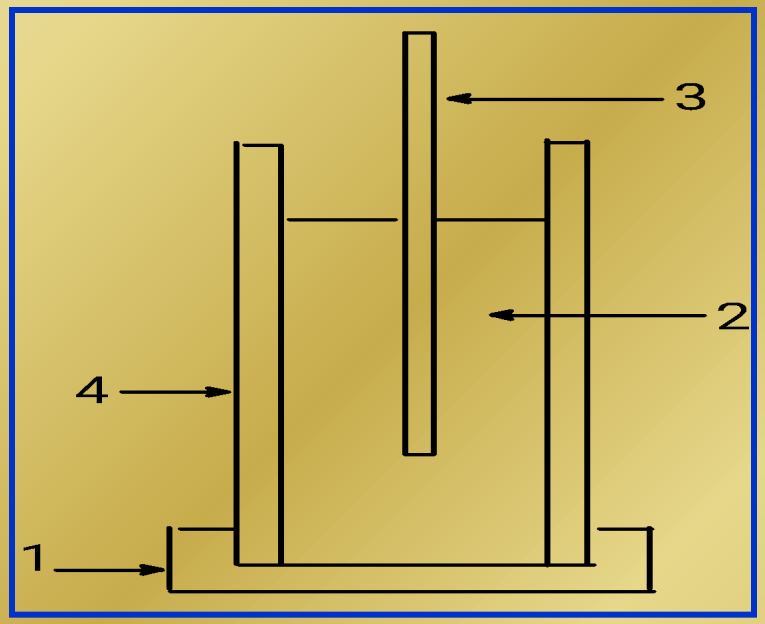
Возможно определение ионов, входящих в состав мембраны, а также ионов, способных взаимодействовать с ее активными центрами.

Материал мембран – LaF_3, AgCl, Ag_2S, CuS, др.

- Монокристаллические
- Поликристаллические

Важнейшие твердофазные электроды – pAg, pF, pCl, pS, pBr, pCN, pCu, pPb

Электроды с жидкой мембраной



1 - ИСМ

2 - стандартный раствор

3 - электрод сравнения

4 - корпус

Электрод представляет собой диафрагму, поры которой заполнены раствором активного вещества в орг. растворителе.

