

Министерство образования и науки России  
Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего профессионального образования  
«Казанский национальный исследовательский  
технологический университет»

Н.И. Мовчан, Т.С. Горбунова,  
И.И. Евгеньева, Р.Г. Романова

**АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ:  
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ  
МЕТОДЫ АНАЛИЗА**

Учебное пособие

Казань  
Издательство КНИТУ  
2013

УДК 543  
ББК 24.4 А64

**Мовчан Н.И.**

Аналитическая химия : физико-химические и физические методы анализа : учебное пособие / Н.И. Мовчан [и др.]; М-во образ. и науки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. – Казань : изд-во КНИТУ, 2013. – 236 с.  
ISBN 978-5-7882-1454-2

Учебное пособие разработано в соответствии с требованиями ФГОС ВПО третьего поколения и рабочими программами КНИТУ по дисциплинам «Аналитическая химия и ФХМА», «Аналитическая химия» и «Физико-химический анализ».

Учебное пособие имеет производственную направленность и содержит разделы, посвященные аналитическому контролю производства, организации работы аналитической службы на предприятиях, особенностям анализа профильных групп объектов. Вместе с тем значительное место в нем уделено ознакомлению с фундаментальными основами науки, описанию принципов, обуславливающих разнообразные физико-химические и физические методы анализа. Учебное пособие отвечает современному содержанию аналитической химии науки и практики работы аналитических служб.

Предназначено для студентов и аспирантов технологических специальностей.

Подготовлено на кафедре аналитической химии, сертификации и менеджмента качества.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Казанского национального исследовательского технологического университета

Рецензенты: зав кафедрой химии и экологии КНИТУ (КАИ)

д-р хим. наук, проф. *Ю.А. Тунакова*

д-р хим. наук, проф. кафедры

аналит. химии КФУ *Л.Г. Шайдарова*

ISBN 978-5-7882-1454-2

© Мовчан Н.И., Горбунова Т.С., Евгеньева И.И., Романова Р.Г., 2013

© Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2013

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Современная аналитическая химия связана с бурным развитием и широким применением инструментальных методов анализа. Их возрастающая роль обусловлена аналитическими возможностями методов и постепенным внедрением в практику промышленного анализа коммерчески доступных приборов.

Физико-химические методы широко используют для аналитического контроля производства, хотя эти методы часто уступают по производительности, экспрессности, пределам обнаружения / чувствительности и др. параметрам физическим методам. Физические методы основаны на измерении характеристик физических (главным образом, ядерных, атомных, молекулярных) свойств, обуславливающих химическую индивидуальность определяемых компонентов. Физические методы отличаются чрезвычайно низкими пределами обнаружения, экспрессностью. Они широко используются при автоматизации технологических процессов. Они применяются также при проведении неразрушающего, дистанционного и локального анализов.

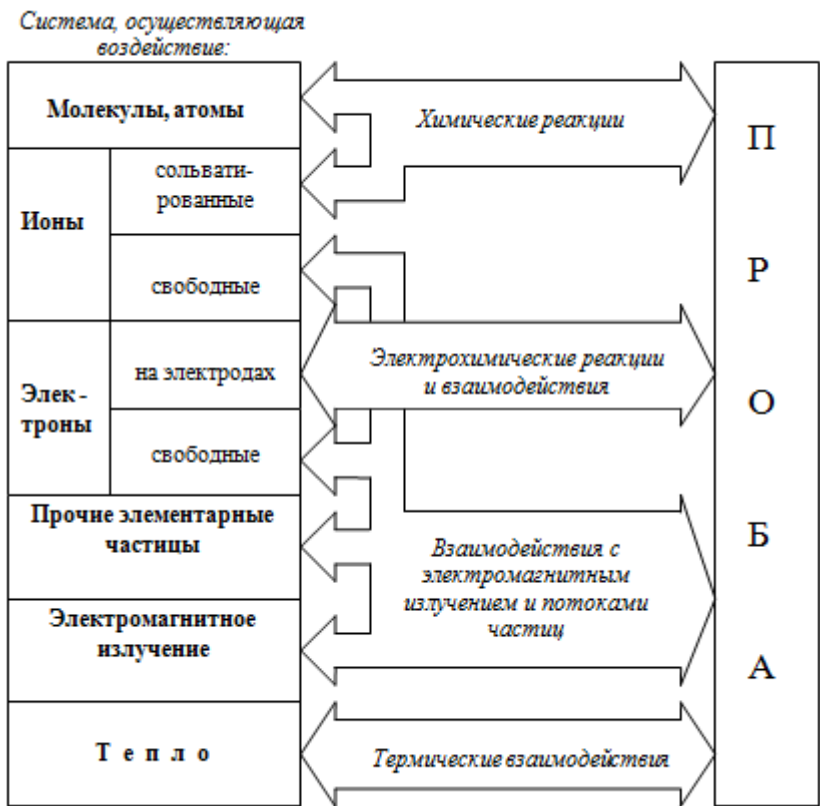
Ввиду большого разнообразия инструментальных методов анализа, основанных на сложных физических явлениях и процессах, необходима их систематизация. Существуют разные классификации инструментальных методов. При дальнейшем рассмотрении целесообразно опираться на определяющий признак метода – принцип, т.е. какое-либо явление или процесс, лежащие в основе метода. К ним относятся процессы взаимодействия физического поля или вещества с исследуемым объектом.

