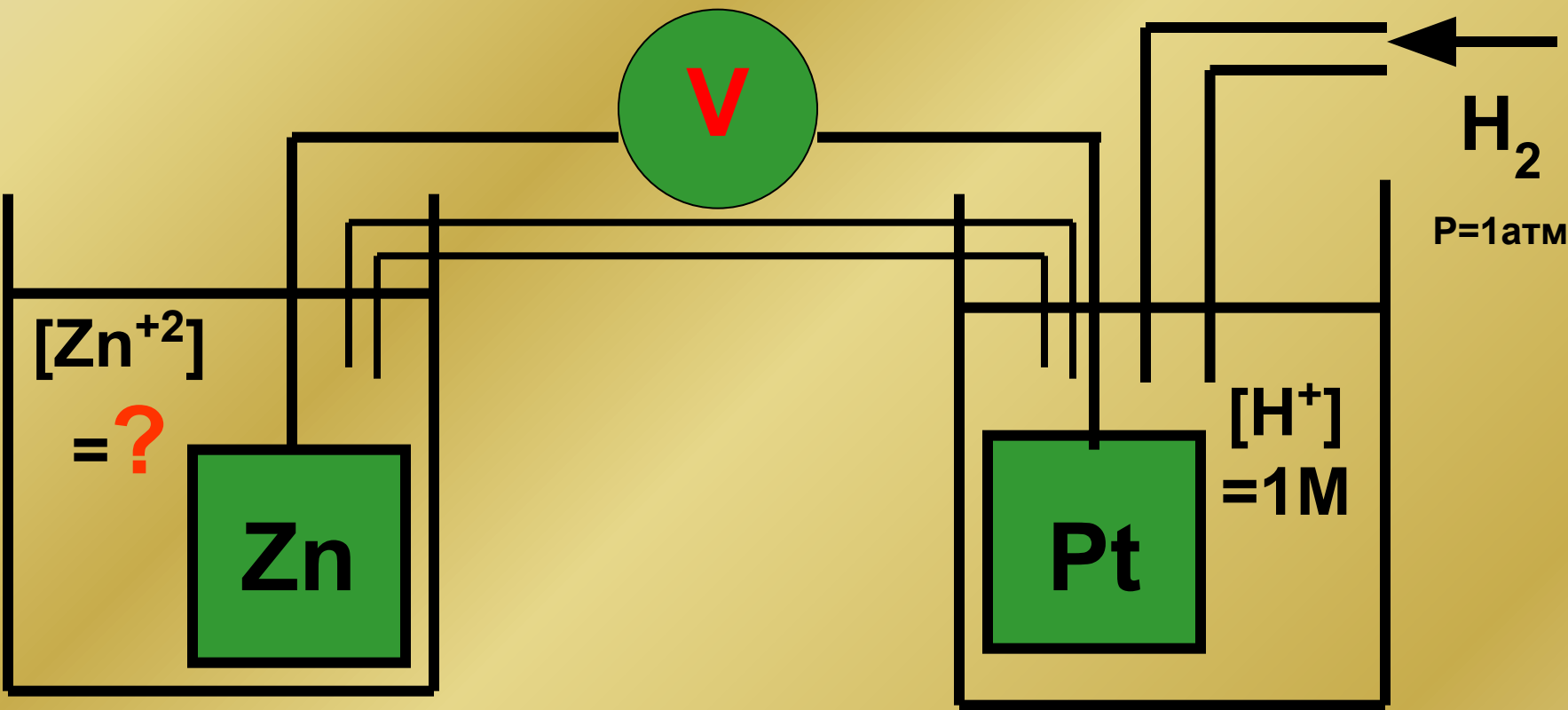




Задача: Определить концентрацию иона цинка в растворе

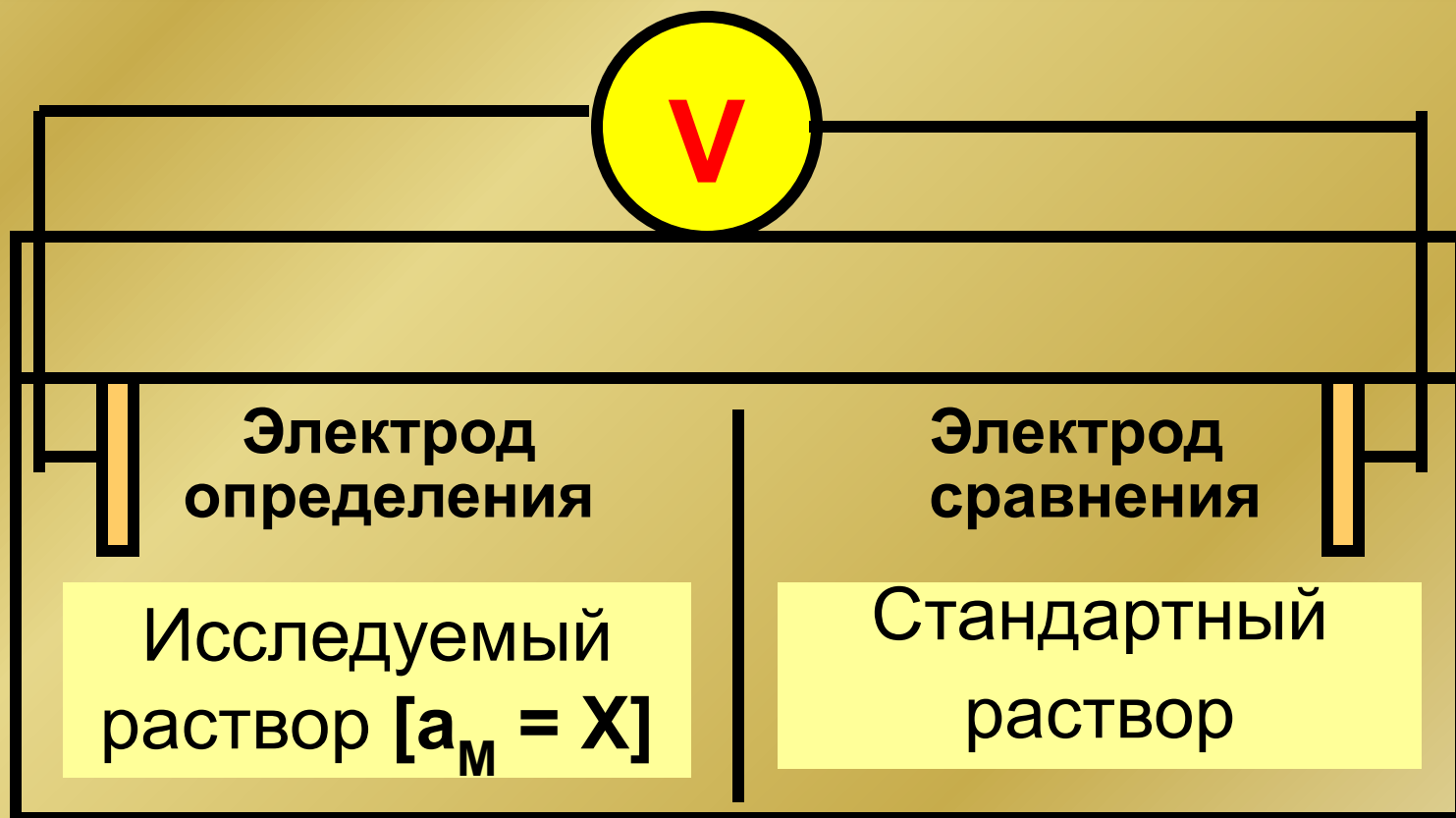


$$E(\text{опыт}) = \phi^+ - \phi^-$$

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

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:

$\text{анод} | \text{анодный раствор} || \text{катодный раствор} | \text{катод}^+$

$$\text{ЭДС (E)} = \phi_{\text{к}}^+ - \phi_{\text{а}}^-$$

Алгоритм практического определения

ЭДС (E)
опыт



$\phi_{\text{опр}}$
расчет



$a_{\text{м}}$
