

Белорусский государственный университет

УТВЕРЖДАЮ

Декан химического факультета
Белгосуниверситета

_____ Д.В.Свиридов
(подпись)

_____ (дата утверждения)
Регистрационный № УД-_____/баз.

**ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ. ПРИНЦИПЫ РАБОТЫ ИОНОСЕЛЕКТИВНЫХ
ЭЛЕКТРОДОВ**

**Учебная программа для специальности
1-31 05 01 Химия (по направлениям)**

Направление специальности:
1-31 05 01-01 (научно-производственная деятельность)

Специализация:
1-31 05 01-01 01 (аналитическая химия)

СОСТАВИТЕЛЬ:

Егоров Владимир Владимирович, профессор кафедры аналитической химии Белорусского государственного университета, доктор химических наук

РЕЦЕНЗЕНТЫ:

Кафедра аналитической химии учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет»;

Е.А.Стрельцов, заведующий кафедрой электрохимии Белорусского государственного университета, доктор химических наук, профессор

РЕКОМЕНДОВАНА К УТВЕРЖДЕНИЮ

Кафедрой аналитической химии Белорусского государственного университета
(протокол № ____ от _____);

Учебно-методической комиссией химического факультета Белорусского государственного университета
(протокол № ____ от _____).

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

Специальный курс нацелен на углубленное изучение теории и практики потенциометрического метода анализа с использованием ионоселективных электродов. Целесообразность настоящего курса обусловлена тем, что в последнее время наметилась отчетливая тенденция к возрастанию роли сенсоров в решении самых разнообразных задач химического анализа. Эти миниатюрные устройства, способные реагировать на изменение концентрации аналита в анализируемом объекте соответствующим изменением аналитического сигнала, отличаются сравнительной простотой и исключительно низкой стоимостью и являются в ряде случаев конкурентоспособными с самым совершенным дорогостоящим аналитическим оборудованием не только в плане стоимости анализа, но и по метрологическим характеристикам. Ионоселективные электроды представляют собой один из наиболее многочисленных классов электрохимических сенсоров и позволяют определять концентрацию (активность) ионов в растворах. Благодаря ряду неоспоримых достоинств (простота и низкая стоимость оборудования, простота пробоподготовки, возможность работы в мутных и окрашенных средах, высокая селективность, чувствительность, экспрессность, широкий концентрационный диапазон функционирования, возможность осуществления неразрушающего контроля, мониторинга, легкость автоматизации и др.) потенциометрический метод анализа нашел широчайшее применение в самых различных областях: биохимии, экологии, агрохимии, почвоведении, геохимии, химической технологии, в научных химических и биохимических исследованиях. В то же время работа с ионоселективными электродами требует определенных практических навыков, а в ряде случаев – и глубокого понимания механизмов генерирования аналитического сигнала и факторов, ответственных за рабочие характеристики электродов.

Курс предназначен для химиков-аналитиков и базируется на знании студентами основ физической, аналитической, органической химии и физико-химических методов анализа.

Цели настоящего курса:

- дать студентам минимально достаточную базу знаний, позволяющую ориентироваться в вопросах применения электродов различных типов в химическом анализе и выбрать приемлемые варианты методик;
- привить студентам практические навыки работы с ионоселективными электродами.

Задачи курса:

- формирование у студентов четкого представления о круге задач, решаемых с использованием потенциометрического метода анализа, в частности, с помощью ионоселективных электродов, о возможностях и ограничениях потенциометрического метода анализа;

- познакомить будущих химиков-аналитиков с имеющимся ассортиментом ионоселективных электродов и арсеналом разработанных методов их использования в вариантах как прямой потенциометрии, так и потенциометрического титрования.

В результате изучения дисциплины обучаемый должен **знать**:

- устройство и принцип действия ионоселективных электродов различных типов;
- характер практических и научных задач, решаемых с помощью ионоселективных электродов;
- основные варианты использования ионоселективных электродов в анализе;
- факторы, ответственные за основные рабочие характеристики электродов.

Уметь:

- обращаться с ионоселективными электродами и потенциометрическим оборудованием;
- выбирать оптимальные варианты применения электродов, в зависимости от решаемой практической задачи;
- определять важнейшие аналитические характеристики электродов;
- находить и устранять типичные неисправности;
- проводить обработку и интерпретацию первичных экспериментальных данных.

