

Замечание

Простая ионообменная теория стеклянного электрода

На поверхности стекла протекает ионообменная реакция:



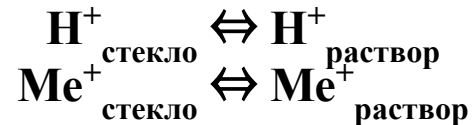
В условиях равновесия можно записать равенство электрохимических потенциалов протонов в стекле и растворе:

$$\bar{\mu}_{\text{H}^+ \text{стекло}} = \bar{\mu}_{\text{H}^+ \text{раствор}}$$

Отсюда получим выражение для потенциала:

$$\Delta\phi = \phi_{\text{стекло}} - \phi_{\text{раствор}} = \phi^\circ + (RT/F)\ln(a_{\text{H}^+ \text{раствор}}/a_{\text{H}^+ \text{стекло}})$$

В условиях присутствия в растворе **мешающих ионов** (Me^+) на поверхности стекла устанавливается равновесие как по H^+ , так и по Me^+ :

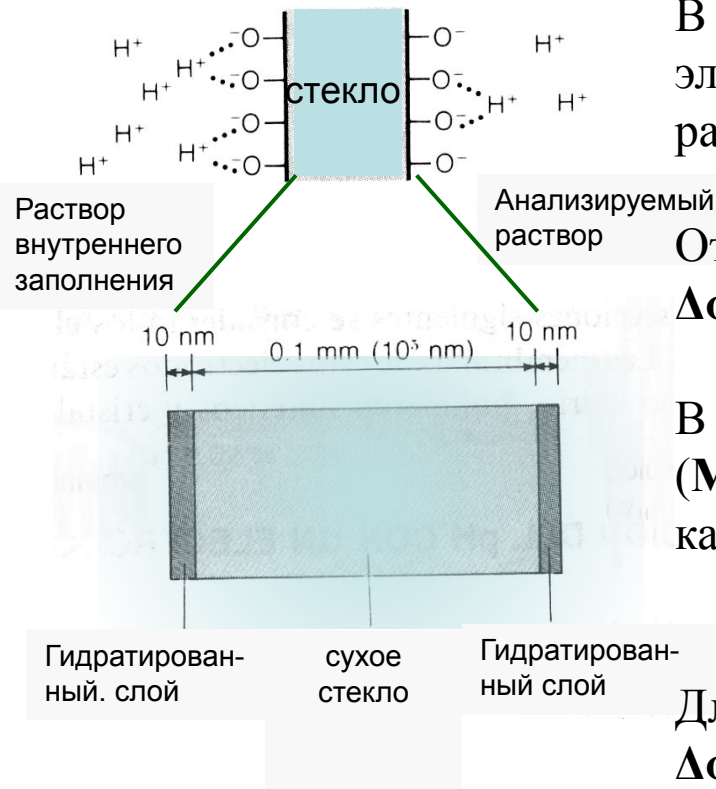
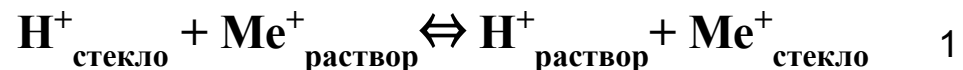


Для обеих равновесий можно записать

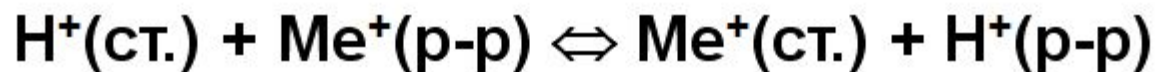
$$\Delta\phi = \phi_{\text{стекло}} - \phi_{\text{раствор}} = \phi^\circ_{\text{H}^+} + (RT/F)\ln(a_{\text{H}^+ \text{раствор}}/a_{\text{H}^+ \text{стекло}})$$

$$\Delta\phi = \phi_{\text{стекло}} - \phi_{\text{раствор}} = \phi^\circ_{\text{Me}^+} + (RT/F)\ln(a_{\text{Me}^+ \text{раствор}}/a_{\text{Me}^+ \text{ст.}})$$

Можно также записать следующее ионообменное равновесие:



Между поверхностным слоем и раствором устанавливается ионообменное равновесие (рассмотрим случай однозарядных ионов)



Закон действия масс (з.д.м.) для равновесия:

$$K_{\text{H-M}} = \frac{a_{\text{H}} a_{\text{M}}^{\text{ст.}}}{a_{\text{M}} a_{\text{H}}^{\text{ст.}}}$$

Разность электрических потенциалов между стеклом и раствором

$$\Delta\varphi = \varphi^{\text{ст.}} - \varphi^{\text{р-р}}$$

определяется химической работой переноса ионов из стекла в раствор.

$$\Delta\varphi = \varphi_{\text{H}}^0 + S \lg (a_{\text{H}}/a_{\text{H-ст.}}) = \varphi_{\text{Me}}^0 + S \lg (a_{\text{Me}}/a_{\text{Me-ст.}})$$

$S = 2,303 \cdot R \cdot T / F$; φ^0 – стандартные значения потенциалов.

Активности ионов H^+ и Me^+ в стекле равны их общим концентрациям

$$a_H = N_H; \quad a_{Me} = N_{Me}$$

Отсюда константа обмена запишется:

$$K = a_H N_{Me} / a_{Me} N_H;$$

Суммарная концентрация ионов H^+ и Me^+ в стекле равна постоянной величине – концентрации фиксированных ионов N_0 :

$$N_H + N_{Me} = N_0$$

Из уравнения для з.д.м. получим:

$$\frac{a_H}{N_H} = K_{H-Me} \frac{a_{Me}}{N_{Me}} = \frac{a_H + K_{H-Me} a_{Me}}{N_H + N_{Me}} = \frac{a_H + K_{H-Me} a_{Me}}{N_0}$$

$$\varphi = \varphi^{0_{см.}} + S \lg \frac{a_H}{N_Y} = \varphi^0 + S \lg (a_H + K_{H-Me} a_{Me})$$

Уравнение Никольского в общем виде

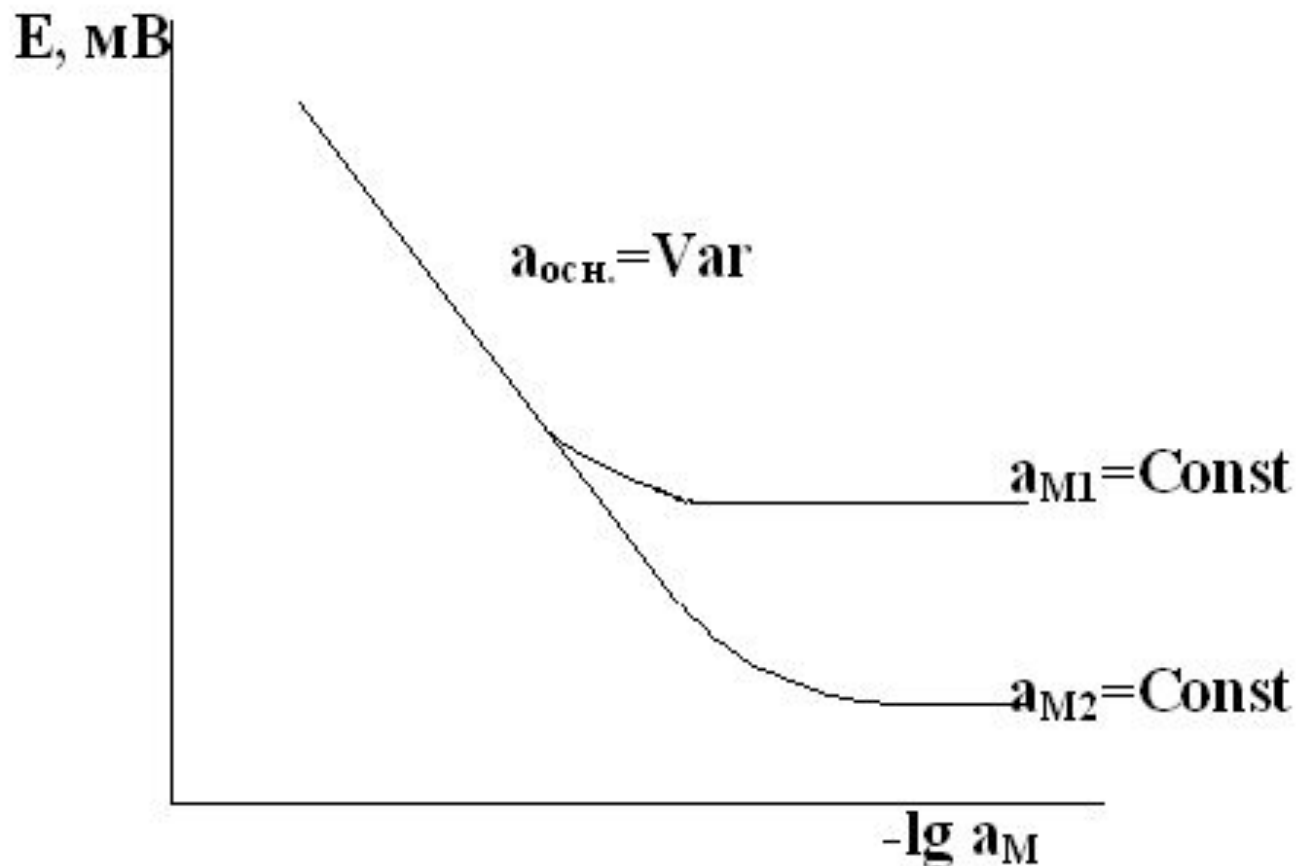
$$E = E^0 + 2,303 \frac{RT}{z_i F} \lg (a_i + K_{ij} a_j^{z_i/z_j})$$