расчет

$$(E = \phi_{\text{к}} - \phi_{\text{а}})$$

(по уравнению
Нернста)

Электроды определения

потенциал зависит от активности определяемых ионов

pH-зависимые электроды определения

1. Водородный электрод (Электрод I рода)

- Редокс-реакция: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$
- Схема записи: $\text{H}_2(\text{Pt}) \mid \text{H}^+$
- Уравнение Нернста:

$$\phi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059\text{pH}(\text{В})$$

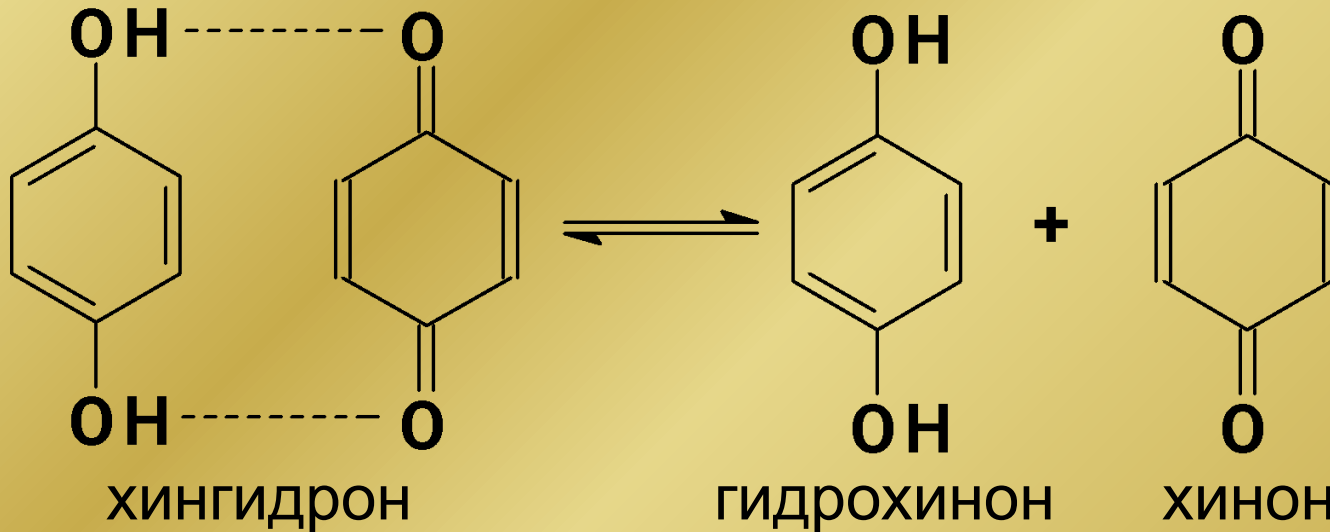
Достоинства:

