

Белорусский государственный университет

УТВЕРЖДАЮ

Декан химического факультета
Белгосуниверситета

_____ Д.В.Свиридов
(подпись)

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

**ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ. ПРИНЦИПЫ РАБОТЫ ИОНОСЕЛЕКТИВНЫХ
ЭЛЕКТРОДОВ**

Учебная программа для специальности

1-31 05 01 Химия (по направлениям)

Направления специальности:

1-31 05 01-01 Химия (научно-производственная деятельность)

Факультет химический

Кафедра аналитической химии

Курс (курсы) четвертый

Семестр (семестры) 7

Лекции 26 (часов)

Зачет 7 семестр

Практические (семинарские)

занятия 10 (часов)

Лабораторные

занятия 30 (часов)

КСР 8 (часов)

Всего аудиторных часов по

дисциплине 74

Всего часов

по дисциплине 145

Форма получения высшего

образования очная

Составитель: В.В.Егоров, доктор химических наук, профессор

2012 г.

Рассмотрена и рекомендована к
кафедры аналитической химии

_____ (название кафедры)

утверждению на заседании

протокол №

_____ (дата, номер протокола)

Заведующий кафедрой

_____ Е.М.Рахманько

(подпись)

Одобрена и рекомендована к утверждению учебно-методической комиссией
химического факультета Белгосуниверситета

протокол №

_____ (дата, номер протокола)

Председатель

_____ Е.И.Василевская

(подпись)

Составлена на основе базовой программы «Потенциометрия. Принципы
работы ионоселективных электродов», рег. № УД – 6058/баз от 06.12.2011,
утверждена 28.05.2012.

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 выбирать 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 74 часа аудиторной работы – 26 лекционных, 10 семинарских, 8 КСР и 30 лабораторно-практических.

Содержание учебного материала

ПРИМЕРНЫЙ ТЕМАТИЧЕСКИЙ ПЛАН

| № п/п | Наименование разделов, тем | Количество аудиторных часов | | | | Самост. работа |
|-------|--|-----------------------------|-------------------|----------|------------|----------------|
| | | Лекции | Практич., семинар | КСР | Лаб. занят | |
| 1 | Введение. | 1 | | | | |
| 2 | Основные термины и понятия потенциометрии. | 1 | 1 | 1 | | 2 |
| 3 | Основные типы немембранных электродов, используемых в потенциометрии: устройство и принципы функционирования. | 2 | 1 | 1 | | 4 |
| 4 | Мембранные (ионоселективные) электроды: устройство и принципы функционирования. | 10 | 4 | 3 | | 17 |
| 4.1 | Стеклянные электроды. | 2 | | 1 | | 3 |
| 4.2 | Электроды на основе трудно-растворимых кристаллических осадков. | 2 | 1 | 1 | | 4 |
| 4.3 | Электроды на основе жидких ионообменников. | 2 | 1 | 1 | | 4 |
| 4.4 | Электроды на основе нейтральных переносчиков. | 2 | 1 | | | 3 |
| 4.5 | Электроды, обратимые к анионным комплексам металлов, как альтернатива катион-селективным электродам. | 2 | 1 | | | 3 |
| 5 | Важнейшие рабочие характеристики ионоселективных электродов и факторы, их определяющие. | 4 | 2 | 2 | | 6 |
| 5.1 | Коэффициент потенциометрической селективности. | 2 | 1 | 1 | | 3 |
| 5.2 | Динамический диапазон функционирования и другие важнейшие характеристики ИСЭ. | 2 | 1 | 1 | | 3 |
| 6 | Сложные устройства на основе ионоселективных электродов. | 2 | | | | 2 |
| 7 | Работа с ионоселективными электродами. | 6 | 2 | 1 | 30 | 40 |
| 7.1 | Основные технические приемы работы с ионоселективными электродами. | 4 | 2 | | | 36 |
| 7.2 | Основные источники погрешностей при работе с ионоселективными электродами и пути их устранения. | 2 | | 1 | | 4 |
| | Всего: | 26 | 10 | 8 | 30 | 71 |