План лекции 5

1. Методы определения коэффициентов селективности
2. Виды ионоселективных электродов и их селективность
3. «Электронный нос» и «электронный язык»
4. Потенциометрия в определении физико-химических характеристик растворов электролитов
5. Методы потенциометрии.
 - Прямое определение концентрации и активности ионов.
 - Определение рН. Принятая процедура инструментального определения рН. Стандарты рН.
 - Определение рD. Стандарты рD.
 - Титрование. Виды кривых титрования; способы определения точки эквивалентности: метод параллелограмма; дифференциальная кривая титрования; вторая производная.
 - Метод добавок
6. Потенциометрия в определении ионных и молекулярных веществ. Особенности применения. Достоинства и недостатки.
7. Применение потенциометрии в неводных средах.

Методы определения коэффициентов селективности

1. Метод постоянной концентрации мешающего иона или метод смешанных растворов.



1а) Вариант метода смешанных растворов. Используется, когда коэффициенты селективности имеют небольшие значения:

$$K_{ij} = \frac{10^{\Delta E/S} - 1}{a_j / a_i}, \text{ где } \Delta E = E_2 - E_1$$

2. Метод отдельных растворов

В этом методе сначала измеряют потенциал ИСЭ в растворе основного иона E_1 . Затем измеряют потенциал в растворе мешающего иона E_2 . Величину коэффициента селективности оценивают по уравнению:

$$\lg K_{ij}^{ном.} = \frac{E_2 - E_1}{S} - \left(1 + \frac{z_i}{z_j}\right) \lg a_i, \text{ при } a_i = a_j$$

Электроды с др. стеклянными и кристаллическими (и поликристаллическими) мембранами

В качестве мембран используются

- стекла различных типов:

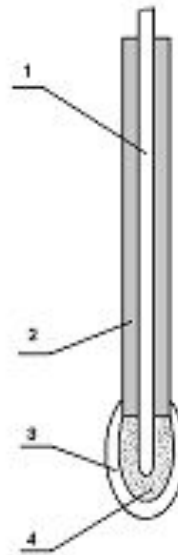
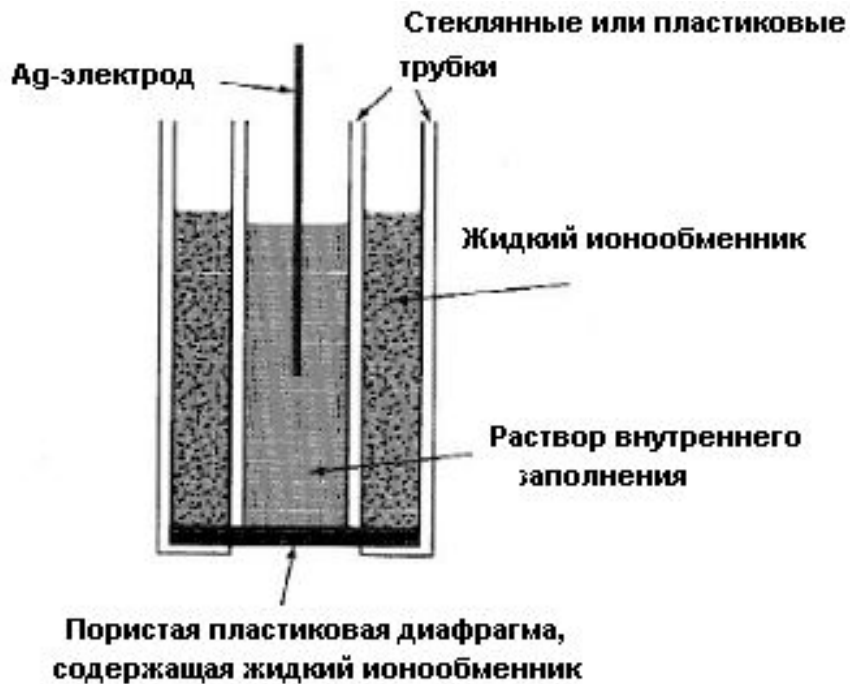
1. силикатные $[\text{SiO}_{4/2}]_n[\text{SiO}_{3/2}]_m\text{OM}$, M - ионообменный центр;
2. стекла на основе оксида бора;
3. фосфатные стекла;
4. халькогенидные стекла;

- соли:

1. фториды щелочноземельных или редкоземельных металлов (CaF_2 , LaF_3);
2. галогениды металлов MHal_x , ($\text{M}=\text{Ag}, \text{Pb}, \text{Hg}, \text{Tl}$);
3. халькогениды металлов M_xXal_y ($\text{M}=\text{Ag}, \text{Pb}, \text{Hg}, \text{Cu}, \text{Cd}, \text{Zn}$; $\text{Hal}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$);
4. Ag_xA_y ($\text{A}=\text{SCN}^-, \text{N}^{3-}, \text{CrO}_4^{2-}, \text{PO}_4^{3-}, \text{Hal}, \text{Xal}$);
5. $\text{Ag}_2\text{S}+\text{MX}$ ($\text{X}=\text{Hal}, \text{Xal}$).



Электроды с жидкими ионообменниками



1 - мембрана на основе ПВХ; 2 - графитовый компаунд; 3 - металлический токоотвод; 4 - внешняя изоляция монтажного провода.

Состав мембраны (вес. %): ПВХ 24,1-25,3; ДОФ 73,4-74,1; $(C_{10}H_{21})_4N[AuCl_4]$ 0,58-25,3.

Электрод типа «coated-wire»

Электроды с жидкими ионообменниками

Основные типы мембран электродов

- 1) На основе жидких ионообменников (типа Aliquat-336, крупный гидрофобный катион R_4N^+ и гидрофильный ион: Cl^- , NO_3^- , SCN^- и др.)
- 2) На основе нейтральных переносчиков (валиномицин, нонактин и др. циклические краун-эфиры к Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ и др.)
- 3) На основе комплексообразователей (моно- и биядерные фталоцианины, поданды и каликс[n]арены для различных анионов)

ИСЭ с пластифицированными мембранами

Вариант жидкостных мембран реализуется в виде пластифицированных поливинилхлоридных мембран. ПВХ играет роль инертного связующего (матрицы). Жидкий ионообменник вводится внутрь ПВХ матрицы. Для этого используются растворители, которые хорошо растворяют как ПВХ, так и ионообменник. После смешения и гомогенизации системы растворитель упаривают. Мембрана может принимать любую заданную форму.

Мембраны на основе жидких ионообменников



A^+, \bar{A}^+ - противоионы, находятся и в растворе и в мембране
 \bar{X}^- - активные группы, находятся только в мембране, Y^- -
 кооны, $\bar{A}\bar{X}$ - подвижная ионная пара.

