



Ионоселективные электроды

История создания

В 1890 году Оствальд воспользовался понятием полупроницаемой мембраны для создания модели биологической мембраны и показал, что значение разности потенциалов в такой мембране можно считать предельным в случае жидкостного потенциала, когда подвижность одного из ионов равна нулю.

В начале XX столетия была обнаружена способность стеклянной мембраны реагировать на изменение концентрации ионов водорода. Первые основные исследования потенциалов стеклянных мембран проведены Кремером и Габером. Ими же созданы и первые прототипы стеклянных и других электродов с твердыми и жидкими мембранами.

Первые стеклянные электроды для практического измерения рН в растворах были предложены в 20-х годах Юзом, Долом и Мак-Иннесом, Никольским и Шульцем. В 50-х годах появились стеклянные электроды с функциями ионов щелочных металлов, из которых наибольшее практическое значение имеет натриевый стеклянный электрод.

Жидкие мембраны, содержащие растворенный ионит, впервые изучали Соллнер и Шин. Однако у этих мембран отсутствовала достаточная селективность по отношению к какому-либо определенному иону.

Электроды с твердыми мембранами



- Мембраны данного вида электродов представляют собой моно- или поликристаллы труднорастворимых в воде солей. В этих мембранах обычно один из двух составляющих соль ионов способен под действием электрического поля перемещаться в кристаллической решетке по ее дефектам.
- Кристаллические мембраны отличаются очень высокой селективностью, превышающей селективность жидкостных электродов (с ионообменными веществами) на несколько порядков.
- К электродам с твердой мембраной относятся: лантанфторидный электрод, сульфидсеребряные электроды, галогенсеребряные электроды, электроды на основе сульфидов (халькогенидов) некоторых двузарядных ионов металлов, стеклянные электроды



Факторы, влияющие на работу твердых мембранных электродов

Для достижения теоретических функций в электродах с твердыми мембранами необходимо, чтобы все твердые соединения, входящие в фазу мембраны, находились в равновесии с анализируемым раствором. Этого не произойдет, если ионы, присутствующие в анализируемом растворе, реагируют с отдельными компонентами мембраны. Наиболее типичной реакцией, характерной для мембран, содержащих галогениды серебра, является образование менее растворимой серебряной соли. Для электрода с мембраной из смеси сульфидов серебра и меди обнаружен более сложный характер влияния, связанный с образованием новой твердой фазы. Если электрод оказался в растворе, ионы которого приводят к образованию новой твердой фазы, то вернуть электрод в прежнее состояние можно выдержав его в растворе с высокой концентрацией соответствующих ионов.

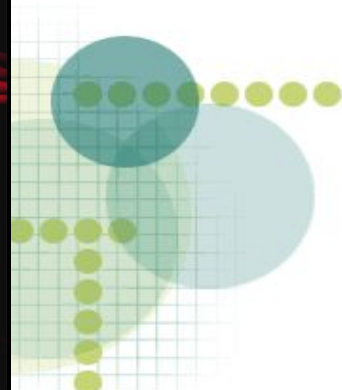
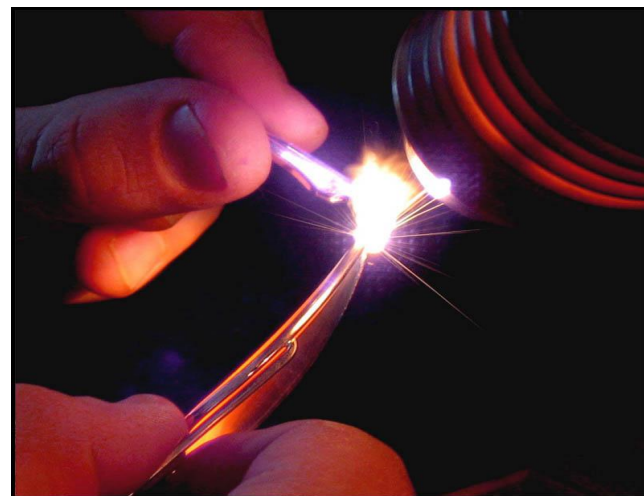
Сульфидсеребряные электроды



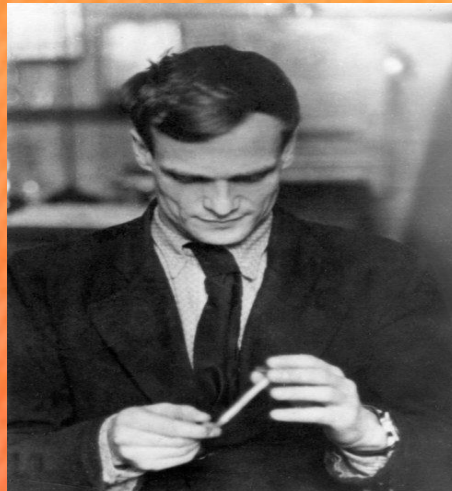
- Электрод сульфидсеребряный лабораторно-промышленный для измерения величины pAg и концентрации ионов серы $S(-2)$
- ЭСС-01 — электрод предназначен для определения концентрации сульфид-иона, а так же для измерения активности ионов серебра. Используется как в лабораторных, так и в промышленных условиях, в том числе для определения концентрации сульфид-иона в сульфатных щелоках целюлозно-бумажного производства.