высокая точность

Недостатки:

капризен в работе

2. Хингидронный электрод



Редокс-реакция:



Схема записи: Pt | х,гх,

$$\phi_{\text{хг}} = \phi_{\text{хг}}^0 - 0,059 \text{pH} \quad (\text{В}) \quad \phi_{\text{хг}}^0 = 0,699 \text{ В}$$

Достоинства:

- простота изготовления

Недостатки:

- вносит постороннее вещество
- работает лишь при pH менее 8

Электроды сравнения

Электрод, потенциал которого известен и постоянен

Металл

Me

труднорастворимая
соль металла

MeAn

растворимый
электролит с
одноименным
анионом

KatAn

Схема записи: $\text{Me} | \text{MeAn}, \text{An}^-$ (электроды II рода)

Хлорсеребряный электрод



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

$$\phi_{\text{хс}} (\text{в насыщ. KCl}) = 0,202 \text{ В}$$

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.

$$\phi_{\text{катода}} > \phi$$

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

катод **анод**

2. Запись цепи.



3. Расчет ЭДС.

$$E(\text{опыт}) = \phi_{\text{хс}} - \phi_{\text{H}} = 0,202 - (-0,059 \text{ pH}_{\text{x}})$$

4. Расчет pH.

$$\text{pH}_{\text{x}} = \frac{E - 0,202}{0,059}$$

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

катод

Исследуемый раствор –
моча (pH > 2)

анод

2. Запись цепи.



3. Расчет ЭДС.

$$E(\text{опыт}) = 0,699 - 0,059 \text{pH}_{\text{станд.}} - 0,699 + 0,059 \text{pH}_x$$

$$\text{pH}_x = \frac{E}{0,059} + \text{pH}_{\text{станд}}$$

Ионометрия

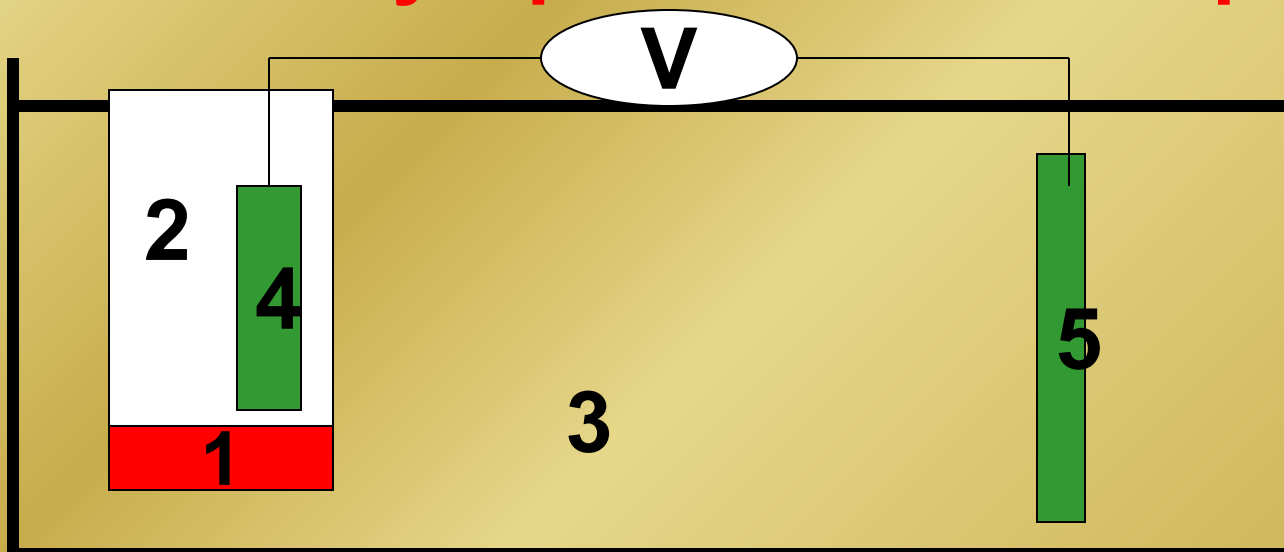
Разновидность потенциометрического метода определения активности ионов (молекул) с применением в качестве электрода определения ионоселективных электродов (ИСЭ).