Выражение для мембранного потенциала

$$\varphi_M = \frac{RT}{z_A F} \ln \frac{\sum_i a_i^{(1)} u_i k_i}{\sum_i a_i^{(2)} u_i k_i}$$

$i = A, B, C$ и т.д.

Об электродном поведении мембранных ИСЭ. Матрица коэффициентов селективности.

	UO_2^{2+}	Cu^{2+}	Cd^{2+}	Ca^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}
UO_2^{2+}	1	0.037	0.00056	0.00067	0.00059	0.00012
Cu^{2+}	0.0019	1	0.0084	0.0054	0.017	0.0019
Cd^{2+}	-	-	1	-	-	-
Ca^{2+}	-	-	-	1	-	-
Co^{2+}	-	-	-	-	1	-
Ni^{2+}	1.1	2.2	9.3	3.0	1.7	1

Соотношения между коэффициентами:

$$1) K_{ij} = K_{ji}^{-1}; 2) K_{kj} / K_{lj} = K_{kl}; 3) K_{ip} / K_{ir} = K_{rp}$$

Восстановление матрицы по первой строке приводит к результату:

	UO_2^{2+}	Cu^{2+}	Cd^{2+}	Ca^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}
UO_2^{2+}	1	0.037	0.00056	0.00067	0.00059	0.00012
Cu^{2+}	27	1	0.015	0.018	0.016	0.0032
Cd^{2+}	1786	66	1	1.2	1.05	0.21
Ca^{2+}	1493	55	0.84	1	0.88	0.18
Co^{2+}	1695	63	0.95	1.14	1	0.20
Ni^{2+}	8330	308	4.6	5.6	4.9	1

	UO_2^{2+}	Cu^{2+}	Cd^{2+}	Ca^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}
UO_2^{2+}	1	0.037	0.00056	0.00067	0.00059	0.00012
Cu^{2+}	27	1	0.015	0.018	0.016	0.0032
Cd^{2+}	1786	66	1	1.2	1.05	0.21
Ca^{2+}	1493	55	0.84	1	0.88	0.18
Co^{2+}	1695	63	0.95	1.14	1	0.20
Ni^{2+}	8330	308	4.6	5.6	4.9	1

Соотношения между коэффициентами:

$$1) K_{ij} = K_{ji}^{-1}; 2) K_{kj} / K_{lj} = K_{kl}; 3) K_{ip} / K_{ir} = K_{rp}$$

Обозначения: первый индекс при коэффициенте (K_{ij}) – строка (i), второй индекс – столбец (j).

Примеры:

$$1) K_{ij} = K_{ji}^{-1}; K_{12} = K_{21}^{-1}; 0,037=1/27$$

$$2) K_{kj} / K_{lj} = K_{kl}; K_{11} / K_{21} = K_{12}; 1/27=0,037$$

$$3) K_{ip} / K_{ir} = K_{rp}; K_{11} / K_{12} = K_{21}; 1/0,037=27$$

Коэффициенты селективности K_{AB} ИСЭ с разными солями ГК в мембране

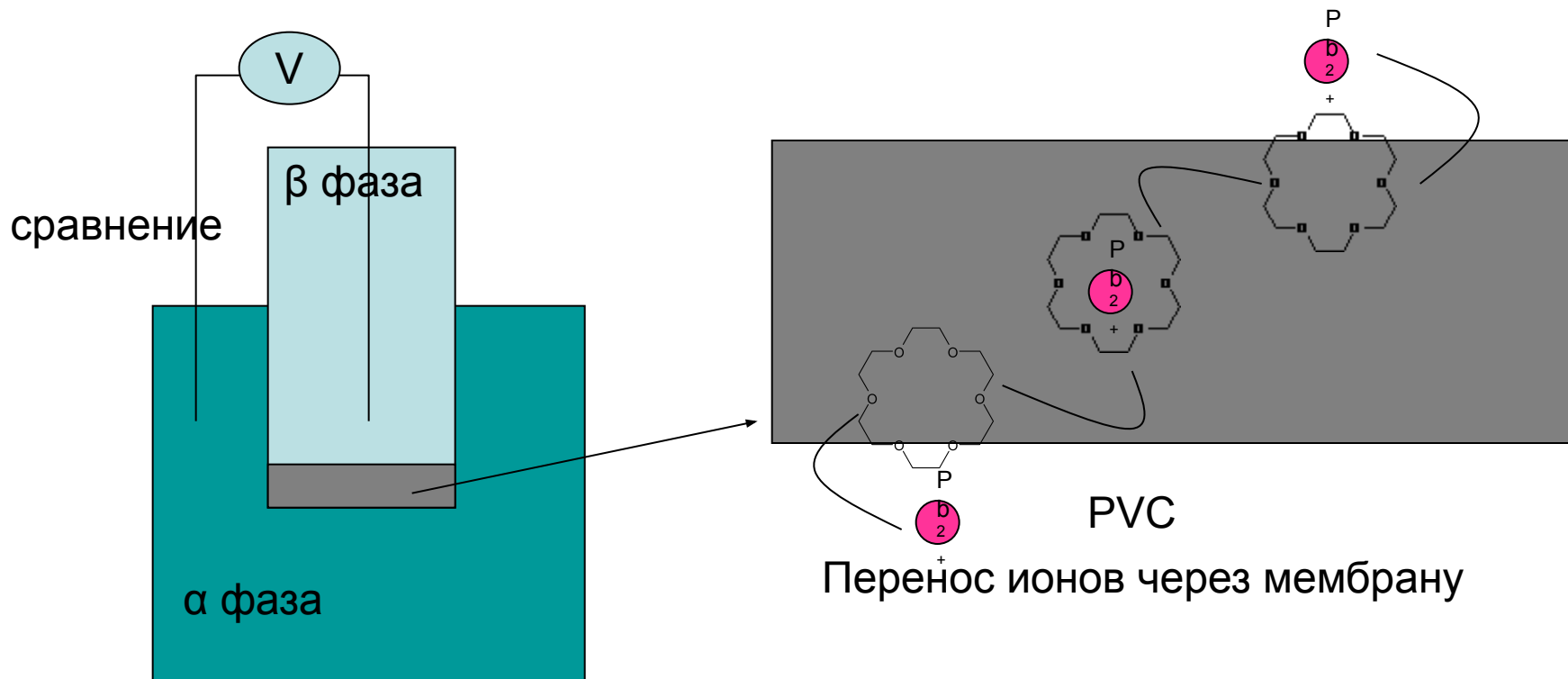
Соль АХ в мембране в скобках $n_c(A)$	Катион В ⁺ в анализируемом растворе											
	$H Bu_3 N^+$	$Me Bu_3 N^+$	$\delta t Bu_3 N^+$	$P_2 Bu_3 N^+$	$Bu_4 N^+$	$i-tm Bu_3 N^+$	$n-tm Bu_3 N^+$	$Hex Bu_3 N^+$	$Hept Bu_3 N^+$	$i-tm_4 N^+$	$i-tm_n-tm_3 N^+$	$n-tm_4 N^+$
$H Bu_3 NJ$ (12)	1,00	1,6	2,6	8,5	22	41	82	350	1150	490	1340	1700
$Bu_4 NJ$ (16)	0,04	0,05	0,11	0,29	1,00	2,0	3,4	13,5	52	24	91	130
$Bu_4 NBPh_4$ (16)	0,04	0,07	0,14	0,31	1,00	1,9	3,0	12,3	42	22	76	110
$Hex Bu_3 NJ$ (18)	0,001	0,001	0,007	0,02	0,07	0,13	0,26	1,00	4,00	1,5	5,0	7,8
$i-tm_4 NBPh_4$ (20)	0,001	0,003	0,006	0,01	0,06	0,14	0,13	0,69	1,8	1,00	1,4	2,4
$n-tm_4 NBPh_4$ (20)	10^{-3}	0,001	0,002	0,003	0,006	0,01	0,02	0,08	0,26	0,20	0,85	1,00
$n_c(B)$	12	13	14	15	16	17	17	18	19	20	20	20