В обычной конструкции ионселективного электрода с твердой мембранной внутренняя поверхность мембраны контактирует со стандартным раствором электролита, в который погружен вспомогательный электрод, создающий обратимый переход от ионной проводимости в электролите к электронной проводимости в металлическом проводнике.

Электроды на основе серебра



Стеклянные электроды





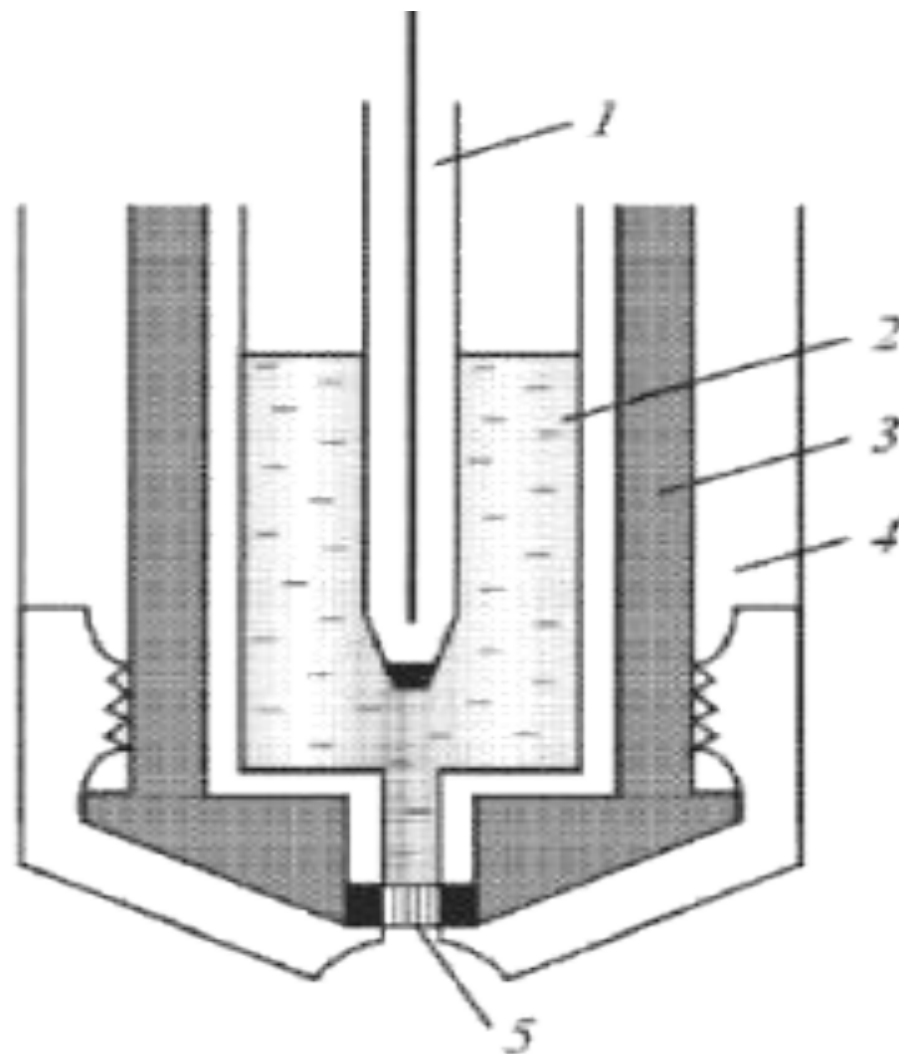
Стеклянные электроды - наиболее распространенные электроды. С помощью данного вида электродов определяют рН растворов. Существуют стеклянные электроды, которые позволяют определить концентрацию ионов Na^+ , K^+ . В основе теории стеклянного электрода лежит представление о том, что стекло - это ионообменник, который может вступать в ионообменное взаимодействие с раствором. Стекло при этом рассматривается как твердый электролит. Для защиты электрода от разрушения необходимо хранить его в воде, так как в воде происходит выщелачивание связанных ионными силами основных компонентов стекла и замена их ионами водорода, в результате чего на поверхности стекла образуется слой гидролизованного кремнезема, предохраняющий стекло от дальнейшего разрушения.

Электроды с жидкими мембранами

- ✓ Жидкая мембрана - это слой растворителя, который не должен растворяться в исследуемом растворе. Устойчивость мембраны повышается, если к тому же органическая жидкость обладает высокой вязкостью. Низкая диэлектрическая проницаемость жидкого органического вещества способствует ассоциации ионов в фазе мембраны. Высокая селективность к определяемому иону требует большой стабильности ионного комплекса, на которую влияет растворитель. Для создания электродов с жидкими мембранами используют многие органические вещества, либо чистые, либо в соответствующем растворителе.

