

ЛЕКЦИЯ 6. Потенциометрические методы анализа

1. Обзор электроаналитических методов, общая характеристика
2. Потенциометрические методы
3. Уравнение Нернста
4. Электроды

1. Обзор электроаналитических методов, общая характеристика.

Электроаналитические методы представляют собой класс методов в аналитической химии, которые изучают аналит путем измерения потенциала (вольт) и / или тока (ампер) в электрохимической ячейке, содержащей аналит. Эти методы можно разбить на несколько категорий в зависимости от того, какие аспекты ячейки контролируются, а какие измеряются. Три основные категории являются потенциометрия (измеряется разница в потенциалах электродов), кулонометрия (ток ячейки измеряется во времени) и вольтамперометрия (ток ячейки измеряется при активном изменении потенциала ячейки).

Электродный процесс (электрохимическая реакция) – гетерогенная реакция, протекающая между компонентами электропроводящих фаз (электрод – раствор), в ходе которой ионы или электроны проходят через границу раздела фаз, и на межфазной границе устанавливается разность электрических потенциалов, называемая **электродным потенциалом**.

Электродный процесс включает две обязательные стадии: массоперенос – доставку вещества к электроду за счет диффузии, миграции (движения ионов под действием электростатических сил) и конвекции и собственно электрохимическую реакцию (разряд-ионизацию).

При равновесии электрохимическая реакция протекает в обоих направлениях с одинаковыми скоростями, ток в замкнутой гальванической цепи отсутствует, **электродный потенциал достигает равновесного значения**. В отсутствие равновесия в результате электрохимической реакции через ячейку протекает электрический ток, при этом электродный потенциал отклоняется от равновесного – **электрод поляризуется**.

Электрохимическая ячейка чаще всего состоит из двух или трех электродов (**индикаторного** или рабочего электрода, **электрода сравнения и вспомогательного**), погруженных в раствор электролита.

Индикаторный электрод – это электрод, на котором протекает собственно электрохимическая реакция окисления или восстановления. Это легкополяризуемый электрод, он должен реагировать на изменение концентрации определяемого вещества.

Электрод сравнения – неполяризуемый электрод, потенциал его должен быть устойчивым во времени. Электрод сравнения служит для создания измерительной цепи и поддержания постоянного значения потенциала индикаторного электрода.

Используемый в трехэлектродной ячейке **вспомогательный электрод** (противоэлектрод) вместе с рабочим электродом включен в цепь, через которую проходит электрический ток. В состав электролитической ячейки могут входить два идентичных электрода, выполняющих одинаковую функцию.

Электрохимические методы анализа можно классифицировать в зависимости от процессов, происходящих на электродах:

- методы, не связанные с электродной реакцией, измеряемый сигнал является откликом на изменения электрохимических свойств в объеме раствора (**кондуктометрия**);
- методы, основанные на электродной реакции, в результате которой ток через границу раздела не протекает, и на границе раздела фаз устанавливается равновесный потенциал, величина которого зависит от активности (концентрации) компонентов, участвующих в электродной реакции (**потенциометрия**);
- методы, основанные на электродной реакции между электродом и приэлектродной частью раствора, в ходе которой электроны или ионы переходят через границу раздела фаз, обуславливая возникновение тока (**вольтамперометрия, амперометрия, кулонометрия, электрогравиметрия**).

Если электродная реакция не приводит к заметному изменению объемной концентрации раствора, электрохимический метод может быть использован для индикации конечной точки титрования в титриметрии.

В данной главе дается краткое описание теоретических основ, аналитических возможностей и применения некоторых электрохимических методов анализа.

2.Потенциометрические методы. В потенциометрии мы измеряем потенциал электрохимической ячейки в статических условиях. Поскольку через электрохимическую ячейку не протекает ток - или только незначительный ток, его состав остается неизменным. По этой причине потенциометрия является «полезным» количественным методом. Первые количественные потенциометрические приложения появились вскоре после формулировки в 1889 году уравнения Нернста, которое связывает потенциал электрохимической ячейки с концентрацией электроактивных частиц в ячейке.

Потенциометрия изначально ограничивалась окислительно-восстановительными равновесиями на металлических электродах, ограничивая ее применение несколькими ионами. В 1906 году Кремер обнаружил, что разность потенциалов на тонкой стеклянной мембране является функцией рН, когда противоположные стороны мембраны находятся в контакте с растворами, содержащими различные концентрации H_3O^+ . Это открытие привело к разработке стеклянного рН-электрода в 1909

году. Другие типы мембран также дают полезные потенциалы. Например, в 1937 году Колтхофф и Сандерс показали, что гранула AgCl может быть использована для определения концентрации Ag^+ . Электроды, основанные на мембранных потенциалах, называются ионоселективными электродами, и их постоянное развитие расширяет потенциометрию до разнообразных аналитов.

Потенциометрические измерения

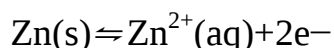
Мы используем потенциометр для определения разности потенциалов двух электродов. Потенциал одного электрода - рабочего или индикаторного электрода - реагирует на активность аналита, а другой электрод - противозлектрод или электрод сравнения - имеет известный фиксированный потенциал. В этом разделе мы вводим условные обозначения для описания потенциометрических электрохимических ячеек и взаимосвязь между измеренным потенциалом и активностью аналита.

В потенциометрии мы не можем игнорировать разницу между активностью и концентрацией. Позже в этом разделе мы рассмотрим, как мы можем разработать потенциометрический метод, чтобы мы могли игнорировать разницу между активностью и концентрацией.

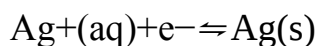
Потенциометрические электрохимические ячейки

Принципиальная схема типичной потенциометрической электрохимической ячейки показана на рисунке 1. Электрохимическая ячейка состоит из двух полуэлементов, каждая из которых содержит электрод, погруженный в раствор ионов, чья активность определяет потенциал электрода. Солевой мостик, содержащий инертный электролит, такой как KCl, соединяет две полуэлемента. Концы солевого мостика зафиксированы пористыми фриттами, что позволяет ионам электролита свободно перемещаться между полуэлементами и солевым мостиком. Это движение ионов в соляном мостике завершает электрическую цепь.

Отождествляем электрод слева, как анод, и назначаем ему реакцию окисления; таким образом:

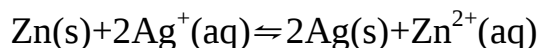


Электрод справа – это катод, где происходит реакция восстановления:



Причина разделения электродов состоит в том, чтобы предотвратить реакции окисления и восстановления на одном из электродов. Например, если мы поместим полосу металлического Zn в раствор AgNO_3 , восстановление Ag^+ до Ag происходит на поверхности Zn одновременно с тем, как металлический Zn окисляется до Zn^{2+} . Поскольку перенос электронов из Zn в Ag^+ происходит на поверхности электрода, мы не можем пропустить их через потенциометр.

Потенциал электрохимической ячейки на рисунке 1 для реакции



Мы также определяем потенциометрические электрохимические ячейки таким образом, чтобы катод являлся индикаторным электродом, а анод - электродом сравнения.