Продолжение таблицы

	$Bu_4 P^+$	$i-tm Bu_3 P^+$	$i-tm_3 Bu P^+$	$i-tm_4 P^+$
$Bu_4 NJ$ (16)	2,6	6,5	24,5	55,5
$n_c(B)$	16	17	19	20

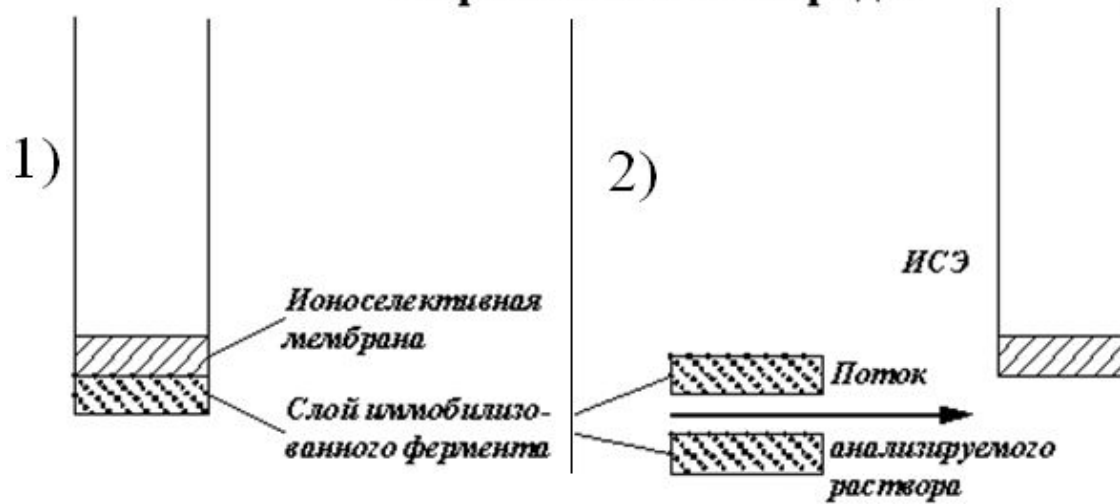
Нейтральные переносчики

Полимерная мембрана на основе нейтрального переносчика



$$K_{IJ}^{pot} = \frac{k_J}{k_I} \frac{1 + \beta_{JL} c_{L,J}}{1 + \beta_{IL} c_{L,I}}$$

Ферментные электроды



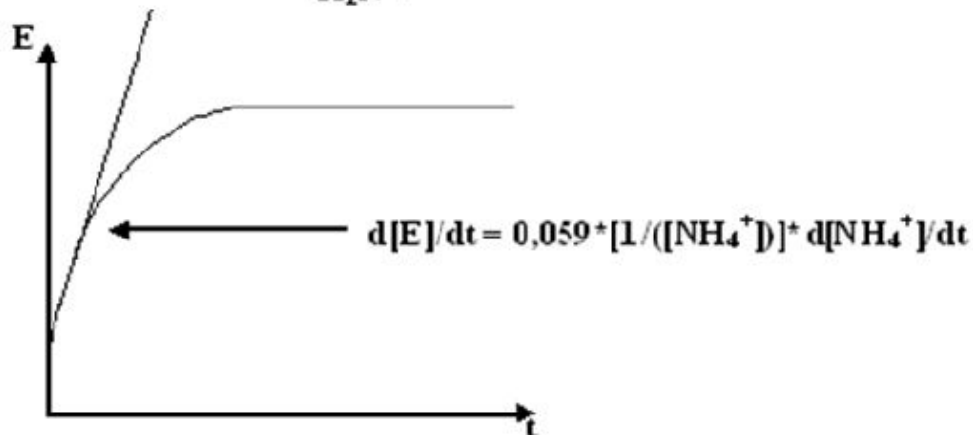
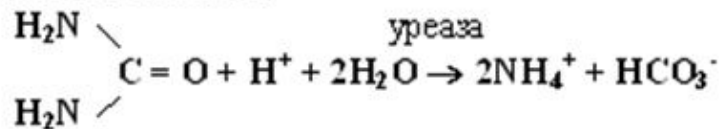
В слое фермента происходит реакция:

$$E_n + S \xrightleftharpoons[k_1]{k_1} [E_n S] \xrightarrow{k_2} E_n + mP$$

энзим
субстрат
комплекс
продукт

$$d[P]/dt = -m d[S]/dt = m \cdot k_2 \cdot [E] \cdot [S] / (K_m + [S]);$$

$K_m = k_1/k_{-1}$ – константа Михаэлиса



Газовые потенциометрические сенсоры

Equilibration of gases in aqueous solution yield ionic species

Analyte gas	Equilibrium reactions	Inner ion electrode
CO ₂	CO ₂ + H ₂ O \longleftrightarrow H ⁺ + HCO ₃ ⁻	H ⁺ , CO ₃ ²⁻
SO ₂	SO ₂ + H ₂ O \longleftrightarrow H ⁺ + HSO ₃ ⁻	H ⁺ , HSO ₃ ⁻ , SO ₃ ²⁻
NO ₂	NO ₂ + H ₂ O \longleftrightarrow NO ₃ ⁻ + NO ₂ ⁻ + H ⁺	H ⁺ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻
HOAc (acetic acid)	HOAc \longleftrightarrow H ⁺ + OAc ⁻	H ⁺ , OAc ⁻
NH ₃	NH ₃ + H ₂ O \longleftrightarrow NH ₄ ⁺ + OH ⁻	H ⁺ , NH ₄ ⁺

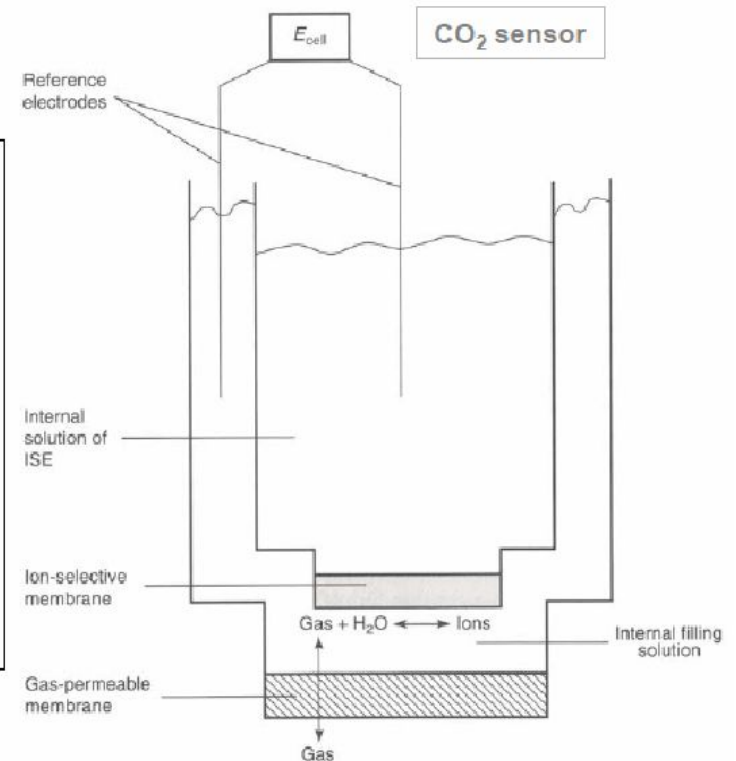
→ Combination of ISE-based cells as detectors behind outer gas permeable membranes