Схема ионоселективного электрода с жидкой мембраной.

- 1 – внутренний электрод сравнения (хлорсеребряный);
- 2 – исследуемый раствор;
- 3 – ионообменный раствор;
- 4 – пластиковый корпус устройства;
- 5 – жидкая мембрана, приготовленная из пористой диафрагмы, пропитанной ионообменным раствором

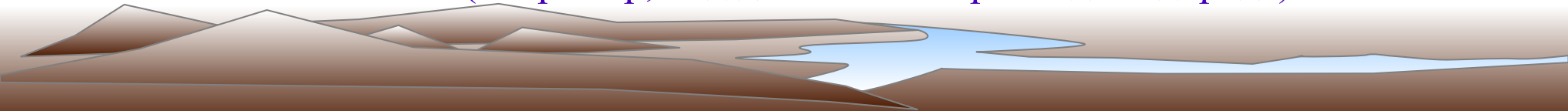


Нитрат-селективный электрод

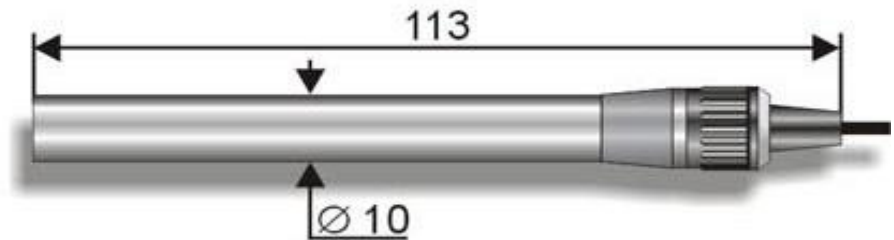
Для ионометрического определения нитрат-иона как сильногидрофобного аниона мембрана должна содержать сильногидрофобный катион. В первом нитратном электроде в качестве такого катиона использовался металл-фенантролиновый комплексный катион V (мембранный растворитель нитро-*n*-цимол). Этот электрод можно применять для определения нитрат-ионов в интервале pH 4-7.

При анализе растительных объектов ионометрический метод, основанный на нитровании

3,4-диметилфенола после извлечения нитратов из проб методом восстановительной дистилляции. При определении же нитрат-ионов в почвах потенциометрия с использованием ионселективных электродов уступает спектрофотометрическому методу. Нитратные электроды можно применять для определения оксидов азота после перевода в нитраты при окислении (например, под действием пероксида водорода).



Нитрат-селективный электрод



Газовые электроды

Газовый электрод включает ионоселективный электрод и сравнительный электрод, контактирующие с небольшим объемом вспомогательного раствора, который отделен от исследуемого раствора газовой прослойкой или гидрофобной газопроницаемой мембраной. Существует два вида газовых электродов. Первый - ионоселективный и сравнительный электрод погружены в небольшой объем раствора определенного состава, отделенного от исследуемого раствора гидрофобной газопроницаемой мембраной. Для этого вида электродов используют два вида мембран - гомогенные, представляющие собой пленку полимера, в которой растворяется диффузионный газ, и гетерогенные, микропористые, в которых газ диффундирует фактически через воздух, заполняющий поры. В качестве мембран используют - силиконовый каучук, тефлон, полипропилен. Микропористые мембраны обладают лучшими диффузионными характеристиками по сравнению с гомогенными. Второй тип - в нем газопроницаемая мембрана заменена газовой прослойкой. В этом электроде для удержания электролита на поверхности индикаторного электрода и создания стандартной по толщине пленки в электролит вводят ПАВ или весь раствор впитывается слоем геля.

Газовые электроды



Энзимные электроды

Энзимные электроды подобны мембранным электродным системам, чувствительным к газам. Существенное различие заключается в иммобилизации энзимов на индикаторной поверхности электрода. Успешность применения энзимного электрода зависит от иммобилизации энзима в слое геля. Существует несколько способов иммобилизации энзимов: энзим может быть закреплен в гидрофильной мембране, или поперечно связанные молекулы энзима сами образуют мембрану; энзим может быть химически связан с поверхностью мембраны; возможна так же сополимеризация с другими энзимами или протеинами; образование микрокапсул в жидкой углеводородной мембране с помощью ПАВ.





Литература

"Ионселективные электроды". Под ред. Р. Дарста. / Пер. с англ. - к.х.н. А.А.Белюстина и В.П. Прозе, - под ред. д.х.н., проф. М. М. Шульца

Никольский Б.П., Матерова Е.А. "Ионоселективные электроды" -Л.: Химия, 1980.-240 с., ил. (Методы аналитической химии)

Корыта И., Штулик К. "Ионоселективные электроды": Пер. с чешск. - М.: Мир,. 1989. -272 с.

Лакшминараянах Н. "Мембранные электроды": Пер. с англ./ Под ред. канд. хим. наук А.А. Белюстина.- Л.: Химия, 1979.- 360 с.