

Ионселективные электроды и потенциометрическое титрование

1. Ионселективные электроды. Стекланный электрод для измерения рН является представителем большого класса электродов, называемых ионселективными (ИСЭ). Изменяя состав стекла, можно получать мембраны, обладающие высокой селективностью по отношению к ионам металлов и пониженной – по отношению к ионам водорода.

Состав и рабочие характеристики некоторых стекланных электродов

	Определяемый ион	Коэффициент селективности и дополнительные характеристики
Na ⁺	Na ₂ O - Al ₂ O ₃ -SiO ₂	K(Na ⁺ ,K ⁺) = 3,6 · 10 ⁻⁴ при C _{min} (Na ⁺) = 10 ⁻⁵ моль/л
Na ⁺	Li ₂ O - Al ₂ O ₃ -SiO ₂	K(Na ⁺ ,K ⁺) = 10 ⁻⁵
Na ⁺	Li ₂ O - B ₂ O ₃ -SiO ₂	K(Na ⁺ ,K ⁺) = 10 ⁻³
K ⁺	Na ₂ O - Al ₂ O ₃ -SiO ₂	K(K ⁺ ,Na ⁺) = 0,05 при C _{min} (K ⁺) = 10 ⁻⁴ моль/л

Существуют и другие типы ИСЭ – электроды с кристаллической и жидкой мембраной.

Электроды с кристаллическими мембранами. Мембраны таких электродов состоят из малорастворимых ионных кристаллов или их смесей. Перенос заряда в таком кристалле происходит за счет дефектов кристаллической решетки. Вакансии могут заниматься ионом только определенного размера и заряда, что обуславливает высокую селективность кристаллических мембран.

Рассмотрим фторидселективный электрод на основе монокристалла LaF₃. Для уменьшения электрического сопротивления электрода и облегчения переноса ионов в мембрану вводят добавки EuF₂. Чувствительность фторидного электрода позволяет проводить измерения равновесной концентрации фторид-ионов в широком диапазоне концентраций от 10⁻⁶ до 1 моль/л. Селективность электрода очень высока, даже тысячекратный избыток посторонних ионов (галогенид-, нитрат-,

сульфат-ионов и др.) не мешает определению. Только в присутствии OH^- селективность падает.



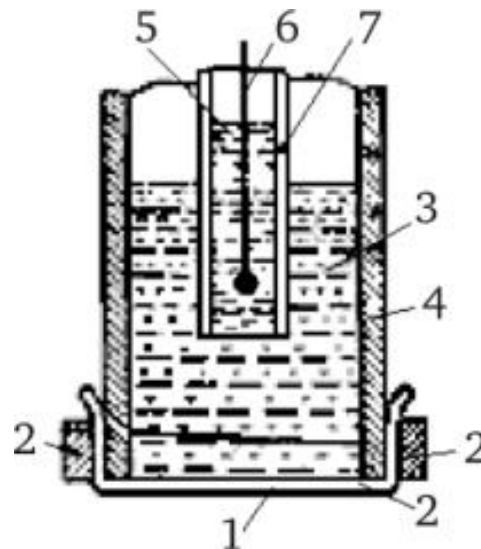
Большое практическое значение имеют электроды с мембраной из сульфида серебра, пригодные для измерения концентрации ионов Ag^+ и S^{2-} . На основе сульфида серебра конструируют различные галогенидные и металлочувствительные электроды (поликристаллические мембраны). Для этого прессуют порошки Ag_2S и галогениды серебра или сульфиды меди, кадмия, свинца и др.

Электроды с жидкими мембранами. В электродах с жидкой мембраной раствор сравнения отделен от анализируемого тонким слоем органической жидкости, содержащей жидкий ионит, не смешивающийся с водой, но селективно реагирующий с определяемым ионом. Слой ионочувствительной органической жидкости получается пропиткой этой жидкостью пористой гидрофобной мембраны из пластика.

Конструкция электрода с жидкой ионообменной мембраной представлена на рисунке. Полупроницаемая мембрана электрода изготовлена из гидрофобного материала, например из пластифицированного поливинилхлорида (ПВХ). На мембране адсорбируют активный компонент, придающий ей селективность. Например, в калий-селективном электроде

таким компонентом является валиномицин. Для поддержания постоянной концентрации ионообменника в мембране в конструкции электрода имеется резервуар с раствором ионообменника в органическом растворителе (ионит). Подобные электроды используются для определения различных ионов. Натрий-селективный электрод широко применяют для контроля почвы и воды. Потенциал мембраны зависит от состава раствора. Для измерения потенциала служит хлорсеребряный электрод.

- 1 — полупроницаемая мембрана; 2 — кольцо;
- 3 — жидкий ионит;
- 4 — стеклянный корпус;
- 5 — раствор электролита в агар-агаре;
- 6 — стержневой хлорсеребряный электрод;
- 7 — корпус вспомогательного электрода



2. Потенциометрическое титрование. Потенциометрический анализ широко применяют для непосредственного определения активностей ионов, находящихся в растворе – *прямая потенциометрия*, а также для индикации точки эквивалентности при титровании, по изменению потенциала индикаторного электрода в ходе титрования – *потенциометрическое титрование*.