ИСМ – ионоселективная мембрана

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

Схема устройства иономера

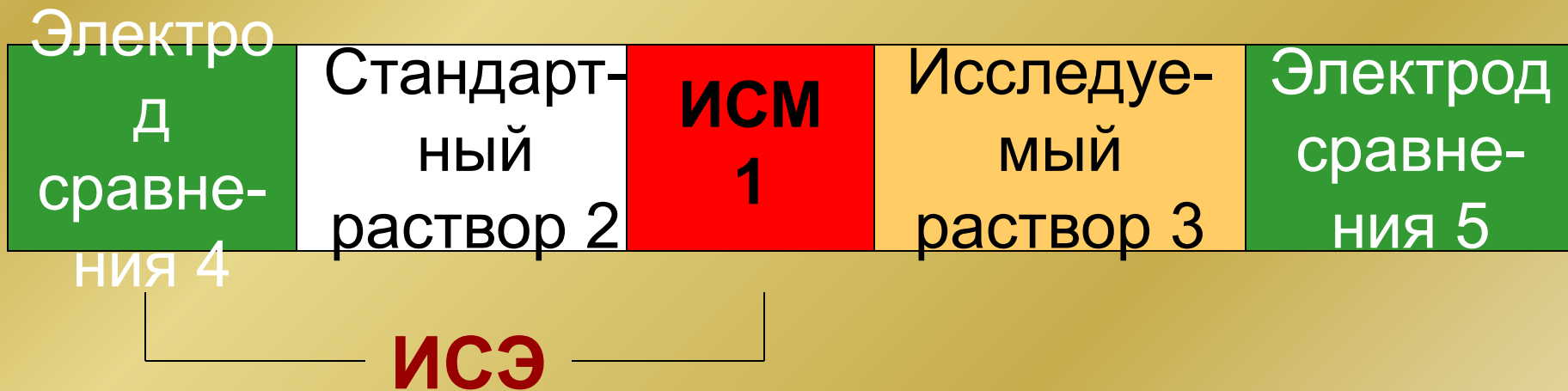


1 - ионоселективная мембрана

2 - стандартный раствор

3 - исследуемый раствор

4,5 - электроды сравнения



Расчет активных ионных концентраций для идеального электрода

Мембранный потенциал

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

Z – заряд мигрирующего иона

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

E – э.д.с. системы **E⁰** – const для данного прибора