В зависимости от свойств анализируемой среды и явлений, протекающих в ней, иначе говоря, в зависимости от принципа можно выделить:

- химические методы, основанные на протекании химических реакций;
- термические методы, основанные на молекулярно-тепловых свойствах или термических процессах и явлениях;
- электроаналитические методы, основанные на взаимодействии вещества с электрическим полем и электрохимических процессах, протекающих в них;

- магнитные методы, основанные на взаимодействии вещества с магнитным полем и магнитных свойствах сред;
- методы, основанные на взаимодействии вещества с электромагнитным и/или корпускулярным (потоком частиц) излучением (в т.ч. спектроскопические методы);
- хроматографические методы, основанные на явлении динамической сорбции.

Для иллюстрации на рис. 1 приведены некоторые виды взаимодействий, определяющие принципы, положенные в основу ряда методов.



*Рисунок 1 - Виды взаимодействий, определяющие принципы, лежащие в основе ряда методов*

# 1. Электроаналитические методы

## 1.1 Теоретические основы электроаналитических методов

Электроаналитические методы относятся к наиболее ранним инструментальным методам анализа, которые получили свое развитие в начале 20 века.

В электроаналитических методах используется *принцип возбуждения вещества электрическим полем*.

Источником возбуждения служат налагаемые от внешнего источника напряжение (разность потенциалов), сила тока, емкость, частота и другие характеристики поля, избирательно воздействующие на исследуемую систему.

Исследуемый объект (раствор пробы) претерпевает возмущение, выражающееся в изменении его электрических свойств.

При выполнении электрометрических измерений раствор помещают в ячейку, выполняющую роль датчика (источника сигнала). Поскольку передающая часть электрической цепи всегда содержит электроды (чувствительный элемент датчика), именно процессы, происходящие на электродах, были положены в основу классификации электроаналитических методов (рис. 2).



Рисунок 2 - Классификация электроаналитических методов

Такими процессами могут быть:

- воздействия, сопровождающиеся электродной реакцией с переносом электронов (электрохимической реакцией);
- воздействия без электродной реакции (без переноса электронов).

Измеряемыми величинами (измерительными сигналами), из которых можно почерпнуть информацию о природе и количестве, а в особых случаях и о строении веществ, являются такие электрические параметры, как: сила тока, потенциал электрода, количество электричества, электрическая проводимость и т.п.

*Электрохимические методы* (ЭХМ) основаны на использовании процессов, протекающих на поверхности электрода или в приэлектродном пространстве.

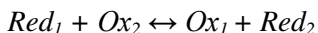
Электрохимические методы позволяют определять содержание вещества в исключительно широком диапазоне концентраций ( $1 \div 1 \cdot 10^{-9}$  моль/л) с достаточной точностью и воспроизводимостью. Они могут быть легко автоматизированы. Поэтому эти методы находят широкое применение при автоматизации контроля различных производств, а также в мониторинге окружающей среды.

### *Электрохимическая ячейка*

Для электрохимических измерений необходима электрохимическая ячейка, выполняющая роль датчика (рис. 3). Она состоит из двух полуэлементов, представляющих собой пару электродов, погруженных в раствор электролита.

Если соединить электроды внешним проводником, а растворы – «солевым мостиком», содержащим раствор KCl или какого-либо другого нереакционноспособного (индифферентного) электролита, то в этой замкнутой цепи электроны, полученные электродом  $\mathcal{E}_1$  от восстановителя  $Red_1$  в соответствии с реакцией  $Red_1 - n\bar{e} \leftrightarrow Ox_1$  перейдут по внешнему проводнику к электроду  $\mathcal{E}_2$  и будут отданы им окислителю  $Ox_2$ :  $Ox_2 + n\bar{e} \leftrightarrow Red_2$ .

В результате при замыкании цепи самопроизвольно протекает та же реакция, что и при непосредственном контакте  $Red_1$  и  $Ox_2$ :



(хотя в электрохимической ячейке реагенты  $Red_1$  и  $Ox_2$  и обе полуреакции пространственно разделены).

Включив во внешнюю цепь измерительное устройство (потенциометр или высокоомный вольтметр), можно измерить разность потенциалов между двумя электродами ( $\Delta E$ ).

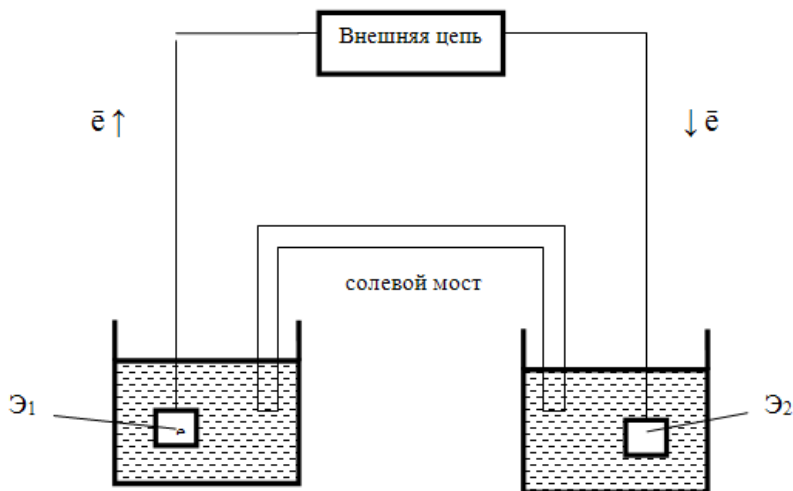


Рисунок 3 - Электрохимическая ячейка

Механизм переноса электричества в разных участках электрической цепи различен:

- 1) в металлических проводниках электричество переносят электроны;
- 2) в растворе (ионном проводнике) – ионы;
- 3) на поверхности электродов цепь замыкается за счет перехода от ионной проводимости к электронной в результате электрохимической реакции.