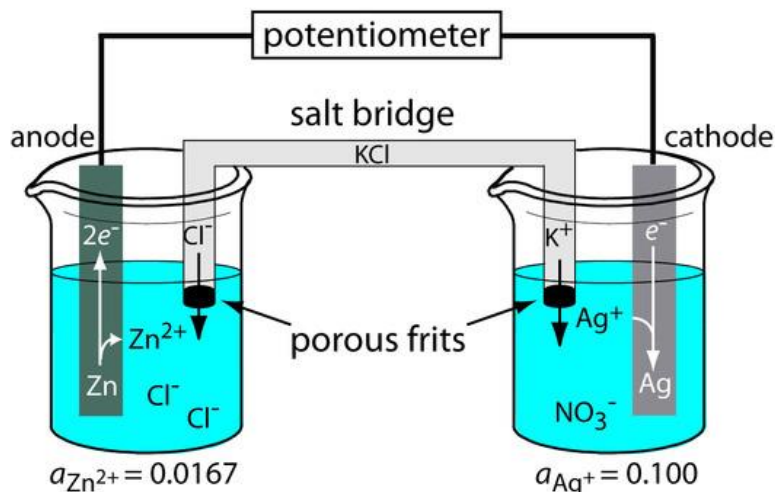


Рисунок 1– Пример потенциометрической электрохимической ячейки

Сокращенное обозначение для электрохимических ячеек

Хотя рисунок 1 дает картину электрохимической ячейки, это не удобное представление. (Представьте, что вам нужно нарисовать картину каждой электрохимической ячейки, которую вы используете!) Более полезный способ описания электрохимической ячейки - это условное обозначение, в котором используются символы для идентификации различных фаз и в котором перечислены состав каждой фазы. Мы используем вертикальную косую черту (|) для определения границы между двумя фазами, где развивается потенциал, и запятую (,) для разделения видов в одной фазе или для идентификации границы между двумя фазами, где потенциал не развивается. Сокращенные обозначения ячейки начинаются с анода и продолжаются до катода. Например, мы описываем электрохимическую ячейку на рисунке 1, используя следующие сокращенные обозначения.



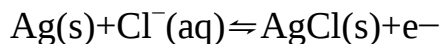
Двойная вертикальная черта (||) указывает на солевой мост, содержимое которого мы обычно не перечисляем. Обратите внимание, что двойная вертикальная черта означает, что существует потенциальная разница между солевым мостиком и каждой полуэлементом.

Пример 1

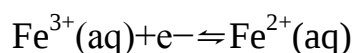
Каковы анодные, катодные и общие реакции, ответственные за потенциал электрохимической ячейки на рисунке 2? Напишите сокращенную запись для электрохимической ячейки.

Решение:

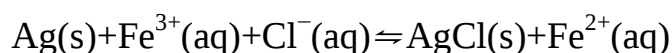
Окисление Ag до Ag^+ происходит на аноде, который является левой полуэлементом. Поскольку раствор содержит источник Cl^- , анодная реакция



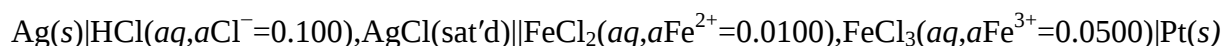
Катодная реакция, которая представляет собой правую половинную ячейку, представляет собой восстановление Fe^{3+} до Fe^{2+} .



Общая реакция ячейки, следовательно,



Условное обозначение электрохимической ячейки(2):



Обратите внимание, что Pt-катод является инертным электродом, который переносит электроны к полуреакции восстановления. Сам электрод не подвергается восстановлению.

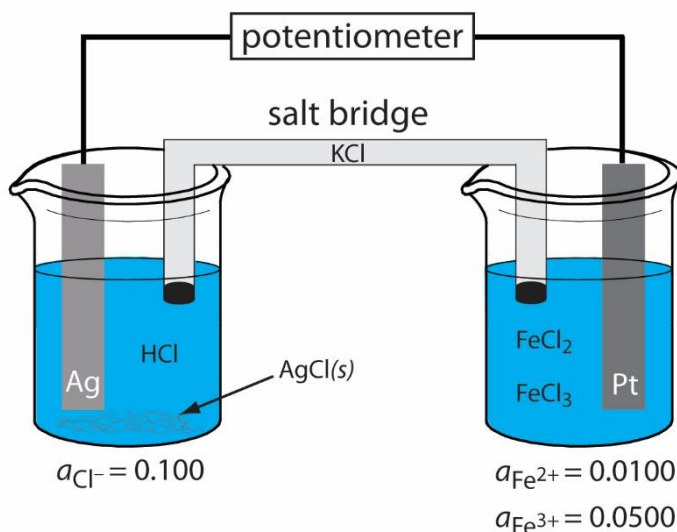


Рисунок 2 – Потенциометрическая электрохимическая ячейка для примера 1

3. Уравнение Нернста. Потенциал потенциометрической электрохимической ячейки

$$E = E_c - E_a \quad (3)$$

где E_c и E_a - восстановительные потенциалы для окислительно-восстановительных реакций на катоде и аноде. Потенциалы восстановления задаются уравнением Нернста

$$E = E_o - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

где E_o - потенциал восстановления в стандартном состоянии, R - газовая постоянная, T - температура в Кельвинах, n - число электронов в окислительно-восстановительной реакции, F - постоянная Фарадея, а Q - коэффициент реакции. При температуре 298 К (25 °С) уравнение Нернста

$$E = E_o - 0.05916 \frac{n}{n} \log Q \quad (4)$$

где E дано в вольтах.

$$E_a = E_o \text{Zn}^{2+}/\text{Zn} - 0.05916 \log a_{\text{Zn}^{2+}}$$

$$E_c = E_o \text{Ag}^+/\text{Ag} - 0.05916 \log a_{\text{Ag}^+}$$

$$E_{\text{cell}} = (E_o \text{Ag}^+/\text{Ag} - 0.05916 \log a_{\text{Ag}^+}) - (E_o \text{Zn}^{2+}/\text{Zn} - 0.05916 \log a_{\text{Zn}^{2+}}) = (0.7996 \text{V} - 0.05916 \log 10.100) - (-0.7618 - 0.05916 \log 10.0167) = +1.555 \text{V}$$

4. Электроды

Электроды сравнения

В потенциометрической электрохимической ячейке одного полуэлемента обеспечивает известный потенциал, а потенциал другого полуэлемента указывает на концентрацию аналита. По общему правилу электрод сравнения является анодом.

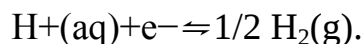
Идеальный электрод сравнения обеспечивает стабильный известный потенциал, так что любое изменение в ячейке E связано с влиянием аналита на потенциал индикаторного электрода. Кроме того, идеальный электрод сравнения должен быть прост в изготовлении и использовании. В этой лекции обсуждаются три распространенных электрода сравнения.

Стандартный водородный электрод

Хотя мы редко используем стандартный водородный электрод (**SHE**) для рутинной аналитической работы, он является эталонным электродом, используемым для установления потенциалов стандартного состояния для других полуреакций. Стандартный водородный электрод состоит из Pt-электрода, погруженного в раствор, в котором активность иона водорода составляет 1,00 и в котором летучесть H_2 (г) составляет 1,00 (рис. 3). Обычный солевой мостик соединяет стандартный водородный электрод с индикаторной полуэлементом. Краткая запись для стандартного водородного электрода:



и потенциал стандартного состояния для реакции



по определению 0,00 В при всех температурах. Несмотря на свою важность в качестве основного электрода сравнения, по которому мы измеряем все остальные потенциалы, стандартный водородный электрод используется редко, потому что его трудно приготовить и неудобно использовать.