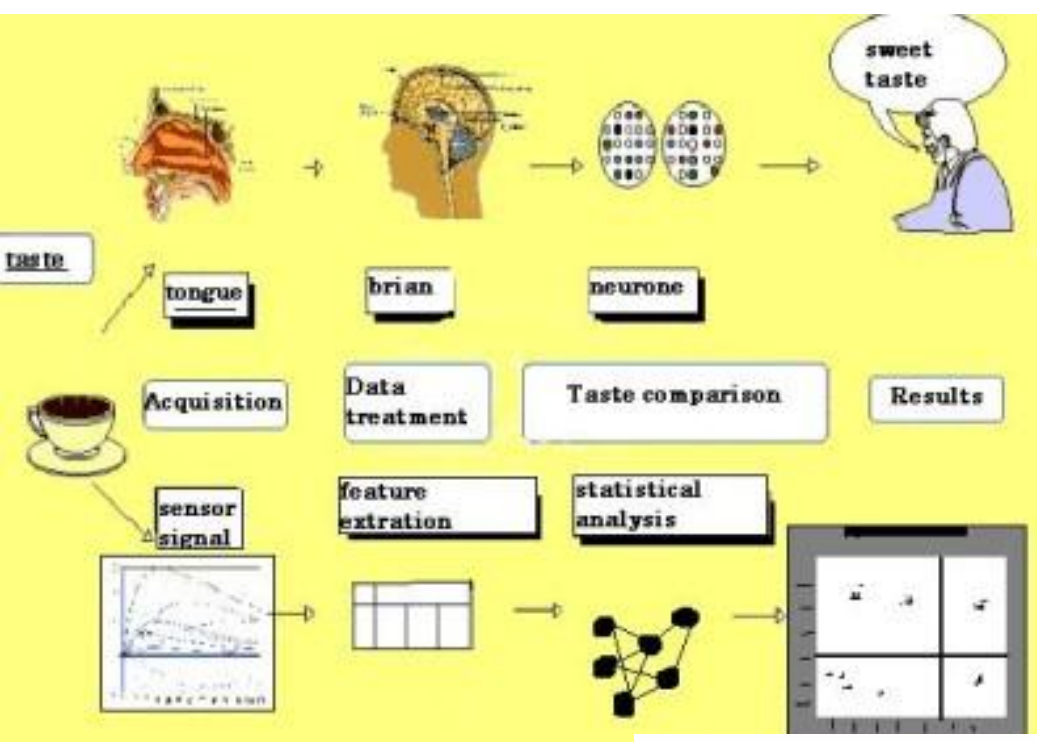
$$E_{CELL} = k + 0.059 \log a_{H^+} \quad K_{CO_2} = \frac{a_{H^+} \times a_{HCO_3^-}}{P_{CO_2}}$$

$$E_{CELL} = k + 0.059 \log \frac{K_{CO_2} P_{CO_2}}{a_{HCO_3^-}}$$

Using a fairly concentrated NaHCO₃ internal filling solution (0.1M)

$$E_{CELL} = k' + 0.059 \log P_{CO_2}$$





Преимущественно
кондуктометрический

Преимущественно
потенциметрический
(также вольтамперометрический)

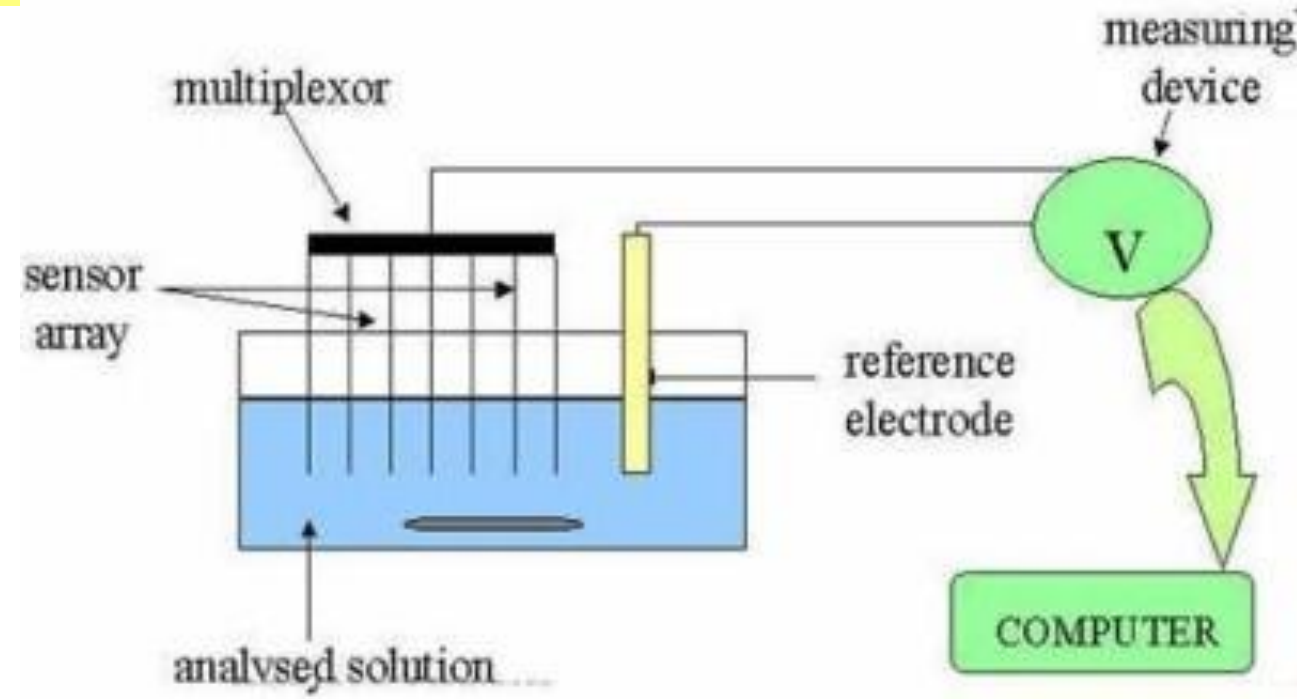
Электронный
НОС

Электронный
язык

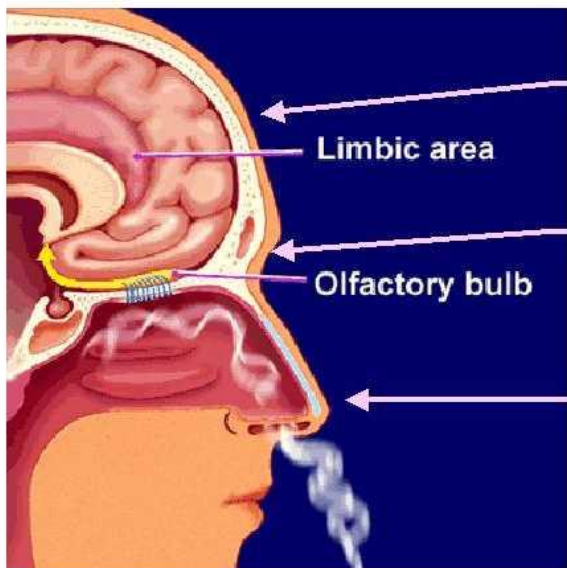
Для анализа газов

Для анализа жидкостей

Электронный язык



Электронный нос

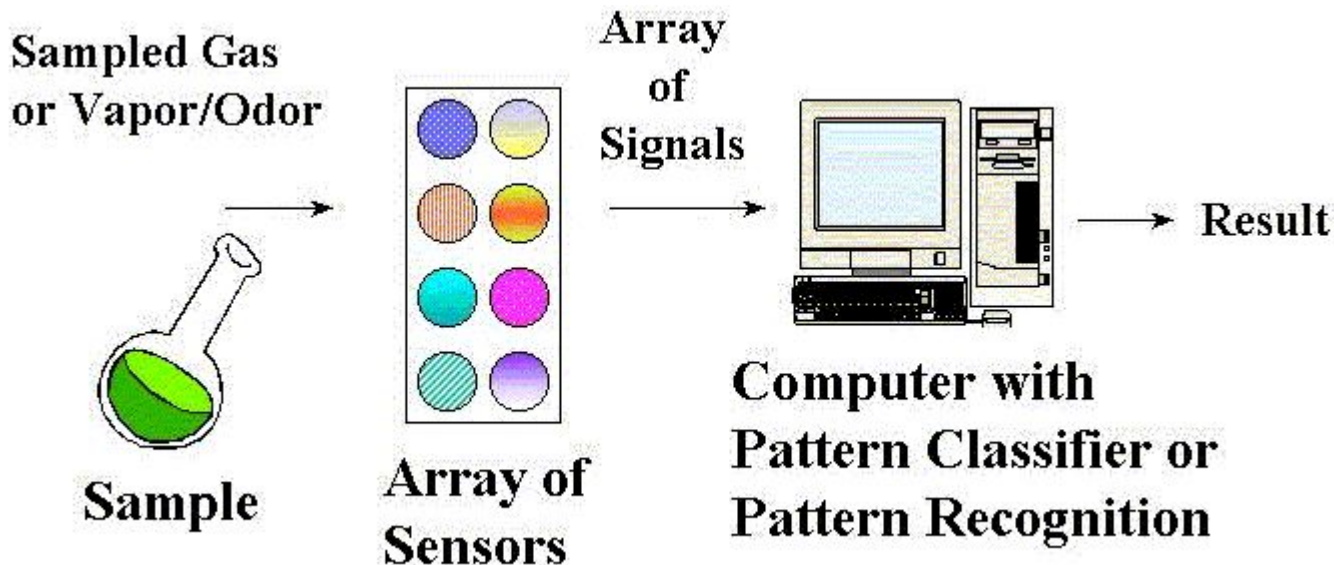


Pattern classifier
(*real* neural network)