Под электрохимической реакцией понимают гетерогенную реакцию, происходящую между отдельными частями двух соприкасающихся электропроводящих фаз, в ходе которой ионы или электроны переходят через границу раздела фаз (чем вызывается протекание тока).

Следует различать два основных типа электрохимической ячейки (рис. 4):

1) электрохимическая ячейка, вырабатывающая электрическую энергию. Такие ячейки называют гальваническими элементами. В гальваническом элементе ток возникает в результате самопроизвольного протекания химической реакции, при этом энергия химической реакции преобразуется в электрическую. Измерительное устройство во внешней цепи выполняет пассивную роль и служит только для того, чтобы пропускать или не пропускать электроны (что имеет место в потенциометрии);

2) электрохимическая ячейка, потребляющая электрическую энергию. Такие ячейки называют электролитической ячейкой или электролизером. Если измерительное устройство заменить активным инструментом, который контролирует направление потока электронов, (например, источником питания - источником постоянного напряжения), то ячейка будет работать в режиме электролитической ячейки (будет потреблять внешнюю энергию). При этом, регулируя внешнее приложенное напряжение, можно не только изменить направление электрохимической реакции, но и контролировать глубину ее протекания (это имеет место в вольтамперометрии, кулонометрии, электрогравиметрии).

Таким образом, гальванический элемент работает за счет самопроизвольной химической реакции, протекающей до установления равновесия, а электролитическая ячейка - за счет приложенной извне электрической энергии (разности потенциалов).

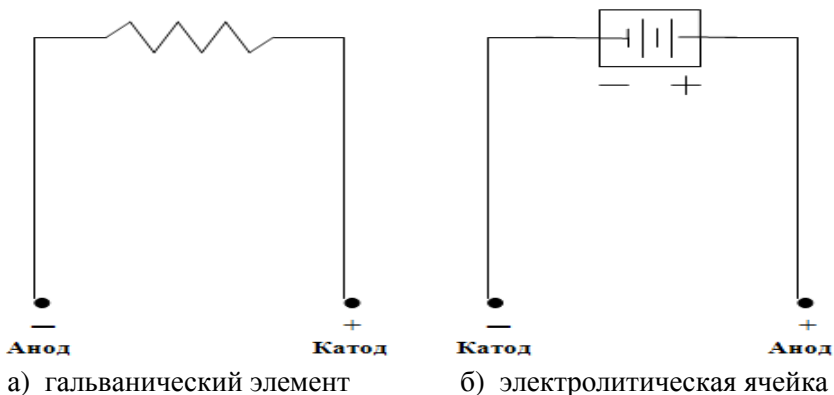


Рисунок 4 - Электрическая схема двухэлектродной ячейки



Отметим, что если в гальваническом элементе анод является отрицательно заряженным электродом, то в электролитической ячейке он считается заряженным положительно. Катод, наоборот, имеет положительный заряд в гальваническом элементе и отрицательный – в электролитической ячейке.

Ток, возникающий на аноде электролитической ячейки в результате протекания процесса окисления по реакции  $Red_1 - n\bar{e} \rightarrow Ox_1$ , называют анодным  $I_a$ . Соответственно, ток, обусловленный восстановлением окисленной формы вещества на катоде по реакции  $Ox_2 + n\bar{e} \rightarrow Red_2$ , называют катодным  $I_k$ . Поскольку и катодный и анодный ток обусловлены процессом электролиза (электрохимическими реакциями), подчиняющегося законам Фарадея, то их называют фарадеевскими токами ( $I_F$ ).

Электрохимическую ячейку принято представлять в виде схемы, в которой одинарной вертикальной чертой обозначают границу раздела фаз (жидкость/твердая фаза), двойной чертой – границу раздела раствор/раствор, а запятой разделяют компоненты одной и той же фазы.

**Пример.** Отобразите схематично электрохимическую ячейку, представляющую собой гальванический элемент, где анодом является металлическая цинковая пластина, а катодом – медная. Электроды находятся в растворах электролитов, содержащих одноименный с материалом электрода катион.

В элементе протекают следующие реакции:

- на аноде (окисление):  $Zn - 2\bar{e} \leftrightarrow Zn^{2+}$ ,

- на катоде (восстановления):  $Cu^{2+} + 2\bar{e} \leftrightarrow Cu$ .

Полная схема элемента будет иметь вид:



В состав электрохимической ячейки входят, как минимум, два электрода, один из которых – индикаторный (или рабочий), второй – электрод сравнения (может быть и третий электрод – вспомогательный).