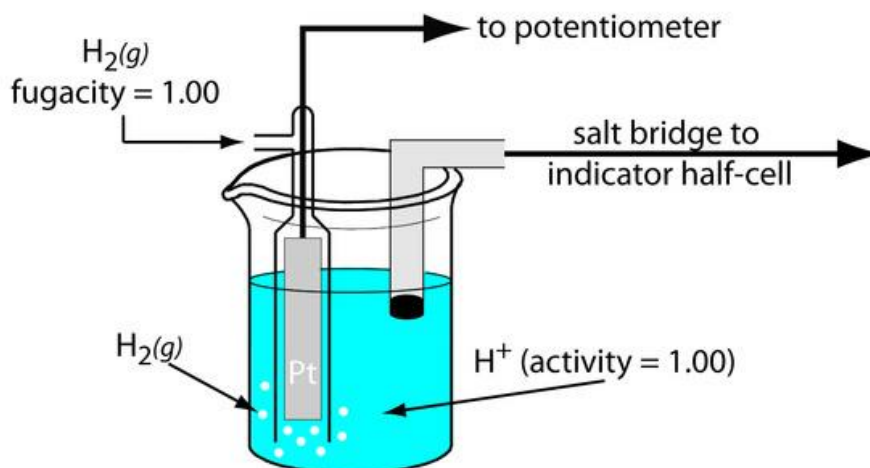
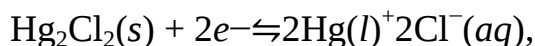


Рисунок 3— Принципиальная схема, показывающая стандартный водородный электрод (*SHE*)

Каломельные электроды

Примечание: Каломель является общим названием для соединения Hg_2Cl_2 .

Электроды сравнения каломельные основаны на следующей окислительно-восстановительной паре между Hg_2Cl_2 и Hg



для которого уравнение Нернста:

$$E = E^\circ_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} - 0.059162 \log(a\text{Cl}^-)^2 = +0.268\text{V} - 0.059162 \log(a\text{Cl}^-)^2$$

Следовательно, потенциал каломельного электрода определяется активностью Cl^- в равновесии с Hg и Hg_2Cl_2 .

Как показано на рисунке 4, в насыщенном каломельном электроде (*SCE*) концентрация Cl^- определяется растворимостью KCl . Электрод состоит из внутренней трубки, заполненной пастой Hg , Hg_2Cl_2 и KCl , расположенной внутри второй трубки, содержащей насыщенный раствор KCl . Небольшое отверстие соединяет две трубки, а пористый фитиль служит солевым мостиком к раствору, в который погружен каломельный электрод.

Пробка во внешней трубе обеспечивает отверстие для добавления добавленного насыщенного KCl. Краткая запись для этой ячейки:

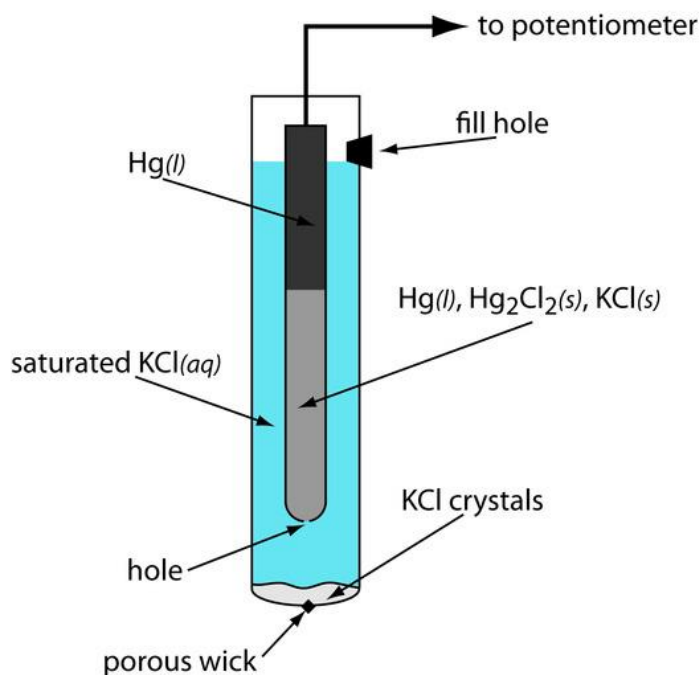
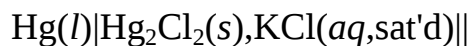


Рисунок 4 – Принципиальная схема, показывающая насыщенный каломельный электрод

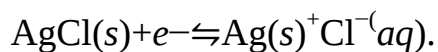
Поскольку концентрация Cl^- определяется растворимостью KCl, потенциал SCE остается постоянным, даже если мы теряем часть раствора на испарение. Существенным недостатком SCE является то, что растворимость KCl чувствительна к изменению температуры. При более высоких температурах растворимость KCl увеличивается, а потенциал электрода уменьшается. Например, потенциал SCE составляет + 0,2444 В при 25 °С и + 0,2376 В при 35 °С. Потенциал каломельного электрода, содержащего ненасыщенный раствор KCl, менее зависим от температуры, но его потенциал изменяется, если концентрация и, следовательно, активность Cl^- увеличиваются вследствие испарения.

Примечание

Потенциал каломельного электрода составляет +0,280 В, когда концентрация KCl составляет 1,00 М, и +0,336 В, когда концентрация KCl составляет 0,100 М. Если активность Cl^- равна 1,00, потенциал составляет +0,2682 В.

Серебряный / Серебряно-хлоридные (или хлор серебряный) электрод

Другим распространенным электродом сравнения является электрод серебро / хлорид серебра, который основан на следующей окислительно-восстановительной паре между AgCl и Ag:



Как и в случае с каломельным электродом, активность Cl^- определяет потенциал электрода Ag / AgCl ; таким образом:

$$E = E^\circ_{\text{AgCl/Ag}} - 0.05916 \log a_{\text{Cl}^-} = +0.2223 \text{ V} - 0.05916 \log a_{\text{Cl}^-}$$

При приготовлении с использованием насыщенного раствора KCl потенциал электрода Ag / AgCl составляет $+0,197 \text{ В}$ при 25°C . Другой распространенный электрод Ag / AgCl использует раствор $3,5 \text{ М}$ KCl и имеет потенциал $+0,205 \text{ В}$ при 25°C .

Примечание

Как и следовало ожидать, потенциал электрода Ag/AgCl , использующего насыщенный раствор KCl , более чувствителен к изменению температуры, чем электрод, использующий ненасыщенный раствор KCl .

Типичный электрод Ag / AgCl показан на рисунке 5 и состоит из серебряной проволоки, конец которой покрыт тонкой пленкой AgCl , погруженной в раствор, содержащий желаемую концентрацию KCl . Пористая пробка служит солевой мостик. Краткая запись электрода:

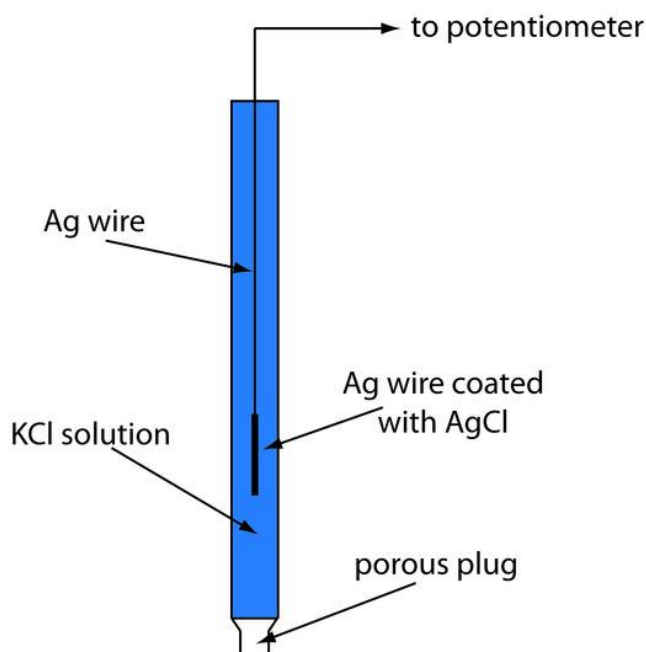


Рисунок 5 – Принципиальная схема, показывающая электрод Ag / AgCl . Поскольку электрод не содержит твердого KCl , это пример ненасыщенного Ag / AgCl -электрода

Преобразование потенциалов между электродами сравнения

В большинстве таблиц приведены стандартные редуционные потенциалы состояния относительно потенциала стандартного водородного электрода +0,00 В. Поскольку мы редко используем SHE в качестве электрода сравнения, нам необходимо иметь возможность преобразовывать потенциал индикаторного электрода в его эквивалентное значение при использовании другой электрод сравнения. Как показано в следующем примере, это легко сделать.