Sensor array
 10^7 cells of ~100
different receptor types

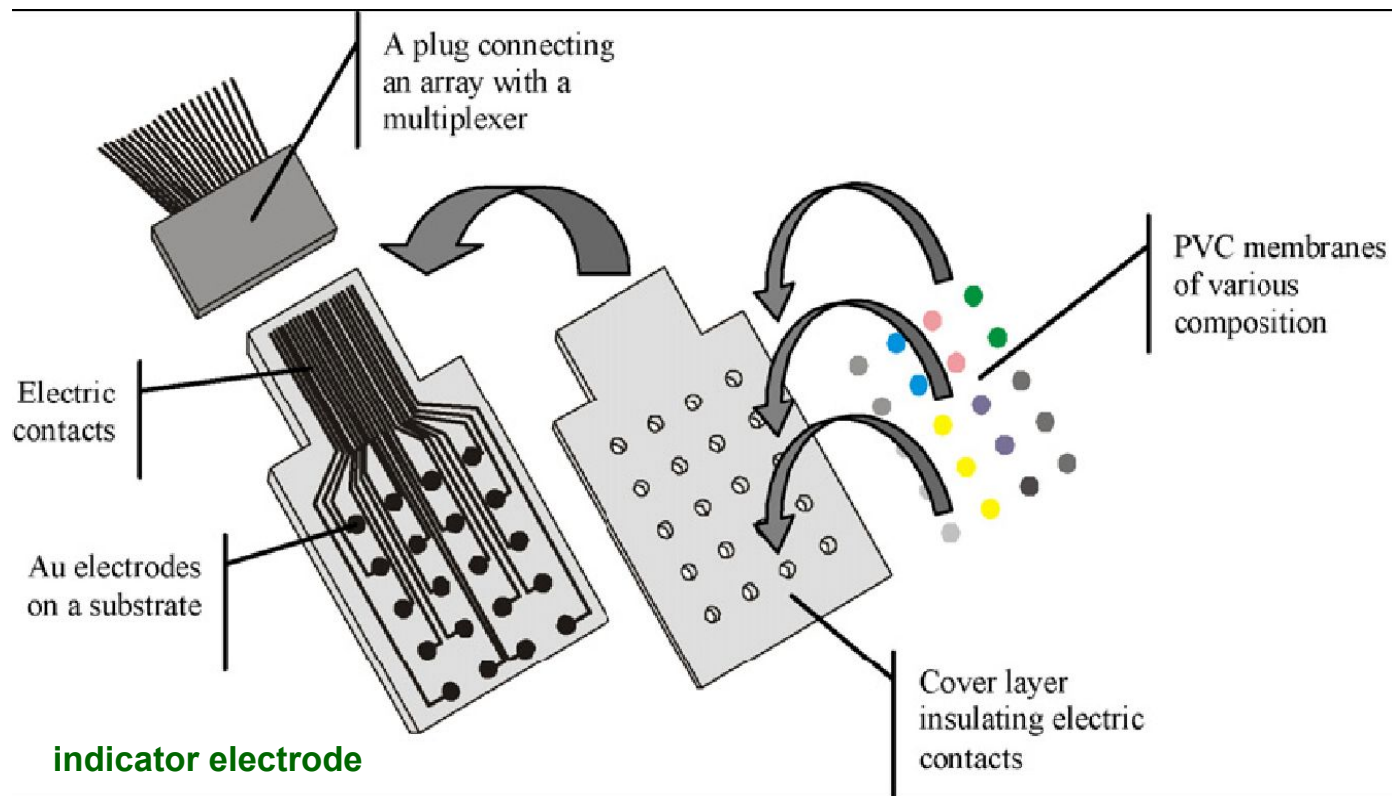
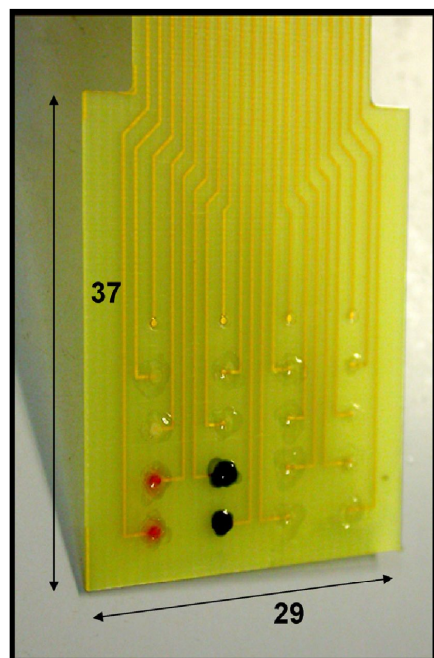
Sampling system
(temperature, humidity
control, filtering)

An "electronic or artificial nose" is an instrument, which comprises a sampling system, an array of chemical gas sensors with differing selectivity, and a computer with an appropriate pattern-classification algorithm, capable of qualitative and/or quantitative analysis of simple or complex gases, vapors, or odors.



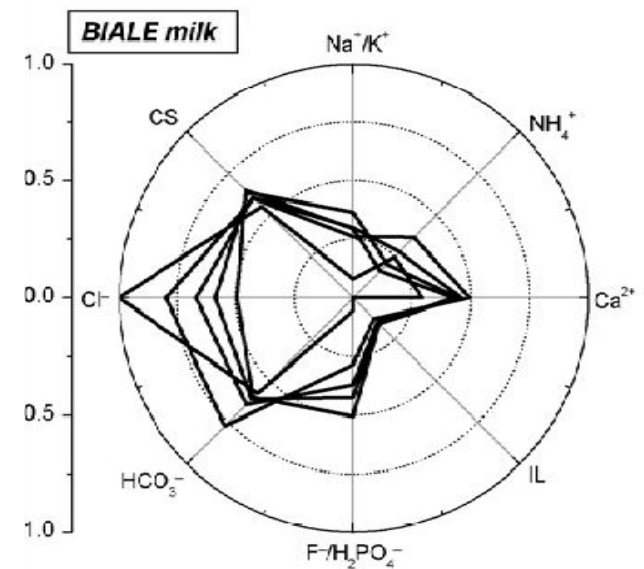
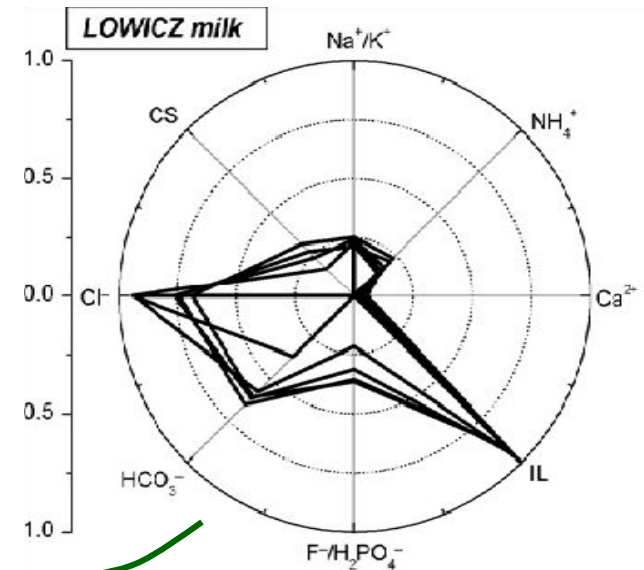
ex: electronic tongue for milk samples recognition