*Индикаторным электродом* называют электрод, который способен обратимо реагировать на изменение состава анализируемого раствора, чтобы по наличию (или отсутствию) аналитического сигнала и его интенсивности можно было судить о присутствии определяемого компонента в растворе и/или его количестве.

Индикаторный электрод должен удовлетворять ряду требований:

1) электрод должен обладать механической и химической устойчивостью;

- 2) он не должен оказывать влияние на состав раствора;
- 3) обладать обратимостью (обратимость означает, что направление электродной реакции можно изменить, поменяв полярность электрода);
- 4) его потенциал должен быть воспроизводимым (воспроизводимость характеризуется величиной стандартного отклонения потенциала электрода при многократных измерениях в растворе заданной концентрации),
- 5) потенциал электрода должен устанавливаться достаточно быстро.

Поэтому индикаторные электроды, чаще всего, изготавливают из химически инертных токопроводящих материалов, таких как: благородные металлы, углеродные материалы (графит, стеклоуглерод) и другие материалы.

Если же под действием тока, протекающего через ячейку, происходит значительное изменение состава раствора, электрод является *рабочим электродом*.

*Электрод сравнения* – электрод, обладающий известным, постоянным, не зависящим от состава раствора, потенциалом, относительно которого измеряют потенциал индикаторного электрода.

Основные требования, которым должен удовлетворять электрод сравнения:

- 1) постоянство значения потенциала (независимость значения потенциала от состава раствора);
- 2) обратимость;
- 3) воспроизводимость;
- 4) электрическая и химическая стабильность (ее оценивают по смещению отклика при измерениях в потоке и по величине стандартного отклонения для заданного раствора);
- 5) низкое электрическое сопротивление;
- 6) отсутствие влияния на состав анализируемого раствора;
- 7) простота конструкции и эксплуатации.

Необходимо учитывать, что потенциалы электродов сравнения изменяются с изменением температуры, поэтому измерения следует проводить при фиксированной температуре.

Универсальным электродом сравнения является стандартный водородный электрод (СВЭ), потенциал которого принят равным 0

(ноль) вольт при любой температуре, при условии, что активность ионов водорода в растворе равна 1 моль/л, а давление газообразного водорода составляет 1 атм. ( $1,01 \cdot 10^5$  Па).

Электрохимическая система может быть равновесной и неравновесной.

При равновесии электрохимическая реакция протекает в обоих направлениях с одинаковыми скоростями. В этих условиях ток во внешней цепи не протекает и систему называют равновесной ( $I = 0$ ). Электрод в условиях равновесия приобретает потенциал, называемый равновесным.

Если через электрохимическую цепь проходит электрический ток, то электродный потенциал отличается от равновесного значения. Наступает так называемая электродная поляризация.

## 1.2 Метод потенциометрии

**Потенциометрия** – электрохимический метод исследования и анализа, основанный на зависимости между равновесным электродным потенциалом ( $E$ ) и термодинамической активностью ( $a$ ) компонентов, участвующих в электрохимической реакции:



где  $a, b, \dots, m, p, \dots$  - стехиометрические коэффициенты.

Эта зависимость описывается уравнением Нернста:

$$E = E_{Ox/Red}^0 \pm \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_A^a \cdot a_B^b}{a_M^m \cdot a_P^p}, \quad (2)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/моль·к);

$T$  – температура, К;

$n$  – число электронов, принимающих участие в электродной (электрохимической) реакции;

$F$  – постоянная Фарадея (96487 Кл на 1 моль);

$E^0$  – стандартный электродный потенциал, В (значение электродного потенциала системы для стандартных условий, когда активности всех ионов, определяющих электродный потенциал, равны 1);

$a$  – активные концентрации компонентов, участвующих в электрохимической реакции, моль/л.

Знак «+» перед предлогарифмическим множителем ставят, когда

электроактивной частицей является катион, «-» - когда электроактивной частицей является анион.

Если в реакции какие-либо компоненты находятся в стандартном состоянии, т.е. в виде твердой или газообразной фазы при давлении 1 атм., или если какие-либо молекулы присутствуют в растворе электролита в несоизмеримо большой концентрации, то их можно исключить из уравнения Нернста, приняв их активности равными единице.

Реальный потенциал системы зависит от природы и селективности электрода, применяемого для исследования данной системы; температуры; соотношения активных концентраций компонентов, участвующих в электрохимической реакции; присутствия реагентов, способных изменить это соотношение (ионов  $H^+$  или  $OH^-$ , реагентов-осадителей и реагентов-комплексообразователей).

Если уравнение электрохимической реакции представить в виде:



то уравнение Нернста (2) можно упростить:

$$E = E_{Ox/Red}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}. \quad (4)$$

Если постоянные величины объединить в одну константу, температуру, при которой проводятся измерения, принять равной 298°К, а натуральный логарифм заменить десятичным, тогда уравнение Нернста принимает вид:

$$E = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}. \quad (5)$$

В практической деятельности удобнее пользоваться концентрациями, а не активностями. Поэтому вместо стандартного потенциала  $E^0$  используют величину, называемую формальным потенциалом ( $E^0'$ ). *Формальный потенциал* - значение электродного потенциала системы при общих концентрациях окисленной и восстановленной форм, равных 1 моль/л.

Уравнение Нернста при этом приобретает вид:

$$E = E_{Ox/Red}^{0'} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C(Ox)}{C(Red)}, \quad (6)$$

где  $C(Ox)$  и  $C(Red)$  – общая концентрация окисленной и восстановленной форм вещества, моль/л.