В потенциометрическом титровании могут быть использованы, при наличии подходящего электрода, все типы реакций, используемые в титриметрии: кислотно-основные, окислительно-восстановительные, комплексообразования и осаждения, при условии, что они протекают быстро и количественно.

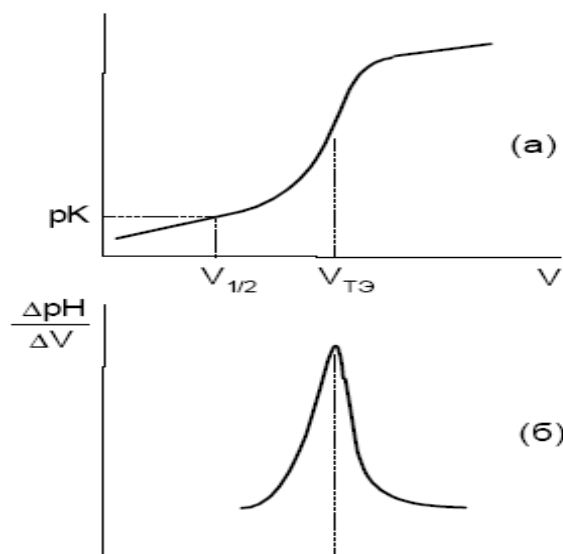
В процессе окислительно-восстановительного титрования потенциал каждой из двух окислительно-восстановительных систем изменяется в соответствии с формулой Нернста при изменении соотношения окисленной и восстановленной формы. Потенциал системы окислителя уменьшается, а

потенциал системы восстановителя увеличивается. При этом изменяется потенциал инертного платинового электрода.

В методе нейтрализации регистрируют потенциал, как правило, стеклянного электрода, по которому судят о концентрации ионов водорода в титруемом растворе. В реакциях осаждения и комплексообразования в качестве индикаторных электродов применяют металлические электроды, потенциал, которых зависит от концентрации иона металла (например, потенциал серебряного электрода в аргентометрии зависит от $[Ag^+]$), или электроды с потенциалом, зависящим от анионов, например, хлоридсеребряный.

Если в качестве индикаторного электрода используется *стеклянный* электрод, уравнение Нернста принимает следующий вид: $E = K + 0,059pH$, где K - константа, учитывающая потенциал асимметрии стеклянной мембраны, который возникает в связи с наличием напряжений и дефектов стекла. Это значение нельзя определить с достаточной точностью, поэтому перед работой электроды калибруют при помощи растворов с известными значениями pH .

В ходе потенциометрического титрования измеряют значения *эдс* ячейки после добавления каждой порции титранта. Для определения ТЭ строят график зависимости величины потенциала электрода (или pH) от объема титранта. Другой способ состоит в расчете изменения потенциала на единицу изменения объема реагента $\Delta E/\Delta V$ (или $\Delta pV/\Delta V$). Кривая титрования с использованием этого параметра, зависящая от объема титранта, имеет острый максимум в точке эквивалентности, который соответствует объему титранта в ТЭ.



Метод потенциометрического титрования имеет ряд преимуществ перед прямой потенциметрией и титриметрией с визуальными индикаторами. В отличие от прямой потенциметрии здесь не существует искажения результатов за счет диффузионного потенциала, его влияние проявляется лишь в смещении кривой титрования вдоль оси потенциалов. Кроме того, нет необходимости знать коэффициент активности определяемого иона.

Достоинства метода потенциометрического титрования:

- высокая точность и объективность измерений; точность потенциометрического титрования составляет 0,5-1%;
- высокая чувствительность и возможность исследования разбавленных растворов;
- возможность анализа окрашенных или мутных растворов в отличие от титрования с визуальным фиксированием точки эквивалентности (с цветными индикаторами);
- возможность раздельного определения веществ в смесях;
- возможность полной или частичной автоматизации (автоматизировать можно подачу титранта, запись кривой титрования, отключение подачи титранта при достижении точки эквивалентности, т.е. заданного значения потенциала).

Но, пожалуй, основное преимущество заключается *в возможности дифференцированного титрования компонентов смеси*. Сочетание преимущества инструментального фиксирования конечной точки и влияния органического растворителя (метилизобутилкетон) на кислотно-основные свойства позволяет, например, зафиксировать раздельные скачки титрования для смеси пяти кислот – хлорной, соляной, салициловой, уксусной и фенола, что совершенно невозможно сделать с помощью индикаторов.

Ионометрия. Раздел прямой потенциметрии, где индикаторным электродом служит ионселективный электрод, называют *ионометрией*. Это удобный, простой и экспрессный современный метод: продолжительность

анализа определяется временем подготовки пробы, поскольку на само измерение тратится не более 1 – 2 мин. От других физико-химических методов ионометрия отличается прежде всего простотой методики и дешевой измерительных приборов. Современные портативные ионометры позволяют определять разнообразные ионы и растворенные газы не только в лаборатории, но и в полевых условиях.