P. Ciosek, W. Wróblewski, *Talanta* 76 (2008) 548



Electrode type	Plasticizer	Lipophilic salt	Ionophore
Ca ²⁺	o-NPOE	KTFPB	ETH 1001
NH ₄ ⁺	BPPA	KTPClPB	Nonactine
Na ⁺ /K ⁺	o-NPOE	KTPClPB	Ionophore X, valinomycin
Cl ⁻	o-NPOE	KTPClPB	TPPcIMn
HCO ₃ ⁻	o-NPOE	TDMAC	ETH 6010
"Cation-selective" (CS)	DOS	KTPFPB	-
F ⁻ /H ₂ PO ₄ ⁻	o-NPOE	TDAB	Ionophore H ₂ PO ₄ ⁻ , ionophore F ⁻
Ionic liquid (IL)	DOS	1-Dodecyl-3-methyl- imidazolium chloride	-

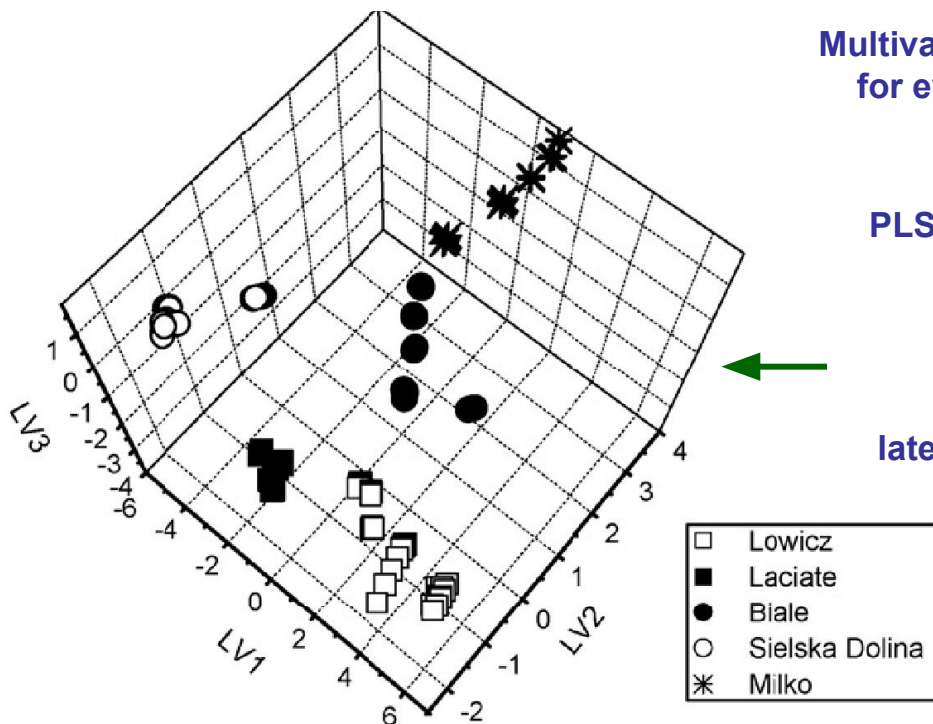
Membrane composition
of every electrode



Multivariate information
for every milk sample

PLS analysis

Classification
according to
latent variables (LV)

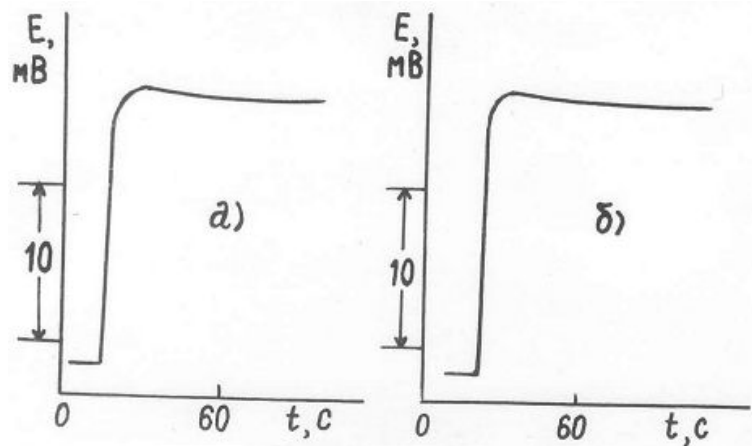


Задача: установление связи потенциала с составом контактирующих фаз.

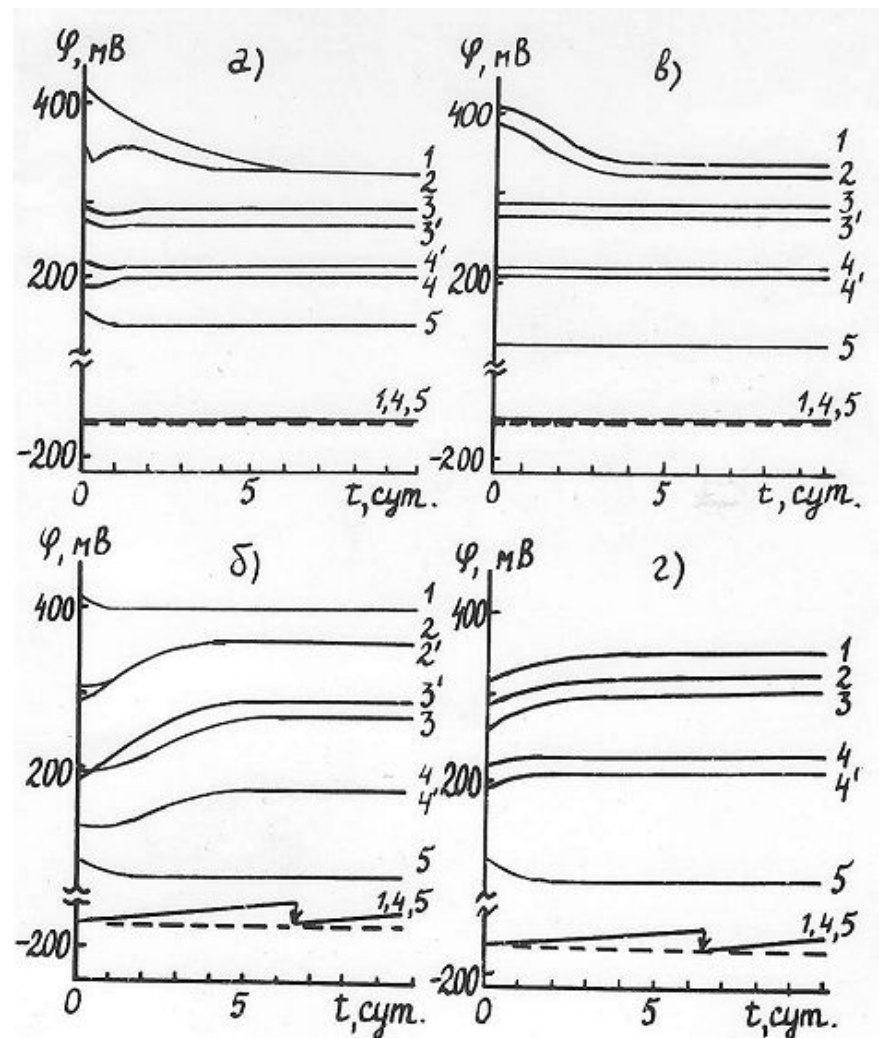
Для мембранных систем удалось установить связи с их характеристиками, определяемыми из мембранных потенциалов (коэффициентов селективности).

$$E = E^0 + 2,303 \frac{RT}{z_i F} \lg \left(a_i + k_{ij} a_j^{\frac{z_i}{z_j}} \right)$$
$$K_{i-j} = \frac{a_i N_j}{a_j N_i}$$
$$K_{H^+ - M^+} = \frac{a_{H^+} N_{M^+}}{a_{M^+} N_{H^+}}$$
$$k_{ij} = \frac{u_j}{u_i} K_{ij}$$

Временные (динамические) характеристики ИСЭ



Зависимость для обычной а) и твердоконтактной б) модификаций ИСЭ при быстрой смене концентраций от 10^{-3} М до $2 \cdot 10^{-3}$ М $\text{BaCl}_2 \text{ NJ}$



Зависимость $\varphi - t$ для твердоконтактной и обычной модификаций ИСЭ при кондиционировании в 10^{-3} М (а, в) и 10^{-5} М растворах $\text{BaCl}_2 \text{ NJ}$ (б, г). Свежеприготовленные ИСЭ (а, б) предварительно вымоченные в течение 10 суток в растворах 10^{-5} и 10^{-3} М $\text{BaCl}_2 \text{ NJ}$ (в, г). Внутреннее заполнение ИСЭ обычной модификации 10^{-3} М (а, в), 10^{-5} М $\text{BaCl}_2 \text{ NJ}$ (б, г).

