

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.

Современное поколение

Современное поколение высокочувствительных и стабильных ионоселективных электродов с твердым внутренним контактом для контроля природных, промышленных и сточных вод, в том числе агрессивных, биологических сред, почв, осадков.

Все ионоселективные электроды зарегистрированы в Государственном реестре средств измерений под № 29004-05 и допущены к применению в Российской Федерации.

✓ Современные ионоселективные электроды можно разделить на несколько классов в соответствии с материалом чувствительной мембраны:

- ✓ Стеклянные
- ✓ С кристаллической
- ✓ ПВХ-мембранами



Электроды с кристаллической мембраной



- Кристаллические мембраны отличаются очень высокой селективностью, превышающей селективность жидкостных электродов (с ионообменными веществами) на несколько порядков. Это связано с тем, что селективность у твердых кристаллических мембранных электродов достигается за счет вакансионного механизма переноса заряда, при котором вакансии заполняются только определенным подвижным ионом (Ag^+), так как форма, размер, распределение заряда вакансии соответствуют только определенному подвижному иону.

Электрод литий-селективный ЭЛИС-142 Li

- определяемый ион Li^+
- диапазон измерения, моль/л
 $10^{-4} \dots 10^{-1}$
- диапазон измерения рН > 8
- температурный диапазон, $^{\circ}\text{C}$
 $5 \dots 60$
- электрическое сопротивление,
МОм $100 \dots 300$
- характеристика электрода
стеклянные твердоконтактные
- разъем кабеля К 80.3
- мешающие ионы Na^+



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.

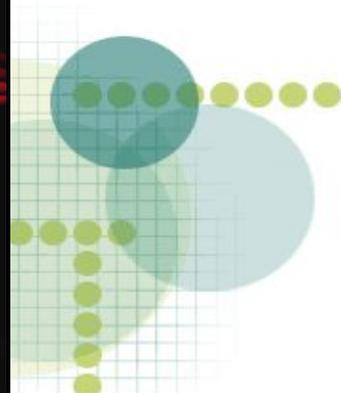
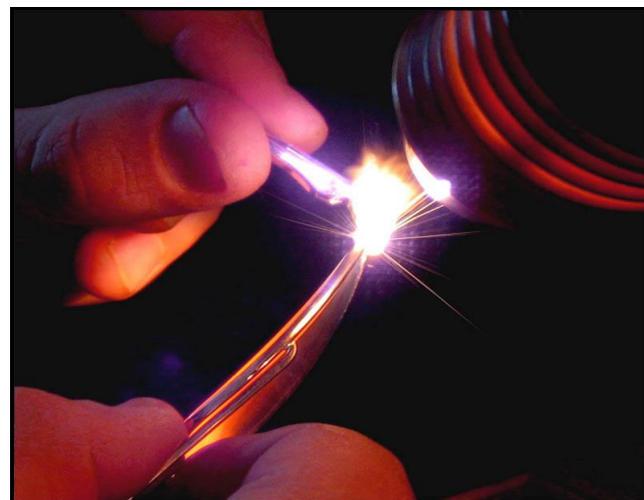
Сульфидсеребряные электроды



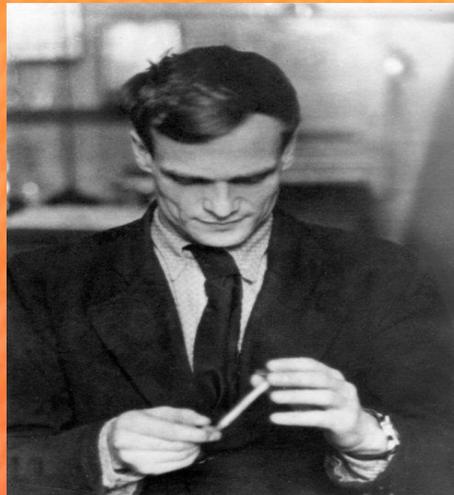
- Электрод сульфидсеребряный лабораторно-промышленный для измерения величины pAg и концентрации ионов серы $S(-2)$
- ЭСС-01 — электрод предназначен для определения концентрации сульфид-иона, а так же для измерения активности ионов серебра. Используется как в лабораторных, так и в промышленных условиях,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