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

Вид электродной функции для иона M^+



График (E- ρM) строится на основании измерения ЭДС стандартных растворов

Типы ИСЭ

Стекланные

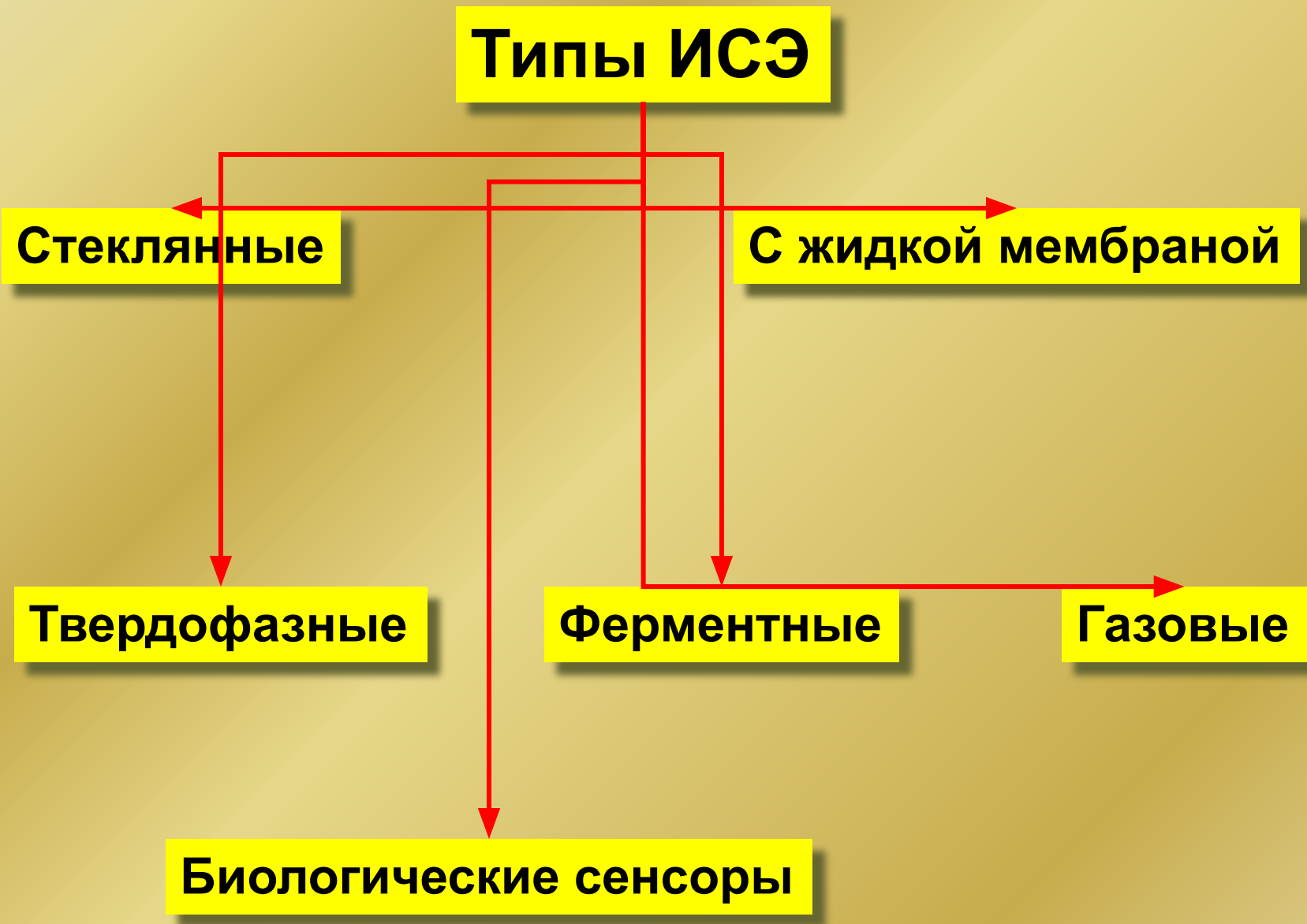
С жидкой мембраной

Твердофазные

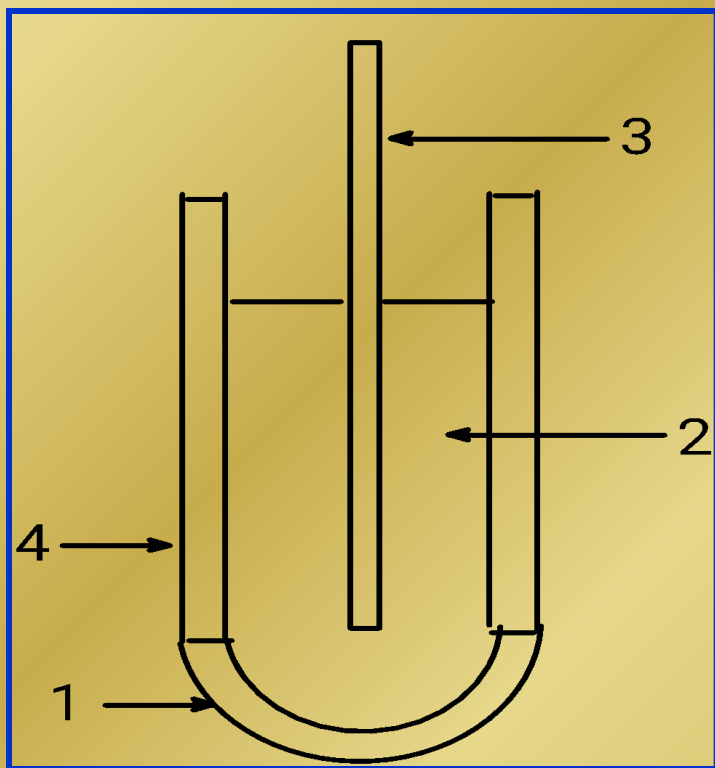
Ферментные

Газовые

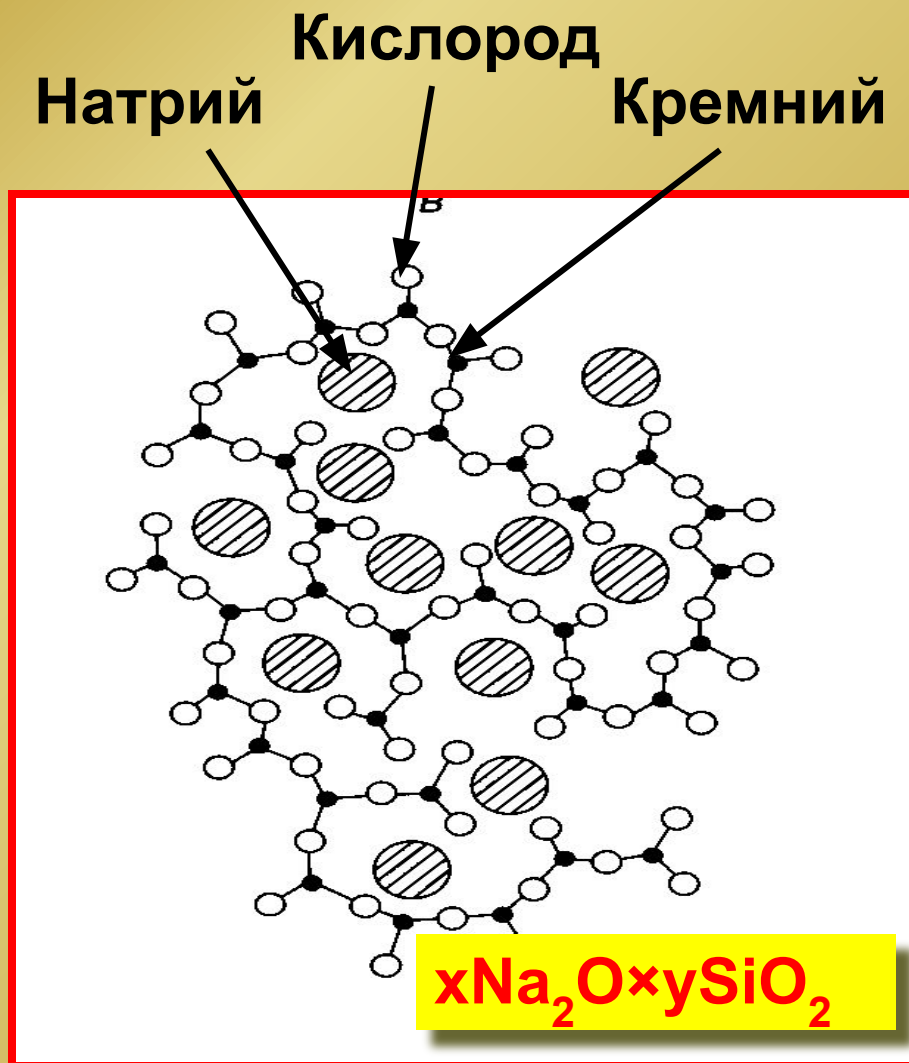
Биологические сенсоры



Стеклянные электроды

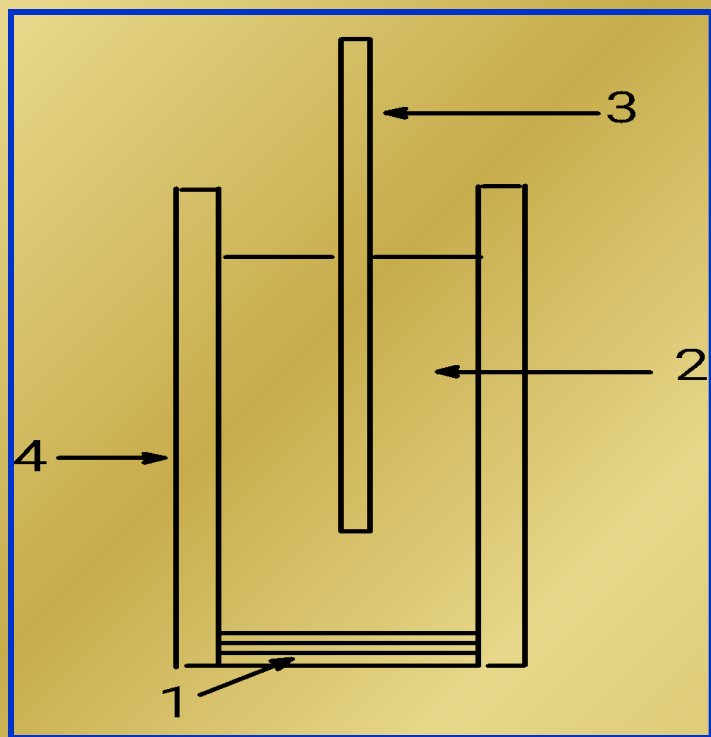


- 1- ИСМ
- 2 - стандартный раствор
- 3 - электрод сравнения
- 4 - корпус



Важнейшие стеклянные электроды – pH, pNa