Учебно-методическая карта

| Номер раздела, темы, занятия | Название раздела, темы, занятия; перечень изучаемых вопросов | Количество аудиторных часов | | | | Материальное обеспечение занятия (наглядные, методические пособия и др.) | Литература | Формы контроля знаний |
|------------------------------|---|-----------------------------|------------------------------------|----------------------|---|--|------------|-----------------------|
| | | лекции | практические (семинарские) занятия | лабораторные занятия | управляемая самостоятельная работа студента | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| 1 | Потенциометрия. Принципы работы ионоселективных электродов. | 26 | 10 | 30 | 8 | | | |
| 1.1 | Введение. 1. Принцип метода. 2. История возникновения и развития. 3. Достоинства и ограничения потенциометрического метода, его место среди других методов анализа. | 1 | | | | УМК | [4, 9, 10] | Самостоят. работа |
| 1.2 | Основные термины и понятия потенциометрии. 1. Индикаторные электроды и электроды сравнения. 2. Внутренний потенциал фазы. 3. Межфазовый (гальвани-) потенциал. 4. Механизмы возникновения потенциала на границах раздела фаз. Теория Нернста. 5. Понятие электрохимического потенциала. Условие Гугенгейма. Основное уравнение потенциометрии. 6. Правила знаков э.д.с. и электродных потенциалов. | 1 | 1 | | 1 | УМК | [1, 8] | Самостоят. работа |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|-----|--|----|---|---|---|-----|--------|-------------------|
| 1.3 | <p>Основные типы немембранных электродов, используемых в потенциометрии: устройство и принципы функционирования.</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Ионно-металлические электроды первого рода. 2. Металл-амальгамные электроды. Элемент Вестона. 3. Металл-солевые электроды второго рода. Хлорид-серебряный электрод. Металл-оксидные электроды второго рода. Ртутно-оксидный и сурьмяно-оксидный электроды. 4. Газовые электроды первого рода, обратимые по катионам и анионам. Водородный электрод. 5. Окислительно-восстановительные (ред-окси) электроды (простые и сложные). Хингидронный электрод. Медиаторы потенциала. 6. Электроды сравнения – хлорид-серебряный и каломельный. Конструктивные особенности. 7. Диффузионный потенциал. Вывод обобщенного уравнения диффузионного потенциала в рамках теории Нернста-Планка. Приближение Гендерсона. Практически важные частные случаи. 8. Методы элиминирования диффузионного потенциала. Электроды сравнения с двойным солевым мостом. | 2 | 1 | | 1 | УМК | [1, 8] | Самостоят. работа |
| 1.4 | <p>Мембранные (ионоселективные) электроды: устройство и принципы функционирования.</p> | 10 | 4 | | 3 | | | |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|-------|--|---|---|---|---|-----|--------------------|-------------------|
| 1.4.1 | <p>Стеклянные электроды.</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. История создания. Стекло как ионообменник. Основные требования к свойствам стекла. 2. Роль модификатора. Стекла с водородной функцией. Потенциалопределяющая реакция. 3. Щелочная ошибка стеклянного электрода. Ионообменная теория селективности Никольского. Кислотная ошибка стеклянного электрода. 4. Влияние подвижностей ионов в мембране на потенциал. Вывод уравнения Эйзенмана-Никольского. 5. Влияние второго модификатора на селективность. Стекла с расширенным диапазоном водородной функции. 6. Влияние второго стеклообразователя. Стекла с функциями катионов щелочных металлов. 7. Ограничения простой теории Никольского. Общая (модифицированная) теория Никольского-Шульца. 8. Стеклянные электроды с ред-окси функцией, их преимущества перед ред-окси электродами на основе благородных металлов. 9. Твердоконтактные стеклянные электроды (без внутреннего заполнения). 10. Электроды на основе халькогенидных стекол с функциями тяжелых металлов. | 2 | | | 1 | УМК | [3, 4, 10, 11, 12] | Самостоят. работа |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|-------|---|---|---|---|---|-----|-------------|-------------------|
| 1.4.2 | <p>Электроды на основе труднорастворимых кристаллических осадков.</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. История создания. Общие требования к мембранным материалам. 2. Моно- и поликристаллические гомофазные мембраны. 3. Лантан-фторидный электрод. 4. Галогенид-серебряные электроды. 5. Сульфид-серебряный электрод. 6. Электроды на основе халькогенидов двухвалентных металлов с сульфид-серебряной матрицей. 7. Потенциалопределяющая реакция. Факторы, определяющие нижний предел обнаружения (теория Морфа). 8. Механизмы влияния посторонних катионов и анионов на электродный потенциал. 9. Природа электродной селективности. Взаимосвязь селективности с произведением растворимости. Ряд анионной селективности. 10. Реальные коэффициенты селективности. Теория Хуланицкого-Левенстама. | 2 | 1 | | 1 | УМК | [2, 10, 11] | Самостоят. работа |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|-------|---|---|---|---|---|-----|--------------------|-----------------|