Решение:

При использовании стандартного водородного электрода потенциал электрохимической ячейки составляет

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - E_{\text{SHE}} = 0.750\text{V} - 0.000\text{V} = +0.750\text{V}$$

Мы можем использовать то же уравнение для расчета потенциала при использовании насыщенного каломельного электрода

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - E_{\text{SCE}} = 0.750\text{V} - 0.2444\text{V} = +0.506\text{V}$$

или насыщенного электрода серебра / хлорид серебра

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - E_{\text{Ag/AgCl}} = 0.750\text{V} - 0.197\text{V} = +0.553\text{V}$$

Рисунок 6 иллюстрирует взаимосвязь между этими различными потенциалами.

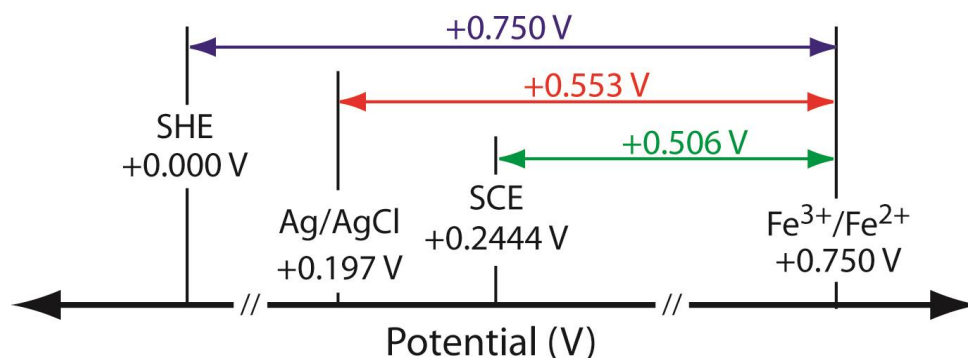


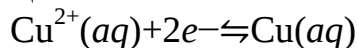
Рисунок 6 – Соотношение между потенциалом полуэлемента $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ относительно электродов сравнения в примере 4. Потенциал относительно стандартного водородного электрода показан синим цветом, потенциал относительно насыщенного электрода из серебра / хлорида серебра показан на рисунке красный, а потенциал относительно насыщенного каломельного электрода показан зеленым

Металлические индикаторные электроды

В потенциометрии потенциал индикаторного электрода пропорционален активности аналита. В потенциометрии используются два класса индикаторных электродов: металлические электроды, которые являются предметом этого раздела, и ионоселективные электроды, которые рассматриваются в следующем разделе.

Электроды первого рода

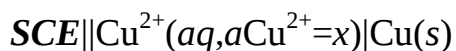
Если поместить медный электрод в раствор, содержащий Cu^{2+} , потенциал электрода из-за реакции:



определяется активностью Cu^{2+} .

$$E = E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - 0.059162 \log a_{\text{Cu}^{2+}} = +0.3419\text{V} - 0.059162 \log a_{\text{Cu}^{2+}}$$

Если медь является индикаторным электродом в потенциометрической электрохимической ячейке, которая также включает эталонный электрод с насыщенным каломелем



тогда мы можем использовать потенциал клетки, чтобы определить неизвестную активность Cu^{2+} в полуэлементе индикаторного электрода

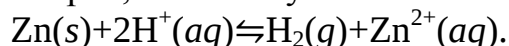
$$E_{\text{cell}} = E_{\text{ind}} - E_{\text{SCE}} + E_j = +0.3419\text{V} - 0.059162 \log a_{\text{Cu}^{2+}} - 0.2444\text{V} + E_j$$

Индикаторный электрод, в котором металл находится в контакте с раствором, содержащим его ион, называется электродом первого рода. Как правило, если металл M находится в растворе M^{n+} , клеточный потенциал

$$E_{\text{cell}} = K - 0.05916n \log a_{M^{n+}} = K + 0.05916n \log a_{M^{n+}}$$

где K - постоянная, которая включает потенциал стандартного состояния для окислительно-восстановительной пары M^{n+} / M , потенциал электрода сравнения и потенциал соединения. По ряду причин, включая медленную кинетику переноса электрона на границе раздела металл-раствор, образование оксидов металлов на поверхности электрода и мешающие реакции, электроды первого типа ограничиваются следующими металлами: Ag , Bi , Cd , Cu , Hg , Pb , Sn , Tl и Zn .

Примечание: Многие из этих электродов, такие как Zn , нельзя использовать в кислых растворах, поскольку они легко окисляются H^+ :

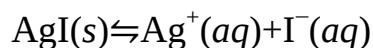


Электроды второго рода

Потенциал электрода первого рода реагирует на активность M^{n+} . Мы также можем использовать этот электрод для определения активности другого вида, если он находится в равновесии с M^{n+} . Например, потенциал Ag -электрода в растворе Ag^+ равен:

$$E = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - 0.05916 \log a_{\text{Ag}^+} = +0.7996\text{V} - 0.05916 \log a_{\text{Ag}^+} \quad (5)$$

Если насытить полуэлемент индикаторного электрода AgI , то реакция растворимости



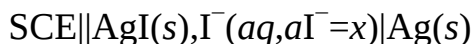
определяет концентрацию Ag^+ :

$$a\text{Ag}^+ = K_{\text{sp,AgI}} a\text{I}^- \quad (6)$$

где $K_{\text{sp, AgI}}$ - продукт растворимости для AgI . Подставляя уравнение 6 в уравнение 5:

$$E_{\text{cell}} = +0.7996\text{V} - 0.05916 \log a\text{I}^- - K_{\text{sp,AgI}}$$

То есть потенциал серебряного электрода является функцией активности I^- . Если мы включим этот электрод в потенциометрическую электрохимическую ячейку с насыщенным каломельным электродом



потенциал ячейки

$$E_{\text{cell}} = K - 0.05916 \log a\text{I}^-.$$

где K - это константа, которая включает потенциал стандартного состояния для окислительно-восстановительной пары Ag^+ / Ag , продукт растворимости для AgI , потенциал контрольного электрода и потенциал соединения.

Если электрод первого рода реагирует на активность иона, находящегося в равновесии с Mn^+ , мы называем его электродом второго рода. Два общих электрода второго рода - это эталонные электроды каломель и серебро / хлорид серебра.

Примечание: В электроде второго рода мы связываем вместе окислительно-восстановительную реакцию и другую реакцию, такую как реакция растворимости. Вы можете спросить, можем ли мы связать вместе более двух реакций. Короткий ответ: да. Например, электрод третьего рода связывает воедино окислительно-восстановительную реакцию и две другие реакции. Мы не будем рассматривать такие электроды в этом тексте.