Твердофазные электроды



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

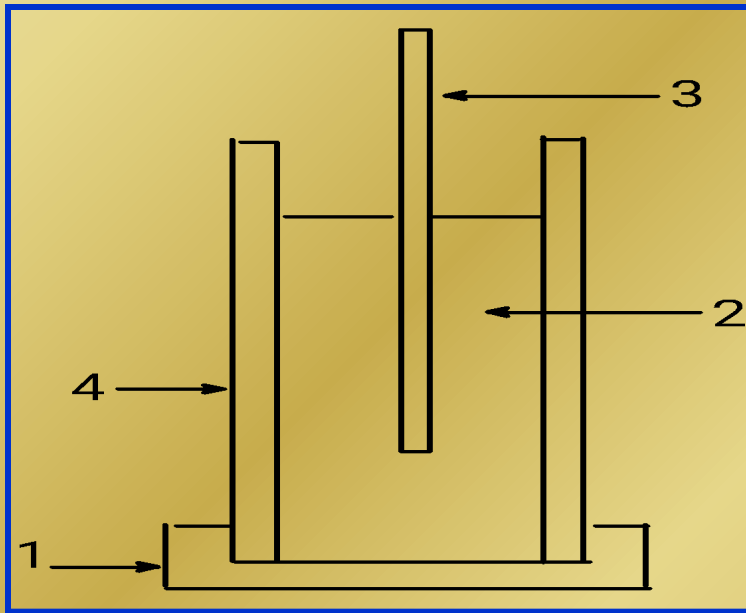
Возможно определение ионов, входящих в состав мембраны, а также ионов, способных взаимодействовать с ее активными центрами.

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

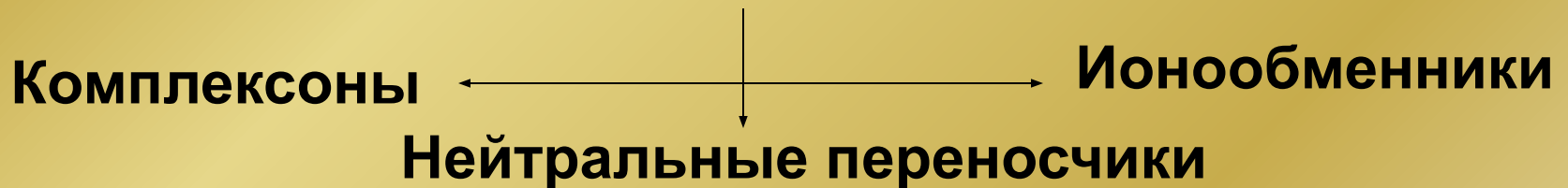
2 - стандартный раствор

3 - электрод сравнения

4 - корпус

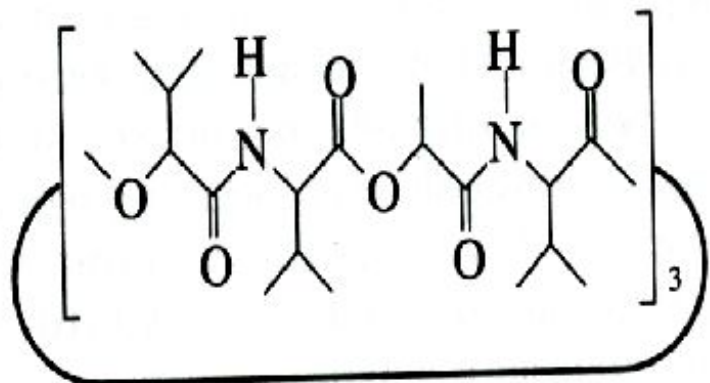
Электрод представляет собой диафрагму, поры которой заполнены раствором активного вещества в орг. растворителе.