Преподавание курса предусматривает проведение лекций, семинарских и лабораторно-практических занятий, которые должны быть обеспечены техническими средствами обучения, наглядными материалами, соответствующим лабораторным оборудованием и реактивами.

Лабораторные занятия предусматривают практическое ознакомление с электродами различных типов – с кристаллическими и пластифицированными полимерными мембранами – и освоение типичных методик их применения для прямого и косвенного определения веществ в вариантах прямой потенциометрии и потенциометрического титрования. Ряд работ содержит элементы научного поиска, конечной задачей которого является обоснование оптимального варианта методики или оптимальных условий выполнения анализа.

Учебный курс рассчитан на 145 часов, в том числе, 74 часа аудиторной работы. Примерное распределение аудиторных часов учебного курса по видам занятий: лекции – 26 часов, семинарские занятия – 10 часов, контролируемая самостоятельная работа – 8 часов, лабораторный специальный практикум – 30 часов.

СОДЕРЖАНИЕ УЧЕБНОГО МАТЕРИАЛА

№ п/п	Наименование разделов, тем	Количество часов				
		Аудиторные				Самост. работа
		Лекции	Практич., семинар	Лаб. занят	КСР	
1	Введение. Основные термины и понятия потенциометрии. Электрические явления на границах раздела фаз. Количественное описание.	2	1		1	2
2	Основные типы немембранных электродов, используемых в потенциометрии: устройство и принципы функционирования. Электроды сравнения. Диффузионный потенциал, способы его оценки и устранения.	2	1		1	4
3	Мембранные (ионоселективные) электроды: основные типы, устройство, принципы функционирования, основные рабочие характеристики и факторы, их определяющие.	16	6		4	23
4	Сложные устройства на основе ионоселективных электродов.	2				2
5	Техника работы с ионоселективными электродами. Основные источники погрешностей и пути их устранения.	2	1		1	20
6	Применение ионоселективных электродов в анализе технологических, медицинских и природных объектов.	2	1	30	1	20
	Итого:	26	10	30	8	71

СОДЕРЖАНИЕ

Введение. Основные термины и понятия потенциометрии. Электрические явления на границах раздела фаз. Количественное описание.

Принцип метода. История возникновения и развития. Достоинства и ограничения потенциометрического метода, его место среди других методов анализа.

Индикаторные электроды и электроды сравнения. Внутренний потенциал фазы. Межфазовый (гальвани-) потенциал.

Механизмы возникновения потенциала на границах раздела фаз. Теория Нернста. Понятие электрохимического потенциала. Условие Гуттенгейма. Основное уравнение потенциометрии. Правила знаков э.д.с. и электродных потенциалов.

Основные типы немембранных электродов, используемых в потенциометрии: устройство и принципы функционирования. Электроды сравнения. Диффузионный потенциал, способы его оценки и устранения.

Ионно-металлические электроды первого рода. Металл-амальгамные электроды. Элемент Вестона. Металл-солевые электроды второго рода. Хлорид-серебряный электрод. Металл-оксидные электроды второго рода. Ртутно-оксидный и сурьмяно-оксидный электроды. Газовые электроды первого рода, обратимые по катионам и анионам. Водородный электрод. Окислительно-восстановительные (ред-окси) электроды (простые и сложные). Хингидронный электрод. Медиаторы потенциала.

Электроды сравнения – хлорид-серебряный и каломельный. Конструктивные особенности. Диффузионный потенциал. Вывод обобщенного уравнения диффузионного потенциала в рамках теории Нернста-Планка. Приближение Гендерсона. Практически важные частные случаи. Методы элиминирования диффузионного потенциала. Электроды сравнения с двойным солевым мостом.

Мембранные (ионоселективные) электроды: основные типы, устройство, принципы функционирования, основные рабочие характеристики и факторы, их определяющие.

Стеклянные электроды. История создания. Стекло как ионообменник. Основные требования к свойствам стекла. Роль модификатора. Стекла с водородной функцией. Потенциалопределяющая реакция.

Щелочная ошибка стеклянного электрода. Ионообменная теория селективности Никольского. Кислотная ошибка стеклянного электрода. Влияние подвижностей ионов в мембране на потенциал. Вывод уравнения Эйзенмана-Никольского.