Редокс-электроды

Электрод первого рода или второго рода развивает потенциал в результате окислительно-восстановительной реакции с участием металлического электрода. Электрод также может служить источником электронов или поглотителем электронов в несвязанной окислительно-восстановительной реакции, и в этом случае мы называем это окислительно-восстановительным электродом. Катод Pt в примере 1 является окислительно-восстановительным электродом, поскольку его потенциал определяется активностью Fe^{2+} и Fe^{3+} в индикаторной полуячейке. Обратите внимание, что потенциал окислительно-восстановительного электрода часто реагирует на активность более чем одного иона, что может ограничить его полезность для прямой потенциометрии.

Мембранные электроды

Если бы металлы были единственными полезными материалами для построения индикаторных электродов, тогда было бы мало полезных

применений потенциометрии. В 1901 году Фриц Хабер обнаружил, что происходит изменение потенциала через стеклянную мембрану, когда его две стороны находятся в растворах различной кислотности. Существование этого мембранного потенциала привело к разработке целого нового класса индикаторных электродов, называемых ионоселективными электродами (*ISE*). В дополнение к стеклянному pH-электроду, ионоселективные электроды доступны для широкого спектра ионов. Также возможно сконструировать мембранный электрод для нейтрального аналита, используя химическую реакцию для генерации иона, который можно контролировать с помощью ионоселективного электрода. Разработка новых мембранных электродов продолжает оставаться активной областью исследований.

Мембранные потенциалы

На рисунке 7 показана типичная потенциометрическая электрохимическая ячейка, оснащенная ионоселективным электродом. Краткая запись для этой ячейки:

(образец) || [A] SAMP (водный, $a_A = x$) | [A] INT (водно, $a_A = y$) || (внутренний),

где ионоселективная мембрана показана вертикальной чертой, разделяющей два раствора, содержащие аналит - раствор образца и внутренний раствор ионоселективного электрода. Электрохимическая ячейка включает в себя два электрода сравнения: один погружен во внутренний раствор ионоселективного электрода, а другой - в образец. Клеточный потенциал, следовательно:

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{ref(int)}} - E_{\text{ref(samp)}} + E_{\text{mem}} + E_j \quad (7)$$

где E_{mem} - потенциал через мембрану. Поскольку потенциал соединения и потенциал двух электродов сравнения постоянны, любое изменение E_{cell} является результатом изменения потенциала мембраны.

Взаимодействие аналита с мембраной создает мембранный потенциал, если существует различие в его активности на двух сторонах мембраны.

Ток переносится через мембрану за счет движения аналита или иона, уже присутствующего в матрице мембраны. Мембранный потенциал определяется следующим уравнением Нернста:

$$E_{\text{mem}} = E_{\text{a sym}} - \frac{RT}{zF} \ln(aA)_{\text{int}}(aA)_{\text{samp}} \quad (8)$$

где $(aA)_{\text{sample}}$ (проба) - концентрация аналита в образце,
 $(aA)_{\text{int}}$ - концентрация аналита во внутреннем растворе ионоселективного электрода,
 z - заряд аналита.

В идеале E_{mem} равен нулю, когда $(aA)_{int} = (aA)_{sample}$ (проба). $E_{a_{sym}}$, который является потенциалом асимметрии, объясняет тот факт, что E_{mem} обычно не равен нулю в этих условиях.

Примечание: $E_{a_{sym}}$ в уравнении 8 аналогичен E_0 в уравнении 1.

Подставляя уравнение 8 в уравнение 7, предполагая температуру 25°C и переставляя, получаем

$$E_{cell} = K + 0.05916z \log (aA)_{SAMP} \quad (9)$$

где K - это постоянная, которая включает потенциалы двух электродов сравнения, потенциалы перехода, потенциал асимметрии и активность аналита во внутреннем растворе. Уравнение 9 является общим уравнением и применяется ко всем типам ионоселективных электродов.

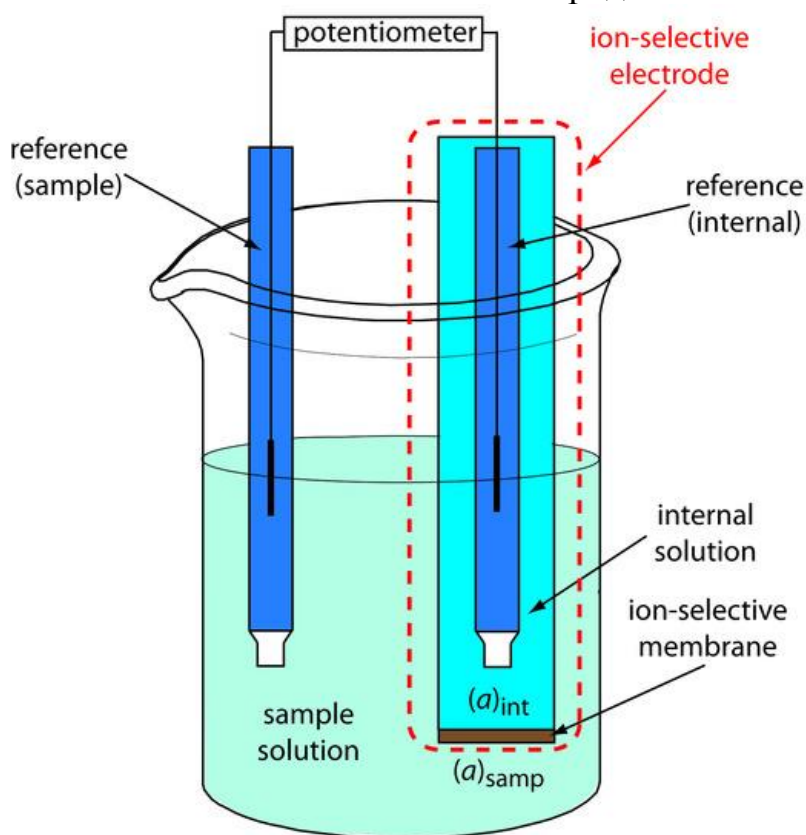


Рисунок 7 – Принципиальная схема, показывающая типичную потенциометрическую ячейку с ионоселективным электродом. Мембрана ионоселективного электрода отделяет пробу, которая содержит аналит с активностью (aA) пробы, от внутреннего раствора, содержащего аналит с активностью $(aA)_{int}$

Селективность мембран

Мембранный потенциал возникает в результате химического взаимодействия между аналитом и активными центрами на поверхности мембраны. Поскольку сигнал зависит от химического процесса, большинство

мембран не селективны по отношению к одному аналиту. Вместо этого потенциал мембраны пропорционален концентрации каждого иона, который взаимодействует с активными центрами мембраны. Мы можем переписать уравнение 9, чтобы включить вклад интерферента I в потенциал

$$E_{\text{cell}} = K + 0.05916z_A \log \{a_A + K_{A,I}(a_I)z_A/z_I\}$$

где z_A и z_I - заряды анализируемого вещества и источника помех,
 $K_{A,I}$ - коэффициент селективности, учитывающий относительный отклик источника помех. Коэффициент селективности определяется как

$$K_{A,I} = (a_A)_e (a_I) z_A / z_I e$$

где $(a_A)_e$ и $(a_I)_e$ - активности аналита и помехи, дающие идентичные клеточные потенциалы. Когда коэффициент селективности равен 1,00, мембрана одинаково реагирует как на аналит, так и на интерферент. Мембрана демонстрирует хорошую селективность в отношении аналита, когда $K_{A,I}$ значительно меньше 1,00.