Общая концентрация вещества ( $C(X)$ ) связана с активностью ( $a_X$ ) соотношением  $a_X = \gamma_X \cdot \alpha_X \cdot C(X)$ , где  $\gamma_X$  – коэффициент активности, зависящий от ионной силы раствора,  $\alpha_X$  – степень диссоциации (ионизации) вещества.

Таким образом, формальный потенциал зависит от ионной силы раствора, констант конкурирующих равновесий и концентрации их участников.

### *Потенциометрические измерения*

Поскольку уравнение Нернста описывает потенциал изолированного электрода - величину, которую невозможно измерить, то определяют величину потенциала данного электрода относительно потенциала другого электрода.

Для потенциометрических измерений необходимо составить гальванический элемент из подходящего индикаторного электрода и электрода сравнения и иметь прибор для измерения разности электродных потенциалов:

$$\Delta E = E_{ИЭ} - E_{ЭС}, \quad (7)$$

где  $\Delta E$  – разность потенциалов двух электродов или ЭДС (электродвижущая сила);

$E_{ИЭ}$  и  $E_{ЭС}$  – потенциалы индикаторного электрода и электрода сравнения, соответственно.

Существуют два способа измерения потенциала: компенсационный (в качестве средства измерения используют потенциометр Поггендорфа) и некомпенсационный (в качестве средства измерения используют электронный вольтметр).

Некомпенсационный способ уступает по точности компенсационному. Но его применяют чаще, т.к. он позволяет быстро измерить потенциал. Приборы, работающие по такому принципу (электронные вольтметры:  $pH$ -метры/милливольтметры или ионометры), включают электронный усилитель тока, протекающего в несбалансированной цепи. Они реагируют на изменение потенциала системы (рис. 5).

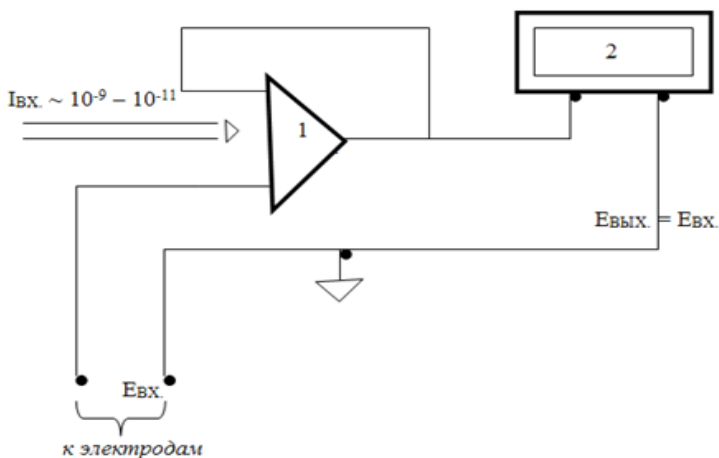


Рисунок 5 – Схема установки для измерения потенциала с помощью иономера (рН-метра)

1 – электронный усилитель тока; 2 – вольтметр (цифровой или со шкалой, калиброванной в милливольтгах (мВ) или единицах рН)

### **Классификация электродов, применяемых в потенциометрии**

В потенциометрии применяют 1 - металлические и 2 - мембранные (ионоселективные) электроды (см. рис. 6).

**1. Металлические электроды**, в свою очередь, можно разделить на активные и инертные металлические электроды.

**1.1 Инертные металлические электроды** (окислительно-восстановительные, редокс-электроды, электроды нулевого рода) изготавливают из благородных металлов (*Pt*, *Au* и др.), которые погружают в раствор, содержащий окисленные и восстановленные формы какого-либо вещества, например: *Pt | Ox, Red*. Инертные металлические электроды не участвуют в реакциях, а служат лишь для переноса электронов от восстановленной формы к окисленной.

Редокс-потенциал таких систем обусловлен равновесием (3) и может быть выражен уравнением Нернста (4, 5).

К этой же группе электродов следует отнести и газовые электроды, например, водородный электрод.



Рисунок 5.6 – Классификация электродов

Схема электрода может быть представлена в следующем виде:



Уравнение электрохимической реакции:



Потенциал водородного электрода определяется уравнением:

$$E = E^0 + 0,059 \lg a_{H^+} = 0,059 \lg a_{H^+}. \quad (10)$$

Поскольку потенциал этого электрода зависит от концентрации ионов водорода в растворе, то его можно использовать в качестве индикаторного для контроля  $pH$  среды. При фиксированной концентрации ионов водорода, равной 1 моль/л, и давлении газообразного водорода равном 1 атм. потенциал этого электрода является константой, условно принятой за ноль вольт. Такой электрод называют стандартным водородным электродом (СВЭ) и, соответственно, применяют в качестве электрода сравнения.

*1.2 Активные металлические электроды.* Их изготавливают из металлов, образующих восстановленную форму обратимой окислительно-восстановительной системы ( $Ag$ ,  $Pb$ ,  $Cu$  и др.). Среди них различают электроды I, II и III рода.

*Электродами I рода* называют систему из металла, находящегося в контакте с раствором собственного иона  $M | M^{n+}$ . Например, медный электрод представляет собой медную пластину, опущенную в раствор соли меди:  $Cu | Cu^{2+}$ .