Влияние второго модификатора на селективность. Стекла с расширенным диапазоном водородной функции. Влияние второго стеклообразователя. Стекла с функциями катионов щелочных металлов.

Ограничения простой теории Никольского. Общая (модифицированная)

теория Никольского-Шульца.

Стекланные электроды с ред-окси функцией, их преимущества перед ред-окси электродами на основе благородных металлов. Твердоконтактные стекланные электроды (без внутреннего заполнения). Электроды на основе халькогенидных стекол с функциями тяжелых металлов.

Электроды на основе труднорастворимых кристаллических осадков. История создания. Общие требования к мембранным материалам. Моно- и

поликристаллические гомофазные мембраны. Лантан-фторидный электрод.

Галогенид-серебряные электроды. Сульфид-серебряный электрод.

Электроды на основе халькогенидов двухвалентных металлов с сульфид-серебряной матрицей.

Потенциалоопределяющая реакция. Факторы, определяющие нижний предел обнаружения (теория Морфа). Механизмы влияния посторонних катионов и анионов на электродный потенциал.

Природа электродной селективности. Взаимосвязь селективности с произведением растворимости. Ряд анионной селективности. Реальные коэффициенты селективности. Теория Хуланицкого-Левенстама.

Электроды с жидкими и пленочными мембранами. История создания. Конструктивные особенности. Общие требования к мембранным материалам. Важнейшие ионообменники и пластификаторы.

Электроды на основе жидких ионообменников. Механизм возникновения потенциала. Потенциал распределения как функция стандартных свободных энергий переноса катиона и аниона. Роль ионообменника.

Природа селективности полностью диссоциированных мембран. Ряд Гофмейстера. Характерные примеры влияния природы растворителя (пластификатора) на селективность

Влияние ионной ассоциации на селективность ИСЭ. Зависимость селективности от природы ионообменника (важнейшие примеры). Взаимосвязь между ионообменной и потенциометрической селективностью. Невозможность полного преобразования ионообменной селективности в потенциометрическую. Пути повышения селективности с ионообменными мембранами. Роль липофильной диссоциирующей добавки. Важнейшие электроды на основе жидких ионообменников.

Электроды на основе нейтральных переносчиков. Определение нейтрального переносчика. Потенциалоопределяющая реакция (модель Кедем-Перри-Блоха). Роль ионообменника. Количественное описание потенциометрической селективности ИСЭ на основе нейтральных переносчиков. Молекулярные аспекты электродной селективности.

Электроды, обратимые к анионным комплексам тяжелых металлов, как альтернатива катион-селективным электродам.

.....Фторидные, хлоридные, бромидные, иодидные, цианидные и тиоцианатные системы.

Влияние природы лиганда, катиона центрального атома, и количества лигандов в электродно-активном комплексе, а также константы устойчивости комплекса на селективность.

Важнейшие представители электродов такого типа: дицианоауратный, дицианоаргентатный, тетрафторборатный, тетрароданоцинкатный.

Принципы выбора оптимальной концентрации лиганда. Лигандные функции ИСЭ, обратимых к анионным комплексам металлов: механизм возникновения и практическое использование.

Коэффициент потенциометрической селективности. Рекомендуемые ИЮПАК методы определения. Метод смешанных растворов. Метод отдельных растворов (варианты равных концентраций и равных потенциалов). Зависимость экспериментально определяемых коэффициентов селективности от условий определения. Метод согласованных потенциалов (Matched potential method).

Фундаментальные проблемы экспериментального определения коэффициентов селективности. Теория Хуланицкого. Неадекватность уравнения Эйзенмана-Никольского применительно к ионам, различающимся величиной заряда. Модифицированный метод отдельных растворов. Предельные (термодинамически обусловленные) коэффициенты селективности.

....**Динамический диапазон функционирования и другие важнейшие характеристики ИСЭ.** Нижний предел обнаружения и факторы, его определяющие: экстракция электродно-активных веществ из мембраны в приэлектродный слой исследуемого раствора; влияние посторонних ионов (приближения Никольского и Хуланицкого), трансмембранный перенос определяемых ионов из внутреннего раствора сравнения. Пути снижения нижнего предела обнаружения.

Верхний предел обнаружения и факторы, его определяющие. Влияние ко-ионов на вид электродной функции ИСЭ на основе жидких ионообменников. Анионные функции катион-селективных электродов на основе нейтральных переносчиков: механизм возникновения и пути устранения. Время отклика и время жизни ИСЭ и факторы, их определяющие

Сложные устройства на основе ионоселективных электродов.