Коэффициенты селективности для большинства коммерчески доступных ионоселективных электродов предоставляются изготовителем. Если коэффициент селективности неизвестен, легко определить его значение экспериментально, приготовив серию растворов, каждый из которых содержит одинаковую активность интерферента, $(a_I)_{\text{add}}$, но различную активность аналита. Как показано на рисунке 8, график зависимости клеточного потенциала от логарифма активности аналита имеет две различные линейные области. Когда активность аналита значительно больше, чем $K_{A,I} \times (a_I)_{\text{add}}$, потенциал представляет собой линейную функцию $\log(a_A)$, как указано в уравнении 9. Если $K_{A,I} \times (a_I)_{\text{add}}$ значительно больше, чем аналитическая активность, однако, клеточный потенциал остается постоянным. Активность аналита и помехи на пересечении этих двух линейных областей используется для расчета $K_{A,I}$.

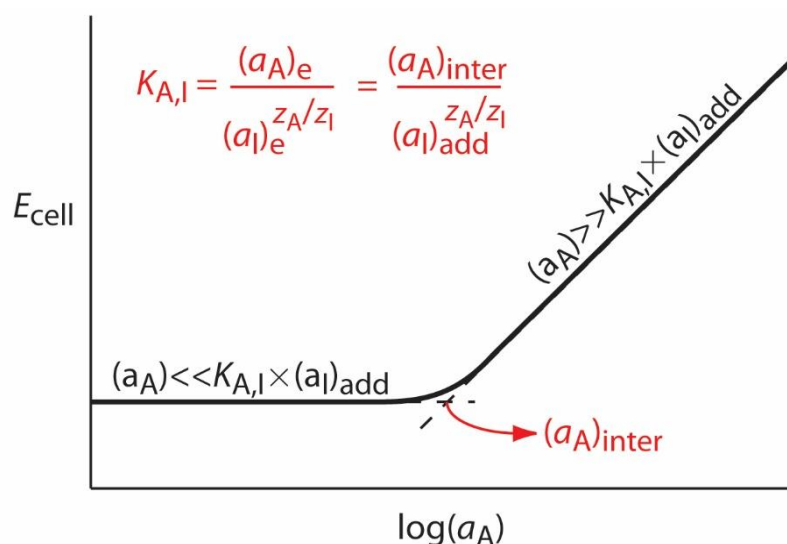
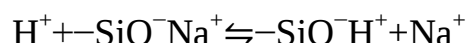


Рисунок 8 – Диаграмма, показывающая экспериментальное определение селективности ионоселективного электрода для аналита. Активность аналита, соответствующая пересечению двух линейных частей кривой, $(a_A)_{inter}$, создает потенциал ячейки, идентичный потенциалу интерферента. Уравнение для коэффициента селективности, $K_{A,I}$, показано красным цветом

Стеклянные селективные электроды

Первые коммерческие стеклянные электроды были изготовлены с использованием Corning 015, стекла с составом, который составляет приблизительно 22% Na_2O , 6% CaO и 72% SiO_2 . При погружении в водный раствор на несколько часов внешняя приблизительно 10 нм поверхность мембраны становится гидратированной, что приводит к образованию отрицательно заряженных участков $-\text{SiO}^-$. Ионы натрия, Na^+ , служат противоионами. Поскольку H^+ связывается с $-\text{SiO}^-$ сильнее, чем Na^+ , они вытесняют ионы натрия:



вызывая селективность мембраны для H^+ . Транспорт заряда через мембрану осуществляется ионами Na^+ . Потенциал стеклянного электрода с использованием подчиняется уравнению:

$$E_{\text{cell}} = K + 0.05916 \log a\text{H}^+$$

в диапазоне pH приблизительно от 0,5 до 9. При более базовых уровнях pH стеклянная мембрана более чувствительна к другим катионам, таким как Na^+ и K^+ .

pH-электроды со стеклянной мембраной часто доступны в комбинированной форме, которая включает индикаторный электрод и

электрод сравнения. Использование одного электрода значительно упрощает измерение pH. Пример типичного комбинированного электрода показан на рисунке 9.

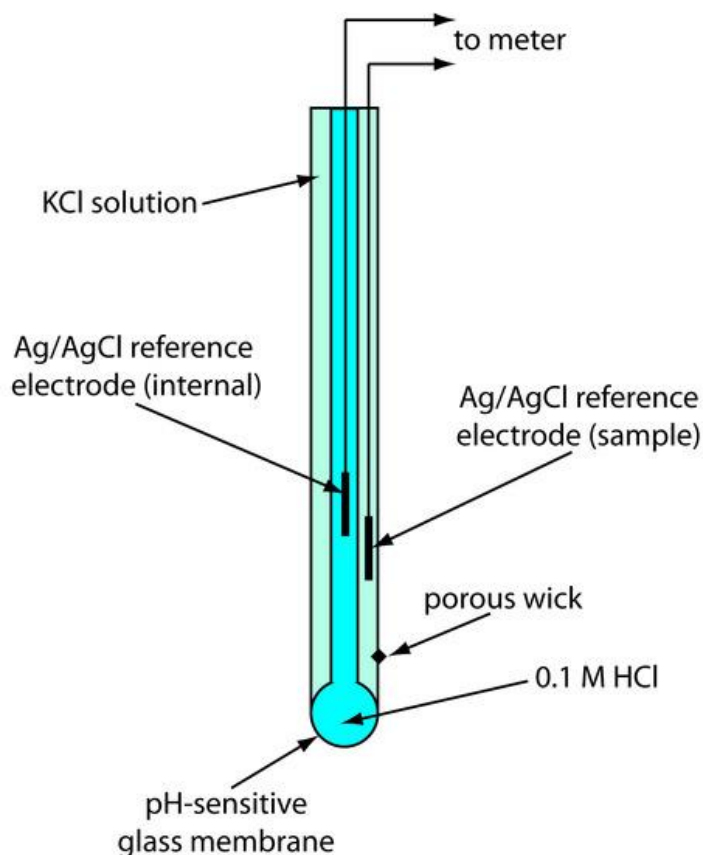


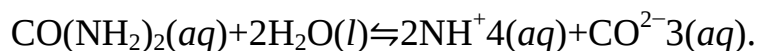
Рисунок 9 – Принципиальная схема, показывающая комбинированный стеклянный электрод для измерения pH. Индикаторный электрод состоит из pH-чувствительной стеклянной мембраны и внутреннего электрода сравнения Ag / AgCl в растворе 0,1 М HCl. Электрод сравнения образца представляет собой электрод Ag / AgCl в растворе KCl (который может быть насыщен KCl или содержать фиксированную концентрацию KCl). Пористый фитиль служит солевым мостиком между образцом и его электродом сравнения

Потенциометрические биосенсоры

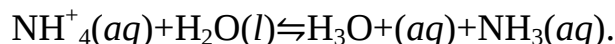
Подход к разработке газочувствительных электродов может быть модифицирован для создания потенциометрических электродов, которые реагируют на биохимически важные виды. Наиболее распространенным классом потенциометрических биосенсоров являются ферментные электроды, в которых мы улавливаем или иммобилизуем фермент на поверхности потенциометрического электрода. Реакция аналита с ферментом приводит к образованию продукта, концентрация которого контролируется потенциометрическим электродом. Потенциометрические биосенсоры были

также разработаны вокруг других биологически активных видов, включая антитела, бактериальные частицы, ткани и рецепторы гормонов.