Активные компоненты жидких мембран

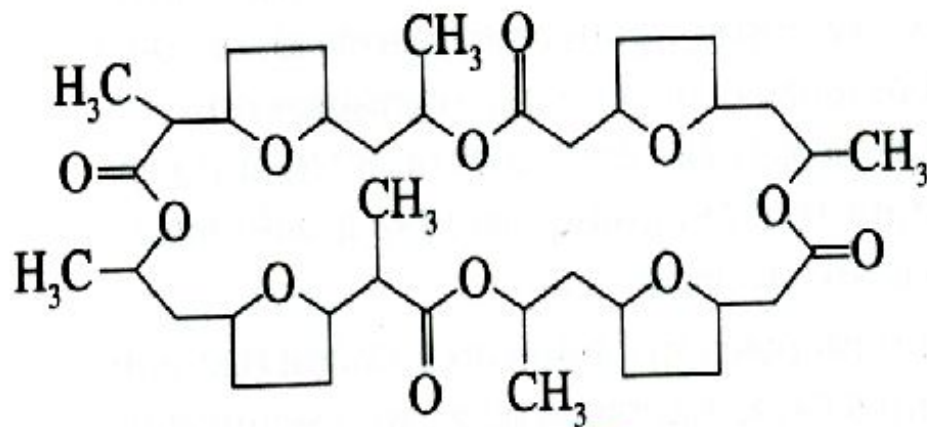


Важнейшие жидкостные электроды –
pK, pCa, pMg, pNO₃

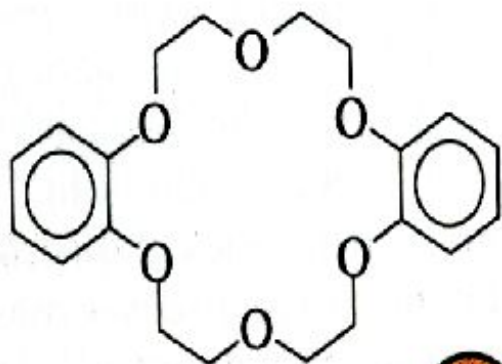
Природные и синтетические ионофоры



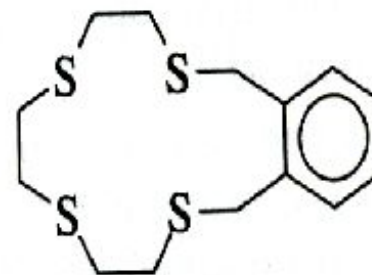
Валиномицин



Нонактин



Дибензо-18-краун-6

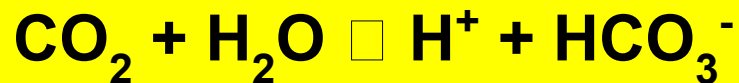


Тиакраун-эфир



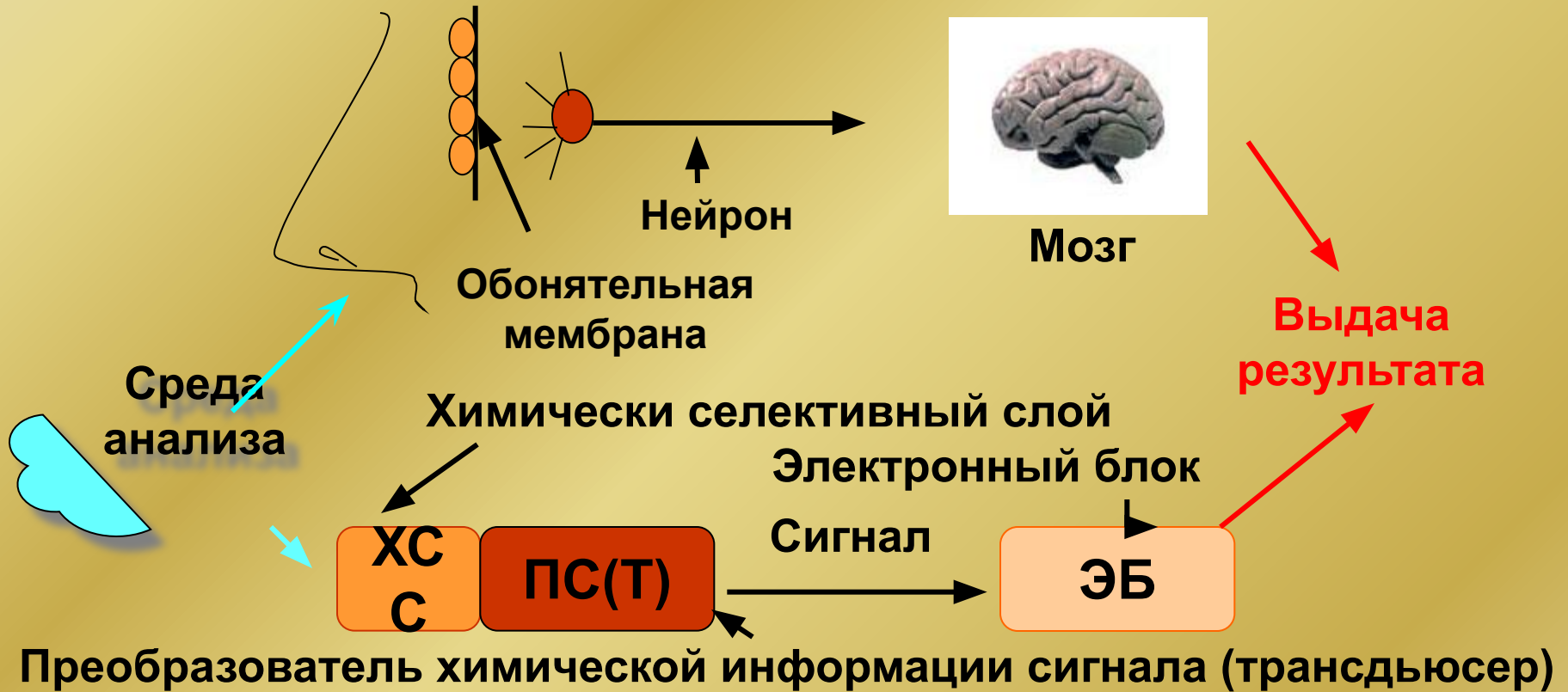
Газовые электроды

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



Газовые электроды: $p\text{CO}_2$, $p\text{NH}_3$, $p\text{H}_2\text{S}$

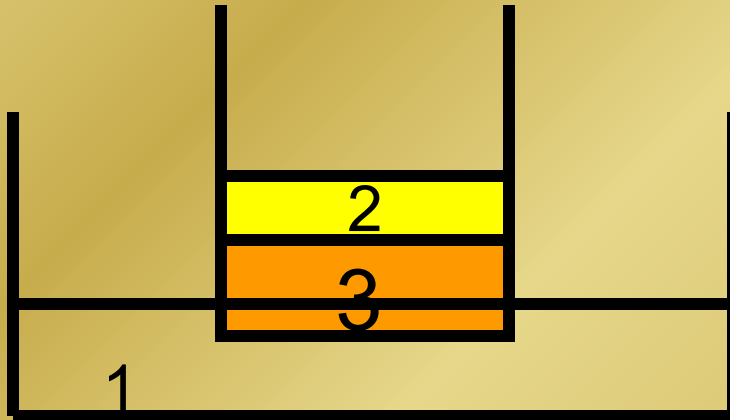
Биологические и химические сенсоры