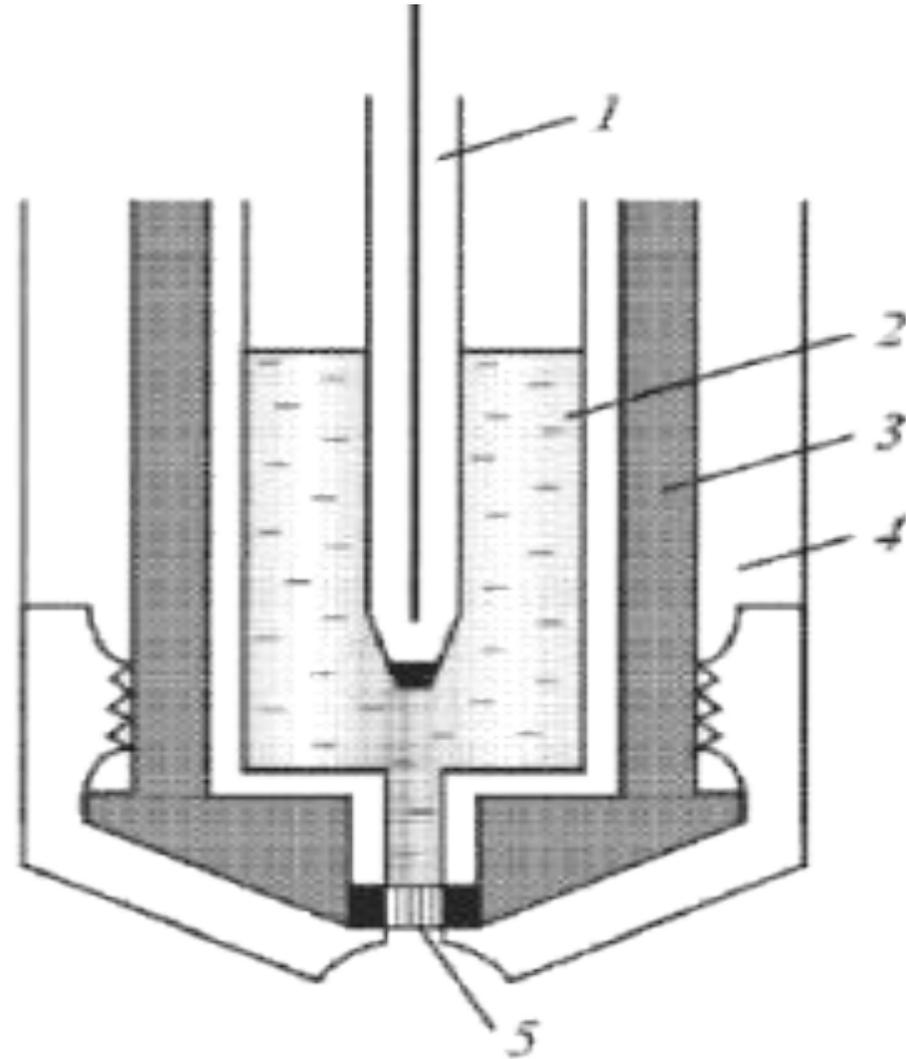
Стеклянные электроды - наиболее распространенные электроды. С помощью данного вида электродов определяют рН растворов. Существуют стеклянные электроды, которые позволяют определить концентрацию ионов Na^+ , K^+ . В основе теории стеклянного электрода лежит представление о том, что стекло - это ионообменник, 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

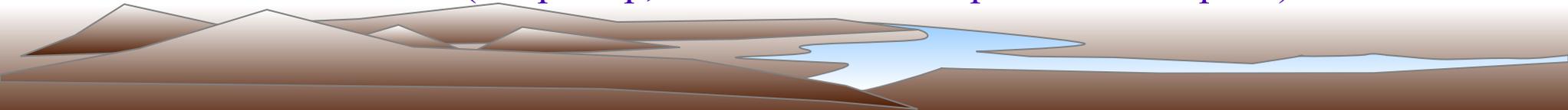


Нитрат-селективный электрод

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-*p*-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).



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.



Заключение

- Ионоселективные электроды применяют не только в химической промышленности, но и в медицине. Обладая рядом достоинств, электроды не лишены недостатков. Так некоторые электроды не могут быть использованы в присутствии определенного сорта ионов (например, перхлорат-селективный электрод не может обнаруживать ClO_4^- в присутствии следующих ионов MnO_4^- , IO_4^- , ReO_4^- , SCN^-).
- Главным достоинством ионоселективных электродов является то, что они не оказывают влияния на исследуемый раствор.



Литература

1. Андреев И.Н. Введение в электрохимические технологии. 2000 год. 79 стр.
2. Батенков В.А. Электрохимия полупроводников. Уч. пособие. 2-е изд. дополн. 2002 год.
3. Вапирова, Ханина. Основы электрохимии. Уч. пособие. 2000 год. 38 стр.
4. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Цирлина Г.А. Электрохимия. Учебник. 2001 год. 624 стр.
5. Корыта И., Штулик К. "Ионоселективные электроды": Пер. с чешск. - М.: Мир,. 1989. -272 с.
6. Физическая химия, под ред. Б. П. Никольского, 2 изд., Л., 1987.