| 1.4.3 | <p>Электроды на основе жидких ионообменников.</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Электроды с жидкими и пленочными мембранами. История создания. Конструктивные особенности. 2. Общие требования к мембранным материалам. Важнейшие ионообменники и пластификаторы. 3. Механизм возникновения потенциала. Потенциал распределения как функция стандартных свободных энергий переноса катиона и аниона. Роль ионообменника. 4. Природа селективности полностью диссоциированных мембран. Ряд Гофмейстера. Характерные примеры влияния природы растворителя (пластификатора) на селективность 5. Вывод уравнения потенциала ИСЭ для сильно ассоциированных мембран. Влияние природы ионообменника на селективность (важнейшие примеры). Взаимосвязь между ионообменной и потенциометрической селективностью. Невозможность полного преобразования ионообменной селективности в потенциометрическую. 6. Пути повышения селективности. Роль липофильной диссоциирующей добавки. 7. Важнейшие электроды на основе жидких ионообменников. | 2 | 1 | | 1 | УМК | [2, 4, 10, 11, 14] | Контрол. работа |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|-------|---|---|---|---|---|-----|--------------------|-------------------|
| 1.4.4 | Электроды на основе нейтральных переносчиков. 1. Определение нейтрального переносчика. 2. Потенциалопределяющая реакция (модель Кедем-Перри-Блоха). Роль ионообменника. 3. Количественное описание потенциометрической селективности ИСЭ на основе нейтральных переносчиков. 4. Молекулярные аспекты электродной селективности. 5. Важнейшие нейтральные переносчики для определения неорганических катионов и анионов и электроды на их основе. | 2 | 1 | | | УМК | [2, 4, 10, 11, 14] | Контрол. работа |
| 1.4.5 | Электроды, обратимые к анионным комплексам тяжелых металлов, как альтернатива катион-селективным электродам. 1. Фторидные, хлоридные, бромидные, иодидные, цианидные и тиоцианатные системы. 2. Влияние природы лиганда, катиона центрального атома, и количества лигандов в электродно-активном комплексе, а также константы устойчивости комплекса на селективность. 3. Важнейшие представители электродов такого типа: дицианоауратный, дицианоаргентатный, тетрафторборатный, тетрароданоцинкатный. 4. Принципы выбора оптимальной концентрации лиганда. 5. Лигандные функции ИСЭ, обратимых к анионным комплексам металлов: механизм возникновения и практическое использование. | 2 | 1 | | | УМК | [10] | Самостоят. работа |
| 1.5 | Важнейшие рабочие характеристики ионоселективных электродов и факторы, их определяющие. | 4 | 2 | | 2 | | | |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|-------|--|---|---|---|---|-----|--------|-------------------|
| 1.5.1 | <p>Коэффициент потенциометрической селективности.</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Рекомендуемые ИЮПАК методы определения. Метод смешанных растворов. Метод отдельных растворов (варианты равных концентраций и равных потенциалов). 2. Зависимость экспериментально определяемых коэффициентов селективности от условий определения. 3. Метод подогнанных потенциалов (Matched potential method). 4. Фундаментальные проблемы экспериментального определения коэффициентов селективности. 5. Теория Хуланицкого. Неадекватность уравнения Эйзенмана-Никольского применительно к ионам, различающимся величиной заряда. 6. Модифицированный метод отдельных растворов. Предельные (термодинамически обусловленные) коэффициенты селективности. | 2 | 1 | | 1 | УМК | [2, 5] | Самостоят. работа |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|-------|--|---|---|---|---|-----|---------|-----------------|
| 1.5.2 | <p>Динамический диапазон функционирования и другие важнейшие характеристики ИСЭ.</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 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. 2. Пути снижения нижнего предела обнаружения. 3. Верхний предел обнаружения и факторы, его определяющие. 4. Влияние ко-ионов на вид электродной функции ИСЭ на основе жидких ионообменников. 5. Анионные функции катион-селективных электродов на основе нейтральных переносчиков: механизм возникновения и пути устранения. 6. Время отклика и время жизни ИСЭ и факторы, их определяющие | 2 | 1 | | 1 | УМК | [2, 10] | Контрол. работа |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|-------|--|---|---|----|---|--------------------------------------|-------------|---------------------------|
| 1.6 | Сложные устройства на основе ионоселективных электродов. <ol style="list-style-type: none"> 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. | 2 | | | | УМК | [2, 10, 13] | Самостоят. работа |
| 1.7 | Работа с ионоселективными электродами. | 6 | 2 | 30 | 1 | | | |
| 1.7.1 | Основные технические приемы работы с ионоселективными электродами. <ol style="list-style-type: none"> 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. Основные приемы косвенного определения катионов и анионов при отсутствии соответствующих ионоселективных электродов. | 4 | 2 | 30 | | Приборы, химическая посуда, реактивы | [5, 6, 7] | Отчеты о лаборат. работах |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|-------|---|---|---|---|---|-----|--------|-------------------|
| 1.7.2 | <p>Основные источники погрешности при работе с ИСЭ и пути их устранения.</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Влияние ионной силы раствора. 2. Влияние посторонних ионов. 3. Приборная ошибка измерения потенциала. 4. Влияние температуры. 5. Временной дрейф потенциала. 6. Погрешность приготовления градуировочных растворов. 7. Влияние электрода сравнения. 8. Эффект памяти измерительного электрода. Влияние переотмывки измерительного электрода (эффект Хуланицкого). 9. Влияние перемешивания. 10. Влияние времени выполнения измерений. 11. Реальная точность измерений при работе с ИСЭ в вариантах прямой потенциометрии и потенциометрического титрования. 12. Основные правила эксплуатации, обслуживания и хранения электродов. 13. Поиск и устранение неисправностей при работе с ИСЭ. | 2 | | | 1 | УМК | [5, 6] | Самостоят. работа |