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

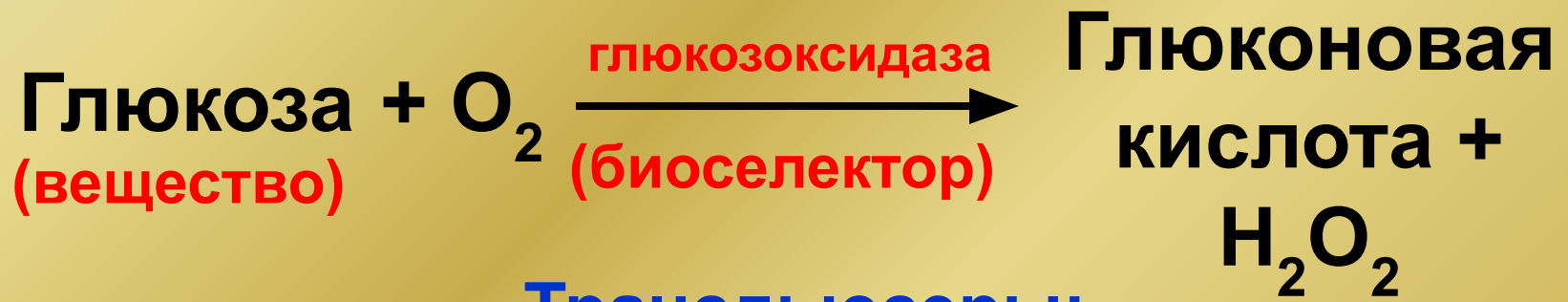
Биосенсоры

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



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

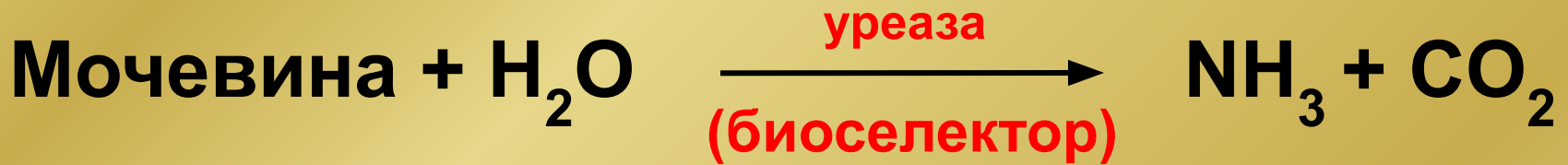
Определение концентрации глюкозы, мочевины, аминокислот, лактозы, пируватов, ФОВ и др.



Трансдьюсеры:

ИСЭ: а) рН

б) рI ($\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$)



Трансдьюсеры:

ИСЭ: а) рNH₃ (аммиачный газоадсорбционный)

б) рNH₄

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, мочевины 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.)