При их погружении в раствор устанавливается равновесие:



Потенциал электрода I рода является функцией активности собственных ионов (катионов) в растворе:

$$E = E^0_{M/M^{n+}} + \frac{0,059}{n} \lg a_{M^{n+}}. \quad (12)$$

Однако, не всем металлическим электродам присущи свойства обратимости, химической или механической устойчивости вследствие пассивации поверхности электрода и др. Воспроизводимость некоторых электродов значительно улучшается, если в качестве материала использовать не сам металл, а его амальгаму (амальгамные электроды).



Электроды II рода – системы из металла, покрытого слоем его труднорастворимой соли (или оксида) и погруженного в раствор, содержащий ионы этой соли (для оксида – ионы  $OH^-$ ):



Примером электрода II рода является хлоридсеребряный электрод  $Ag, AgCl | Cl^-$ .

Равновесный потенциал электродов II рода устанавливается благодаря следующим равновесным процессам:

а)  $M \rightleftharpoons M^{n+} + n\bar{e}$ , которое описывается уравнением Нернста по формуле (12);

б)  $M^{n+} + nX^- \rightleftharpoons MX_n$ , которое характеризуется величиной  $K_S$  (константой растворимости  $MX_n$ ):

$$K_S = a_{M^{n+}} \cdot (a_{X^-})^n.$$

Поэтому потенциал электрода принимает значение:

$$\begin{aligned} E &= E_{M/M^{n+}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{M^{n+}} = E_{M/M^{n+}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{K_S}{(a_{X^-})^n} = \\ &= E_{M/M^{n+}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg K_S + \frac{0,059}{n} \lg (a_{X^-})^{-n}, \end{aligned}$$

откуда:

$$E = E_{M, MX_n / X^-}^0 - 0,059 \lg a_{X^-}. \quad (13)$$

Другим электродом II рода является сульфидсеребряный электрод ( $Ag, Ag_2S | S^{2-}$ ), который применяется в качестве индикаторного для контроля такого важного показателя нефтепродуктов, как «содержание меркаптановой серы».

Из уравнения (13) следует, что потенциал электродов II рода определяется активной концентрацией анионов в растворе ( $a_{X^-}$ ). Электроды II рода обратимы и относительно катиона, т.к. активности катиона и аниона связаны величиной  $K_S$ .

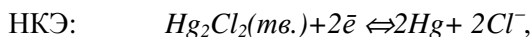
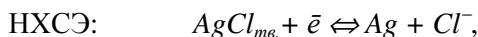
Потенциалы электродов II рода при достаточно большой площади поверхности и при соблюдении некоторых конструктивных особенностей, обеспечивающих  $a_{X^-} = const$  в уравнении (13), воспроизводимы, обратимы и устойчивы (стабильны). Поэтому их наиболее часто используют как электроды сравнения. Такие

электроды содержат насыщенный раствор электролита с анионом малорастворимой соли. Они несложны по устройству и более удобны в работе по сравнению со стандартным водородным электродом (СВЭ).

Наибольшее практическое значение имеют насыщенный каломельный (НКЭ) и насыщенный хлоридсеребряный (НХСЭ) электроды. В основе их работы лежат следующие схемы полуэлементов:



Потенциал электродов возникает в результате полуреакций:



и описывается уравнением Нернста:

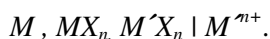
$$E = E^0_{M, MCl/Cl^-} - 0,059 \lg a_{Cl^-}.$$

Так как для насыщенных электродов  $a_{Cl^-} = const$ , то и их потенциалы, измеренные относительно СВЭ, при 25°C будут иметь постоянные значения:  $E_{\text{НХСЭ}} = +0,222 \text{ В}$ ;  $E_{\text{НКЭ}} = +0,247 \text{ В}$ .

*Электроды III рода* – системы из металла, контактирующего с двумя труднорастворимыми солями с общим анионом:



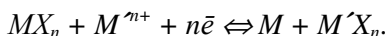
или упрощенно, - для однозарядного  $X$  и  $m = n$ :



При выполнении условия:

$$K_{S_{MX_n}} \ll K_{S_{M'X_n}},$$

в результате электрохимической реакции менее растворимая соль ( $MX_n$ ) превращается в более растворимую ( $M'X_n$ ):



Потенциал электрода зависит от активности второго катиона:

$$E = E^0_{M, MX_n, M'X_n/M^{n+}} + \frac{0,059}{n} \lg a_{M'^{n+}},$$

где  $E^0$  является не истинным стандартным потенциалом и зависит (как и в случае электродов II рода) от констант растворимости  $K_S$  труднорастворимых солей.

**2. Мембранные (ионоселективные) электроды (ИСЭ)** представляют собой полуэлементы (сенсоры, чувствительные элементы), потенциалы которых линейно зависят от логарифма активной концентрации определяемого иона в растворе.

ИСЭ состоят в случае стандартной конструкции из ион-селективной мембраны, внутреннего раствора и внутреннего электрода сравнения; в случае конструкции твердотельного электрода – из ион-селективной мембраны и твердофазного контакта.

Важной составной частью таких электродов является ион-селективная мембрана – тонкая пленка, отделяющая внутреннюю часть электрода (внутренний раствор) от анализируемого и обладающая способностью пропускать преимущественно ионы только одного вида.