Активные компоненты жидких мембран

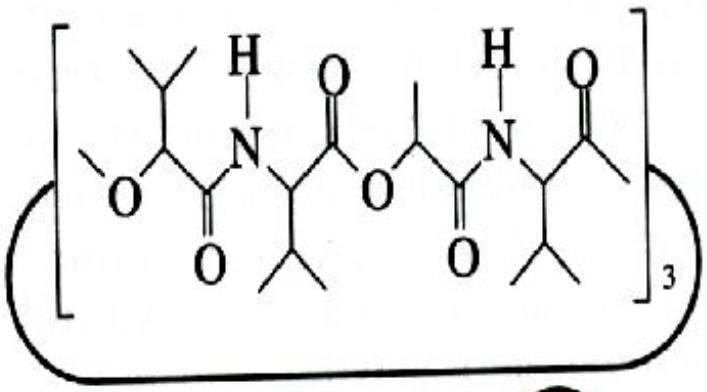
Комплексоны ← → **Ионообменники**

↓

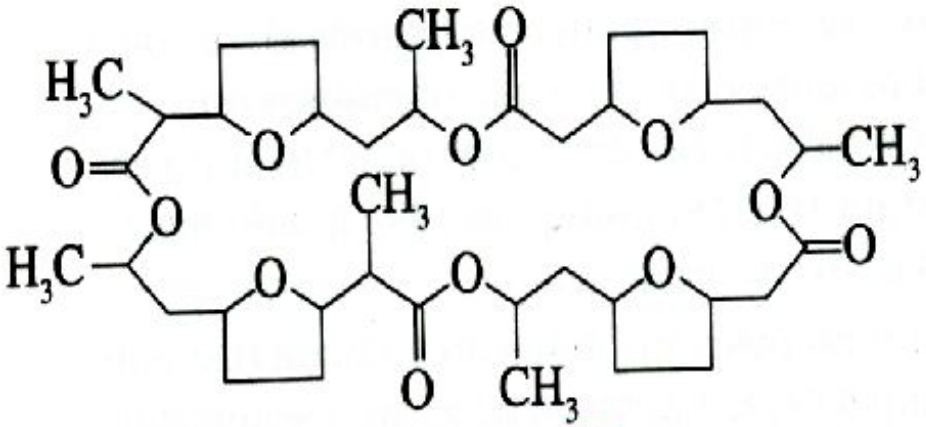
Нейтральные переносчики

Важнейшие жидкостные электроды – pK, pCa, pMg, pNO_3

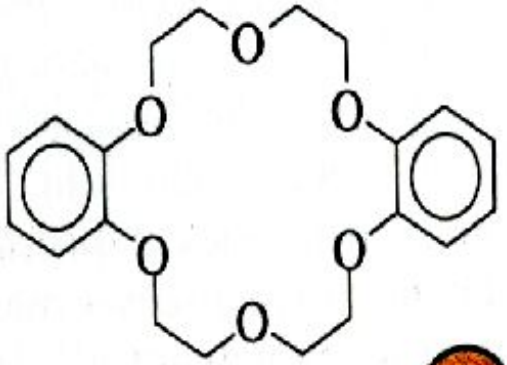
Природные и синтетические ионофоры



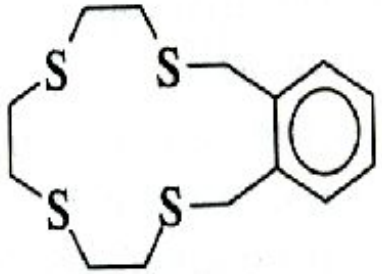
Валиномицин K^+



Нонактин NH_4^+



Дибензо-18-краун-6 K^+



Тиакраун-эфир Cu^{2+}

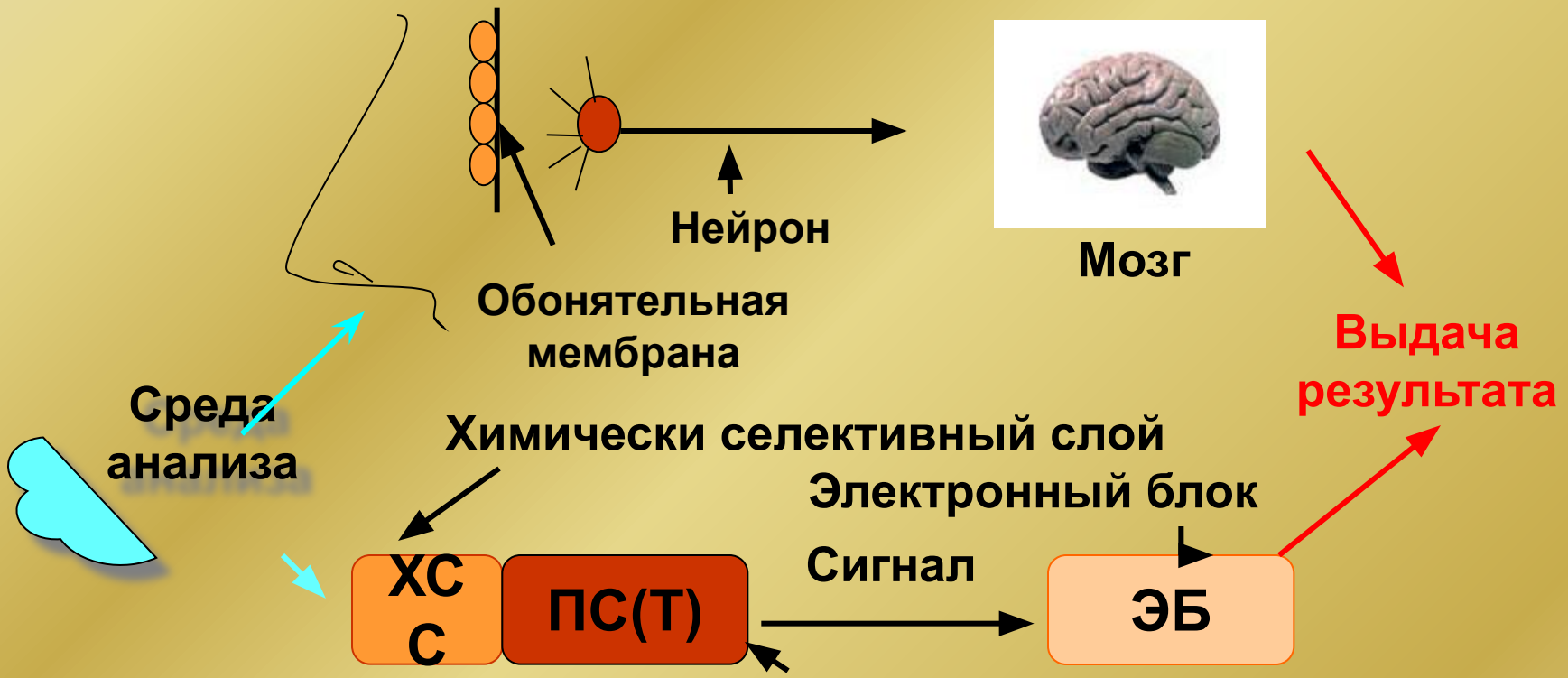
Газовые электроды

Используется промежуточная реакция, в ходе которой из молекул определяемых веществ образуются ионы, активность которых может быть определена одним из рассмотренных ранее ИСЭ

$$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H^+ + HCO_3^-$$

Газовые электроды: pCO_2, pNH_3, pH_2S

Биологические и химические сенсоры

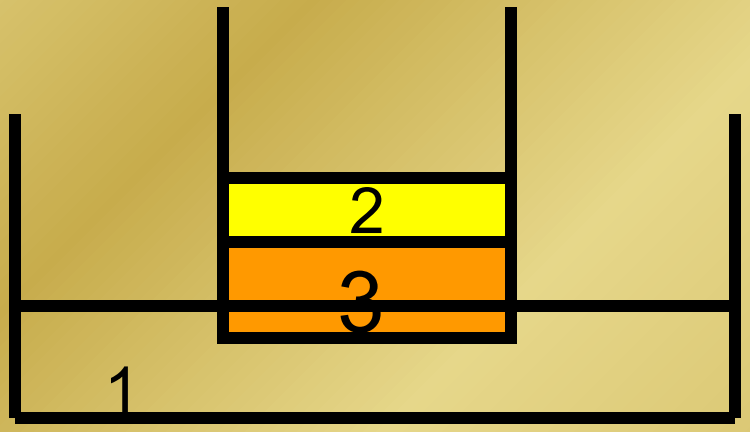


Преобразователь химической информации сигнала (трансдьюсер)