....Газовые селективные электроды: устройство, механизм функционирования, важнейшие представители.

Ферментные электроды: устройство, механизм функционирования, техника измерений, важнейшие представители.

Бактериальные, тканевые, гормональные и иммуно-ферментные электроды.

Ионоселективные полевые транзисторы.

Приборы для проточно-инжекционного анализа.

Техника работы с ионоселективными электродами. Основные источники погрешностей и пути их устранения.

Прямая потенциометрия. Метод градуировочного графика. Метод ограничивающих растворов. Метод стандартного раствора (градуировка по одной точке). Методы добавок (анализируемого раствора к стандартному или стандартного к анализируемому). Метод вычитания. Метод добавки с последующим разбавлением. Метод Грана.

Работа с несколькими электродами в условиях недостаточной селективности. Мультисенсорные устройства типа «электронный язык».

Потенциометрическое титрование. Взаимосвязь между величиной скачка потенциала и гидрофобностью титранта. Критерий возможности отдельного определения двух ионов при совместном присутствии. Выбор титранта для совместного или отдельного определения ионов в смеси.

Основные источники погрешности при работе с ИСЭ и пути их устранения. Влияние ионной силы раствора. Влияние посторонних ионов. Приборная ошибка измерения потенциала. Влияние температуры. Временной дрейф потенциала. Погрешность приготовления градуировочных растворов. Влияние электрода сравнения. Эффект памяти измерительного электрода. Влияние переотмывки измерительного электрода (эффект Хуланицкого). Влияние перемешивания. Влияние времени выполнения измерений.

Реальная точность измерений при работе с ИСЭ в вариантах прямой потенциометрии и потенциометрического титрования.

Основные правила эксплуатации, обслуживания и хранения электродов. Поиск и устранение неисправностей при работе с ИСЭ.

Применение ионоселективных электродов в анализе технологических, медицинских и природных объектов.

Прямые и косвенные методы анализа в ионометрии. Использование процессов кислотно-основного взаимодействия, комплексообразования, окисления-восстановления, осаждения, и экстракции для ионометрического определения веществ. Титрование до заданного потенциала. Метод метки.

Потенциометрические методы определения неорганических катионов и анионов в различных объектах: определение золота и серебра в электролитах цианистого золочения и серебрения; определение калия и аммония в минеральных удобрениях; определение жесткости воды; определение кальция в молоке; определение сульфатов в минеральных водах; определение фторидов и иодидов в поваренной соли; определение серы в целлюлозной пульпе и продуктах сжигания; определение калия в почвах; определение нитратов в плодовоовощной продукции; определение цинка в поливитаминных премиксах; определение свинца в питьевой воде; определение электролитного состава крови.

ЛИТЕРАТУРА

1. Морф В. Принципы работы ионоселективных электродов и мембранный транспорт. М.: Мир. 1985.
2. Никольский Б.П., Матерова Е.А. Ионоселективные электроды. Л.: Химия. 1980.
3. Никольский Б.П., Шульц М.М., Белюстин А.А. Стекланный электрод и химическое строение стекол. М.: Знание. 1971.
4. Камман К. Работа с ионоселективными электродами. М.: Мир. 1980.
5. Демина Л.А., Краснова Л.Б., Юрцева Б.С., Чухахин М.С. Ионметрия в неорганическом анализе. М.: Химия. 1991.
6. Мидгли А., Торренс Б. Потенциометрический анализ вод. М.: Мир. 1980.
7. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М.: Высшая школа. 1984.
8. Шаталов А.Я. Введение в электрохимическую термодинамику. М.: Высшая школа. 1984.
9. Корята И. Ионы, электроды, мембраны. М.: Мир. 1983.
10. Корята И., Штулик К. Ионоселективные электроды. М.: Мир. 1989.
11. Лакшминараянах Н. Мембранные электроды. Л.: Химия. 1979.
12. Бейтс Р.Г. Определение рН. Теория и практика. Л.: Химия. 1972.
13. Хаваш Е. Ионно- и молекулярно-селективные электроды в биохимических системах. М.: Мир. 1988.
14. Ионоселективные электроды/ Под ред. Р. Дарста. – М.: Мир. 1972.