Одним примером ферментного электрода является мочевиный электрод, который основан на каталитическом гидролизе мочевины уреазой:



На рисунке 10 показан один из вариантов мочевиного электрода, который модифицирует чувствительный к газу электрод NH_3 путем добавления диализной мембраны, которая улавливает буферный раствор уреазы с pH 7,0 между диализной мембраной и газопроницаемой мембраной. (Электрод NH_3 , как показано в таблице 4, использует газопроницаемую мембрану и стеклянный pH-электрод. NH_3 диффундирует через мембрану, где он изменяет pH внутреннего раствора.) При погружении в образец мочевины диффундирует через мембрану диализа, где она реагирует с ферментом уреазой с образованием иона аммония, NH_4^+ , который находится в равновесии с NH_3 :



NH_3 , в свою очередь, диффундирует через газопроницаемую мембрану, где pH-электрод измеряет результирующее изменение pH. Реакция электрода на концентрацию мочевины определяется как:

$$E_{\text{cell}} = K - (0.05916) \log a_{\text{urea}}.$$

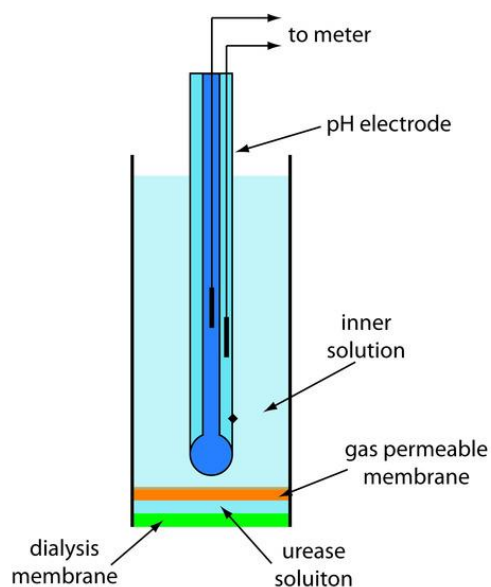


Рисунок 10 – Принципиальная схема, показывающая потенциометрический биосенсор на основе фермента для мочевины. Раствор фермента уреазы улавливается между диализной мембраной и газопроницаемой мембраной. Мочевина диффундирует через диализную мембрану и реагирует с уреазой, образуя NH_3 , который диффундирует через газопроницаемую мембрану. Результирующее изменение pH внутреннего раствора измеряется с помощью pH-электрода

Другой вариант мочевиного электрода (рис. 11) иммобилизует фермент уреазу в полимерной мембране, образованной непосредственно на кончике стеклянного рН-электрода. В этом случае реакция электрода:

$$pH = K_a \text{ urea}$$

Несколько потенциометрических биосенсоров коммерчески доступны. Однако, как показано на рис.10 и рис.11, возможно преобразовать ионоселективный электрод или газочувствительный электрод в биосенсор. Несколько типичных примеров описаны в таблице 5, а дополнительные примеры можно найти в дополнительных ресурсах этой главы.

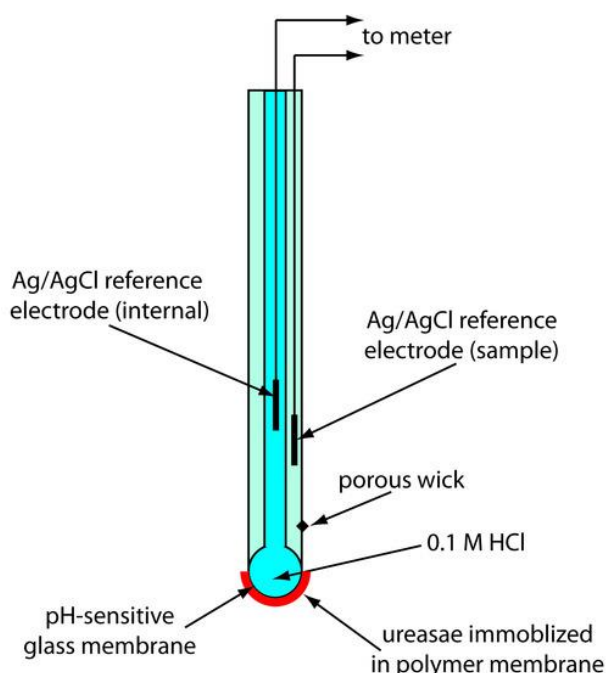


Рисунок 11– Принципиальная схема потенциометрического биосенсора на основе фермента для мочевины, в котором уреазы иммобилизована в полимерной мембране, нанесенной на чувствительную к рН стеклянную мембрану рН-электрода

Таблица 1 – Репрезентативных примеров потенциометрических биосенсоров		
определяемое вещество	Биологически активная фаза	вещество определяется
5'-аденозинмонофосфат (5'-AMP)	AMP-деаминаза (E)	NH ₃
L-аргинин	аргинин и уреазы (E)	NH ₃
Аспарагин	аспарагиназа (E)	NH ₄ ⁺
L-цистеин	Протей Моргани (B)	H ₂ S

Таблица 1 – Репрезентативных примеров потенциометрических биосенсоров		
определяемое вещество	Биологически активная фаза	вещество определяется
Оксалат	оксалат декарбоксилат (E)	CO ₂
Пенициллин	пенициллиназа (E)	H ₃ O ⁺
Сахара	бактерии из зубного налета (B)	H ₃ O ⁺
Мочевина	мочевина (E)	NH ₃ или H ₃ O ⁺

а Источник: Cammann, K. Работа с ионоселективными электродами, Springer-Verlag: Berlin, 1977 и Lunte, C. E.; Heineman, W. R. «Электрохимические методы в биоанализе», в Steckham, E. ed. Темы в современной химии, Vol. 143, Springer-Verlag: Berlin, 1988, p.8.

б Сокращения: E = фермент; B = бактериальная частица; T = ткань.

Количественные применения

Потенциометрическое определение концентрации аналита является одним из наиболее распространенных методов количественного анализа. Возможно, наиболее частым аналитическим измерением является определение pH раствора, измерение, которое мы рассмотрим более подробно позже в этом разделе. Другими областями, где важна потенциометрия, являются клиническая химия, химия окружающей среды и потенциометрическое титрование. Однако прежде чем рассматривать репрезентативные применения, нам необходимо более тщательно изучить взаимосвязь между потенциалом клетки и концентрацией аналита и методами стандартизации потенциометрических измерений.

Активность и концентрация

Уравнение Нернста связывает потенциал клетки с активностью аналита. Например, уравнение Нернста для металлического электрода первого рода имеет вид :

$$E_{\text{cell}} = K + 0.05916n \log aM^{n+}$$

где M^{n+} - активность иона металла. Однако когда мы используем потенциометрический электрод, наша цель - определить концентрацию аналита. Активность иона - это продукт его концентрации $[M^{n+}]$ и зависящего от матрицы коэффициента активности γM^{n+} :

$$aM^{n+} = [M^{n+}] \gamma M^{n+}.$$

Подставляя, получаем:

$$E_{\text{cell}} = K + 0.05916n \log \gamma M^{n+} + 0.05916n \log [M^{n+}]$$

Мы можем решить уравнение 18 для концентрации иона металла, если мы знаем значение для его коэффициента активности. К сожалению, если мы

не знаем точного ионного состава матрицы образца - что является обычной ситуацией - тогда мы не можем вычислить значение γM^{n+} . Существует решение этой дилеммы. Если мы спроектируем нашу систему так, чтобы стандарты и образцы имели одинаковую матрицу, то значение γM^{n+} остается постоянным, а уравнение упрощается до:

$$E_{\text{cell}} = K' + 0.05916n \log[M^{n+}]$$

где K' – коэффициент активности.

Количественный анализ с использованием внешних стандартов

Перед определением концентрации анализируемого вещества в пробе необходимо стандартизировать электрод. Если ответ электрода подчиняется уравнению Нернста, тогда нам нужно только определить постоянную K , используя один внешний стандарт. Поскольку небольшое отклонение от идеального наклона $\pm RT / nF$ или $\pm RT / zF$ не является неожиданным, мы обычно выбираем использование двух или более внешних стандартов.