Химический сенсор – устройство, способное непрерывно измерять концентрацию какого-либо компонента и преобразовывать химическую информацию в электрический или оптический сигнал.

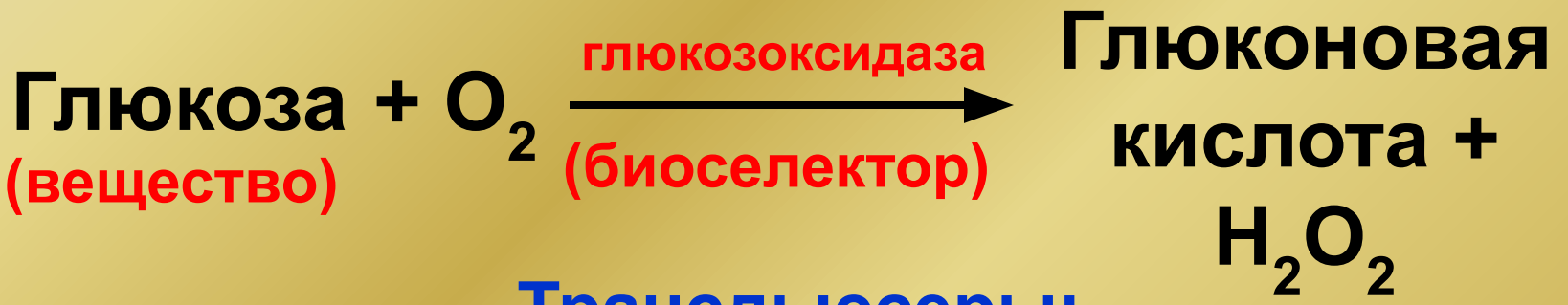
Биосенсоры

Ферментные, бактериальные и иммуноэлектроды используют биохимические реакции, отличающиеся высокой селективностью и чувствительностью.



1 – исследуемый раствор
2 – ИСМ трансдьюсера
3 – иммобилизованный биоселектор

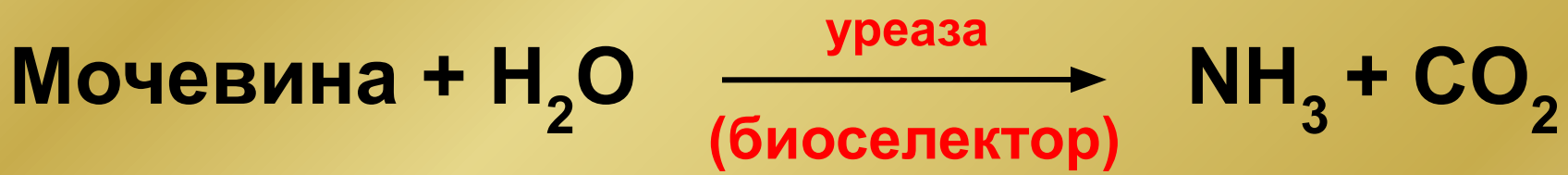
Определение концентрации глюкозы, мочевины, аминокислот, лактозы, пируватов, ФОВ и др.



Трансдьюсеры:

ИСЭ: а) pH

б) pI ($H_2O_2 + 2I^- + 2H^+ \rightarrow I_2 + 2\,H_2O$)



Трансдьюсеры:

ИСЭ: а) pNH_3 (аммиачный газоадсорбционный)

б) pNH_4

Преимущества ионометрии

- Определение активности иона на фоне его общей концентрации (уникальность метода);
- возможны измерения в окрашенных, мутных и вязких растворах;
- проба не разрушается;
- время измерения составляет несколько секунд;
- унифицированность аппаратуры для определения активности различных ионов;
- диапазон измеряемых концентраций от 1 до 10^{-6} М;
- сравнительная дешевизна приборов;
- возможность автоматизации измерений.

Применение ионометрии в медицине

Контроль (и автоматический)

- биологически активной концентрации ионов и молекул биосред (H^+, K^+, Na^+, Ca^{2+}, HPO_4^{2-}, глюкоза, мочевина и др.);
- состояния воздуха (CO, CO_2, NO, NO_2, SO_2, H_2S и др.);
- состояния природных вод (H^+,Ca^{2+}, Mg^{2+}, Hg^{2+}, Pb^{2+}, NH_4^+, S^{2-}, HPO_4^{2-} , NO_3^-, остатки пестицидов, гербицидов и др.)