В связи с этим ИСЭ позволяют селективно определять активности одних ионов в присутствии других. Так созданы электроды, селективные по отношению к большому числу катионов:  $H^+$ ;  $NH_4^+$ ;  $M^+$ :  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Tl^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  и др.; анионов:  $Cl^-$ ,  $F^-$ ,  $I^-$ ,  $Br^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $BF_4^-$ ,  $SCN^-$ ,  $CN^-$ ,  $HCO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ; а также многих органических веществ (ПАВ и проч.).

Для объяснения действия ионоселективных электродов была разработана ионообменная теория. В ее основе лежит представление о том, что между электродом (мембраной) и раствором протекает до установления равновесия процесс обмена ионов. Константы обмена данного иона на другие ионы определяют селективные свойства электрода по отношению к данному иону.

Пусть мембрана контактирует с двумя растворами иона  $A^+$  с активностями  $a_{1A}$  (раствор пробы) и  $a_{2A}$  (внутренний раствор). Тогда и на внешней, и на внутренней стороне мембраны происходит обмен ионами. Из-за различий активностей ионов  $A^+$  на обеих сторонах мембраны возникают граничные потенциалы  $E_1$  и  $E_2$  (см. рис. 7).

С помощью электродов сравнения, помещенных во внешний и внутренний растворы  $\mathcal{E}_1$  и  $\mathcal{E}_2$ , можно измерить разность между  $E_1$  и  $E_2$  (так называемый мембранный потенциал  $E_M$ ):

$$E_M = E_1 - E_2,$$

$$E_M = E^0 + \frac{RT}{z_A \cdot F} \ln a_{1A} - E^0 - \frac{RT}{z_A \cdot F} \ln a_{2A} = \frac{RT}{z_A \cdot F} \ln \frac{a_{1A}}{a_{2A}},$$

где  $z_A$  – заряд иона.

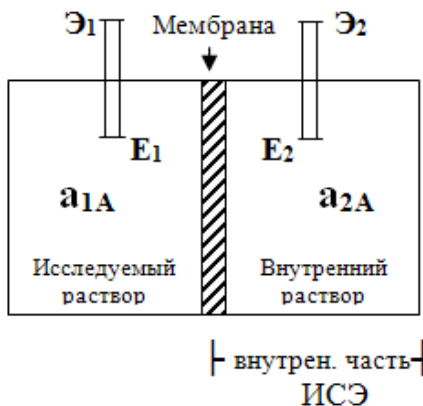


Рисунок 7 – Ион-селективный электрод

$\mathcal{E}_1$  – внешний электрод сравнения;

$\mathcal{E}_2$  – внутренний электрод сравнения

Активность ионов  $A^+$  во внутреннем растворе постоянна ( $a_{2A} = const$ ), поэтому

$$E_M = const + \frac{RT}{z_A \cdot F} \ln a_{1A} \quad \text{или} \quad E_M = const + \frac{0,05916}{z_A} \lg a_{1A}.$$

Таким образом, потенциал мембранного электрода линейно зависит от логарифма активности иона  $A^+$  в анализируемом растворе.

Это уравнение может быть также представлено в виде:

$$E = const + S \lg a_A, \quad (14)$$

где  $S$  – угловой коэффициент градуировочного графика в координатах  $E = f(\lg a_A)$  имеет размерность в вольтах; эту же величину называют крутизной электродной функции, поскольку  $S = \Delta E / \Delta \lg a_A$ .

Числовое значение  $S$  можно рассчитать по формуле:

$$S = \frac{0,05916}{z_A}, \quad (15)$$

где  $z_A$  – заряд иона.

Способность мембраны быть проницаемой для ионов определенного знака заряда обусловлена наличием в ее структуре ионогенных групп.

Однако любая мембрана подвержена действию всех ионов, находящихся в растворе. Потенциал мембранного электрода в растворе, содержащем кроме определяемого иона  $A$  посторонние ионы  $B, C, \dots, i$ , описывается уравнением Нернста–Эйзенмана (Никольского):

$$E_M = const + \frac{0,059}{z_A} \lg( a_A + \sum K_i \cdot a_i^{z_A/z_i} ),$$

где  $z_i$  – заряд посторонних ионов;

$const$  – константа ИСЭ;

$K_i$  – потенциометрический коэффициент селективности, который характеризует влияние других ионов на величину  $E_M$ . Хороший электрод должен иметь очень низкие значения величины  $K_i$ . Для некоторых электродов эти значения приведены в справочниках.

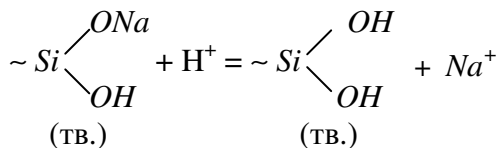
**2.1 Первичные ионоселективные электроды.** Согласно рекомендациям IUPAC к первичным ионоселективным электродам относят ионоселективные электроды (ИСЭ) с твердой и жидкой мембранами.

*Ионоселективные электроды с твердой мембраной.* Среди таких электродов особое место по практической значимости занимают электроды со стеклянной мембраной, и прежде всего, первый ИСЭ – стеклянный электрод, предназначенный для измерения  $pH$ .