При отсутствии помех калибровочная кривая $E_{\text{cell}} - \log aA$, где A - аналит, представляет собой прямую линию. Однако график зависимости E_{cell} от $\log [A]$ может показывать кривизну при более высоких концентрациях аналита в результате зависящего от матрицы изменения коэффициента активности аналита. Для поддержания согласованной матрицы мы можем добавить высокую концентрацию инертного электролита ко всем образцам и стандартам. Если концентрация добавленного электролита достаточна, разница между матрицей образца и эталоном не влияет на ионную силу, и коэффициент активности остается практически постоянным. Инертный электролит, который мы добавляем к образцу и стандартам, называется буфером для регулирования общей ионной силы (TISAB).

Из-за их селективности в отношении аналитов в сложных матрицах ионоселективные электроды являются важными датчиками для клинических образцов. Наиболее распространенными аналитами являются электролиты, такие как Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , H^+ и Cl^- , а также растворенные газы, такие как CO_2 . Для внеклеточных жидкостей, таких как кровь и моча, анализ может быть сделан *in vitro*. Однако для анализа ситуации требуется гораздо меньший электрод, который можно вставить непосредственно в ячейку. Мембранные микроэлектроды на жидкой основе с диаметром наконечника менее 1 мкм получают нагреванием и вытягиванием капиллярной трубки из твердого стекла с начальным диаметром около 1–2 мм (рис. 12). Наконечник микроэлектрода делают гидрофобным путем погружения в раствор дихлордиметилсилана, и внутри микроэлектрода помещают внутренний раствор, подходящий для аналита, и проволочный электрод сравнения Ag / AgCl . Затем микроэлектрод погружают в раствор жидкого комплексообразующего агента, при этом небольшой объем жидкого комплексообразующего агента удерживается внутри наконечника за счет капиллярного действия. Потенциометрические микроэлектроды были

разработаны для ряда клинически важных аналитов, включая H^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Cl^- и I^- .

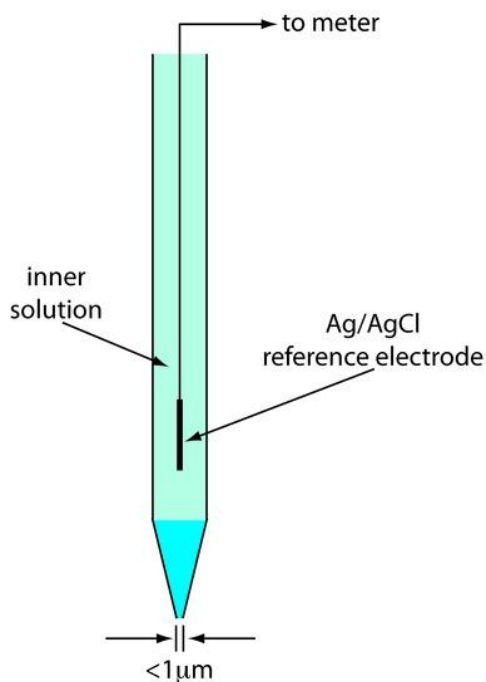


Рисунок 12 – Принципиальная схема ионоселективного микроэлектрода на жидкой основе

Экологические приложения

Хотя ионоселективные электроды используются при анализе окружающей среды, их применение не так широко распространено, как при клиническом анализе. Хотя стандартные потенциометрические методы доступны для анализа CN^- , F^- , NH_3 и NO_3^- в воде и сточных водах, другие аналитические методы обычно обеспечивают более высокие пределы обнаружения. Одним потенциальным преимуществом ионоселективного электрода является возможность его включения в проточную ячейку для непрерывного мониторинга потоков сточных вод.

Потенциометрические титрования

Одним из методов определения точки эквивалентности кислотно-основного титрования является использование рН-электрода для контроля изменения рН во время титрования. Потенциометрическое определение точки эквивалентности возможно для кислотно-основного, комплексообразующего, окислительно-восстановительного и осадочного титрования, а также для титрования в водных и неводных растворителях. Кислотно-основное, комплексообразующее и осаждение потенциометрического титрования обычно контролируют с помощью ионоселективного электрода, селективного для аналита, хотя также можно использовать электрод, селективный для титранта или продукта реакции. Окислительно-восстановительный электрод, такой как Pt-провод, и электрод

сравнения используются для потенциометрического окислительно-восстановительного титрования.

Оценка

Рабочий диапазон для большинства ионоселективных электродов составляет от максимальной концентрации $0,1^{-1}$ М до минимальной концентрации 10^{-5} – 10^{-11} М. Этот широкий рабочий диапазон простирается от основных анализируемых веществ до ультрафильтральных аналитов и значительно превышает много других аналитических методов. Для использования обычного ионоселективного электрода нам необходим минимальный объем образца в несколько мл (макропроба). Микроэлектроды, могут использоваться с ультрамикроскопическими образцами, хотя образец должен быть достаточного размера, чтобы быть репрезентативным для исходного образца.

Точность

Точность потенциометрического анализа ограничена погрешностью измерения E_{cell} . Эту погрешность измерения вносят несколько факторов, в том числе вклад в потенциал мешающих ионов, конечный ток, проходящий через ячейку при измерении потенциала, различия между коэффициентом активности аналита в образцах и стандартных растворах и потенциалами соединения. Мы можем ограничить влияние мешающих ионов, включив этап разделения перед потенциометрическим анализом. Современные потенциометры с высоким импедансом минимизируют количество тока, проходящего через электрохимическую ячейку. Наконец, мы можем минимизировать ошибки из-за коэффициентов активности и потенциалов соединения, сопоставляя матрицу стандартов с образцом. Однако даже в самых лучших обстоятельствах мы можем наблюдать разницу приблизительно в ± 1 мВ для образцов с одинаковыми концентрациями аналита.

Точность потенциометрии ограничена колебаниями температуры и чувствительностью потенциометра. В большинстве случаев мы можем измерить потенциал с повторяемостью $\pm 0,1$ мВ. Используя таблицу 2, это соответствует неопределенности $\pm 0,4\%$ для одновалентных аналитов и $\pm 0,8\%$ для двухвалентных аналитов. Воспроизводимость потенциометрических измерений примерно в десять раз ниже.

Таблица 2 – Взаимосвязь между неопределенностью в измерении E-ячейки и относительной погрешностью в концентрации аналита		
$\Delta E_{\text{cell}} (\pm \text{mV})$	% относительная погрешность в концентрации	
	$z = \pm 1$	$z = \pm 2$
0.1	± 0.4	± 0.8
0.5	± 1.9	± 3.9

Таблица 2 – Взаимосвязь между неопределенностью в измерении E-ячейки и относительной погрешностью в концентрации аналита		
$\Delta E_{\text{cell}} (\pm \text{mV})$	% относительная погрешность в концентрации	
	$z = \pm 1$	$z = \pm 2$
1.0	± 3.9	± 7.8
1.5	± 5.8	± 1
2.0	± 7.8	± 15.6

Чувствительность

Чувствительность потенциометрического анализа определяется термином RT / nF или RT / zF в уравнении Нернста. Чувствительность лучше всего подходит для меньших значений n или z .

Избирательность

Как описано ранее, большинство ионоселективных электродов реагируют на более чем один аналит; однако селективность в отношении аналита часто значительно выше, чем в отношении мешающих ионов. Изготовитель ионоселективных обычно предоставляет коэффициенты селективности ISE, которые позволяют аналитику определить, возможен ли потенциометрический анализ для данного образца.