Литература

Основная:

1. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М.: Высшая школа. 1984.
2. Морф В. Принципы работы ионоселективных электродов и мембранный транспорт. М.: Мир. 1985.
3. Никольский Б.П., Шульц М.М., Белюстин А.А. Стекланный электрод и химическое строение стекол. М.: Знание. 1971.
4. Никольский Б.П., Матерова Е.А. Ионоселективные электроды. Л.: Химия. 1980.
5. Камман К. Работа с ионоселективными электродами. М.: Мир. 1980.
6. Демина Л.А., Краснова Л.Б., Юрцева Б.С., Чупахин М.С. Ионметрия в неорганическом анализе. М.: Химия. 1991.
7. Мидгли А., Торренс Б. Потенциометрический анализ вод. М.: Мир. 1980.

Дополнительная:

8. Шаталов А.Я. Введение в электрохимическую термодинамику. . М.: Высшая школа. 1984.
9. Корыта И. Ионы, электроды, мембраны. М.: Мир. 1983.
10. Корыта 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.

**Дополнения и изменения
к учебной программе по изучаемой учебной дисциплине на 2013/2014
учебный год**

| № п/п | Дополнения и изменения | Основание |
|-------|------------------------|-----------|
| | | |

Учебная программа пересмотрена и одобрена на заседании кафедры
аналитической химии (протокол № ____ от _____ 200__ г.)

Заведующий кафедрой
д.х.н., профессор

Е.М.Рахманько

Внесенные изменения
Утверждаю

Декан химического факультета
д.х.н., профессор

Д.В.Свиридов