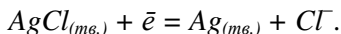
Стеклянный электрод состоит из стеклянной мембраны определенного состава и внутреннего хлоридсеребряного электрода сравнения, погруженного в раствор с фиксированной концентрацией ионов  $Cl^-$  и  $pH$  (рис. 8а). Главной частью электрода является тонкая  $pH$ -чувствительная мембрана (стеклянная пленка, имеющая состав: 22%  $Na_2O$ ; 6%  $CaO$ ; 72%  $SiO_2$ ).

Возникновение мембранного потенциала обусловлено наличием сильно основных групп в решетке диоксида кремния ( $SiO_2$ ). С внешней стороны мембраны поверхность стекла поглощает воду, образуется слой гидратированного геля, содержащий силанольные группы. Эти основные группы обладают высоким сродством к определенным катионам, в особенности к ионам  $H^+$ . Последние ( $H^+$ ) адсорбируются на отрицательно заряженных центрах. Таким образом, частично гидратированное стекло реагирует с ионами  $H^+$ , которые

входят в пустоты трехмерной сетки из атомов  $Si$  и  $O$ , составляющей структуру стекла:



С внутренней стороны мембраны для поддержания электронейтральности стекла другие положительно заряженные ионы уходят с его поверхности, а на поверхности внутреннего хлоридсеребряного электрода происходит восстановление  $AgCl$  (тв.) по реакции:



Хлорид-ионы уравнивают положительный заряд, приобретенный внутренним раствором в результате предыдущей стадии.

В результате стеклянный электрод приобретает потенциал, который описывается уравнением:

$$E = const + \frac{RT}{nF} \ln a_{H^+} = const - 0,059 pH. \quad (6)$$

В слагаемое  $const$  входят величины потенциалов внешнего и внутреннего электродов сравнения и так называемый потенциал асимметрии. Возникновение последнего связано с различиями структуры и состава внешней и внутренней поверхностей мембраны, а также с механическими напряжениями, возникающими в стекле.

Такой электрод обладает водородной функцией, т.е. потенциал стеклянного электрода линейно связан с  $pH$  раствора и пригоден для его измерения в интервале  $pH \sim 0 \div 14$ .

Изменяя состав стеклянной мембраны (изменяя коэффициенты селективности  $K_i$ ), можно добиться чувствительности (селективности) стеклянного электрода к другим ионам:  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Ag^+$  и проч.

В последнее время промышленностью освоен выпуск комбинированных электродов. Они представляют собой комбинацию из стеклянного электрода и внешнего электрода сравнения (рис. 8б). Внешний электрод сравнения контактирует с раствором пробы через жидкостное соединение (пористую пробку).

*Кристаллические ионоселективные электроды* представляют собой чувствительные элементы, мембрана которых состоит из

ионопроводящей, умеренно растворимой в ионогенном растворителе (воде) соли. Мембрана может быть гомогенной или гетерогенной.

*Электроды с гомогенной мембраной.* Гомогенные мембраны изготавливают из индивидуального кристаллического соединения в виде пластинки монокристалла ( $LaF_3$ ) или спрессованной таблетки соответствующей соли ( $Ag_2S$ ,  $AgCl$ ); а также из гомогенной смеси кристаллических веществ ( $Ag_2S + AgCl$ ;  $Ag_2S + CuS$ ,  $Ag_2S + PbS$ ,  $Ag_2S + CdS$ ).

Проводимость таких мембран обусловлена перемещением иона кристаллической решетки с наименьшим радиусом и зарядом по вакансиям. Причем размер, форма и заряд вакансии решетки позволяют занять это место только определенному подвижному иону. Следствием этого является высокая специфичность кристаллических мембран.

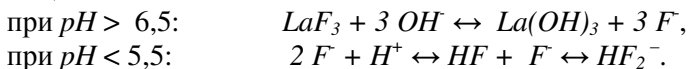
Наиболее совершенный среди кристаллических гомогенных мембранных электродов – фторид-селективный электрод, который одновременно является и одним из наиболее востребованных электродов, поскольку в настоящее время существует мало методов, пригодных для простого и селективного определения ионов фтора.

Мембрана этого электрода выполнена из тонкой пластинки монокристалла  $LaF_3$  с добавками фторида двухзарядного катиона ( $BaF_2$ ,  $EuF_2$ ) для повышения электропроводности мембраны (рис. 8в). В кристалле  $LaF_3$  проводящим ионом является  $F^-$ .

Потенциал электрода описывается функцией:

$$E = const - \frac{RT}{F} \ln a_{F^-} = const + 0,059 pF. \quad (17)$$

Фторидный электрод характеризуется высокой селективностью по отношению к фторид-иону; равновесный потенциал устанавливается быстро и сохраняет линейную зависимость от  $pF$  в интервале концентраций  $1 \cdot 10^0 \div 1 \cdot 10^{-6}$  моль/л. На электродную функцию оказывают влияние ионы  $Al^{3+}$  и  $Fe^{3+}$ , а также  $pH$  среды. При высоких концентрациях  $OH^-$  и  $H^+$  - ионов в растворе свойства поверхности мембраны меняются вследствие химических процессов, протекающих на ней:



Поэтому при проведении потенциометрических измерений с применением фторидного электрода необходимо поддерживать