Применение потенциометрии

Потенциометрия в определении стандартных электродных потенциалов

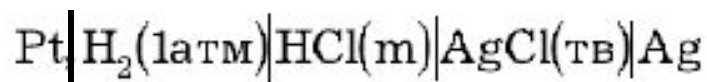
Методы определения стандартных электродных потенциалов

Имеются три основных способа определения стандартного потенциала электрода:

- 1) экстраполяция значения ЭДС элемента на нулевую ионную силу;
- 2) вычисление по термодинамическим данным
- 3) вычисление по константе равновесия электродной реакции, значение константы определяется аналитически.

Значение стандартных потенциалов отдельных электродов можно вычислить, основываясь на данных для соответствующих гальванических элементов (в которых нет скачков потенциала на жидкостных соединениях).

Например, для хлорсеребряного электрода удобно воспользоваться цепью



ЭДС этой цепи

$$E = E_{\text{AgCl/Ag}} - E_{\text{H}^+/\text{H}} = E_{\text{AgCl/Ag}}^0 - \frac{RT}{F} \ln(a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-})$$

Перейдем от активностей ионов к среднеионным активностям электролита

$$\begin{aligned} E &= E_{\text{AgCl/Ag}}^0 - \frac{RT}{F} \ln(\gamma_{\text{H}^+} m_{\text{H}^+} \gamma_{\text{Cl}^-} m_{\text{Cl}^-}) = E_{\text{AgCl/Ag}}^0 - \frac{RT}{F} \ln(\gamma_{\text{HCl}}^2 m_{\text{HCl}}^2) = \\ &= E_{\text{AgCl/Ag}}^0 - \frac{2 \cdot 2,303 \cdot RT}{F} \lg(\gamma_{\text{HCl}} m_{\text{HCl}}) = E_{\text{AgCl/Ag}}^0 - \frac{2 \cdot 2,303 \cdot RT}{F} \lg \gamma_{\text{HCl}} - \frac{2 \cdot 2,303 \cdot RT}{F} \lg m_{\text{HCl}} \end{aligned}$$

и выразим их с помощью предельного закона Дебая-Хюккеля

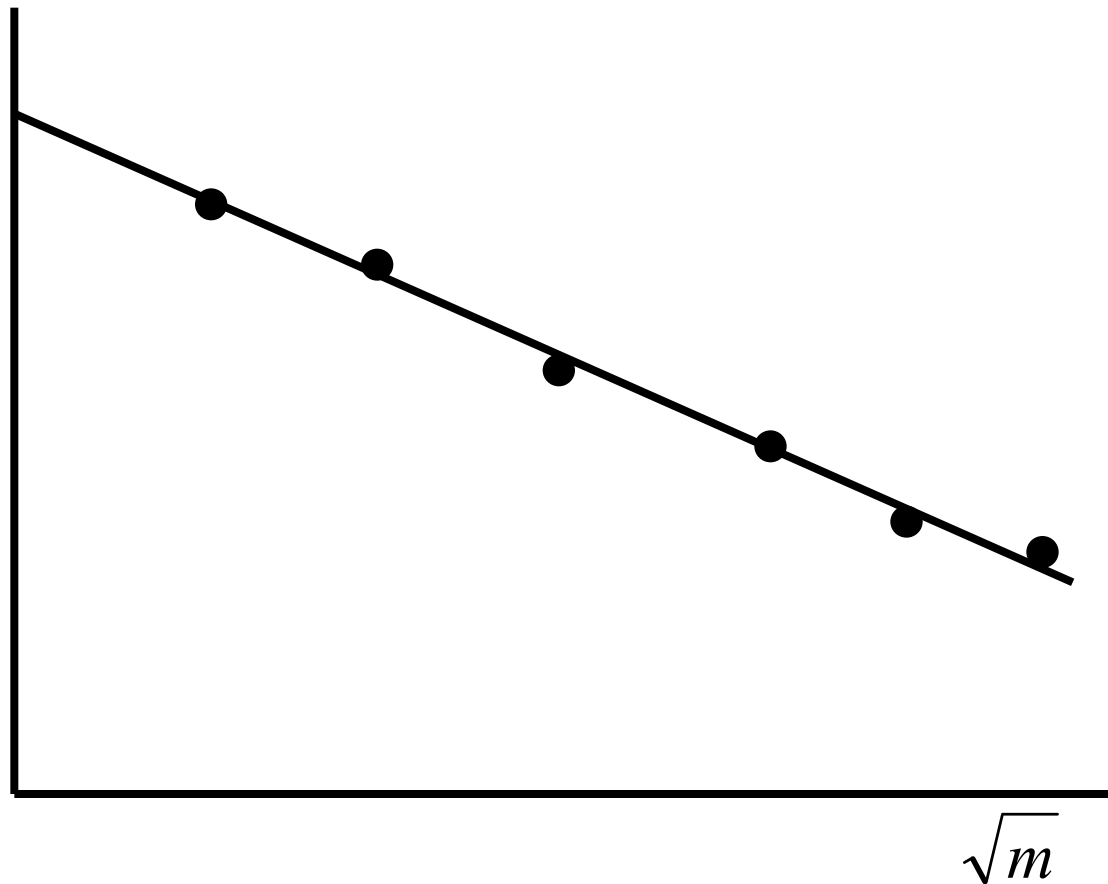
$$\lg \gamma_{\text{HCl}} = -A|(1)(-1)|\sqrt{I} = -A \cdot \sqrt{\frac{1}{2} \cdot (1^2 \cdot m_{\text{H}^+} + 1^2 \cdot m_{\text{Cl}^-})} = -A \sqrt{\frac{1}{2} \cdot (2m_{\text{HCl}})} = -A \sqrt{m_{\text{HCl}}}$$

получим

$$E + \frac{2 \cdot 2,303 \cdot RT}{F} \lg m_{\text{HCl}} = E_{\text{AgCl/Ag}}^0 + \frac{2 \cdot 2,303 \cdot RT}{F} A \sqrt{m_{\text{HCl}}}$$

Оценка E^0 из измерений ЭДС цепи без переноса

$$E - \frac{2 \cdot 2,303 \cdot RT}{F} \lg m_{HCl} \rightarrow E_{AgCl, Ag}^0$$



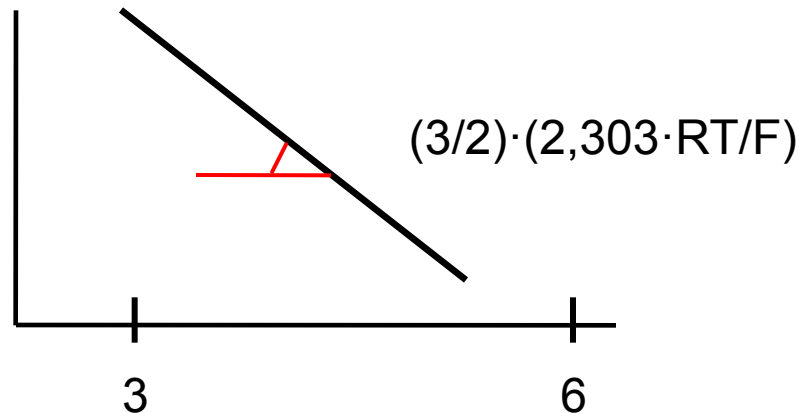
Применение кальциевых и хлоридных мембранных электродов

Ag|AgCl|CaCl₂(0,1 m)|Хлоридная мембрана|CaCl₂ (m)|Кальциевая мембрана|CaCl₂(0,1m) |AgCl|Ag

$$E = RT/2F \ln (a_{Ca^{2+}} / a'_{Ca^{2+}}) + RT/F \ln (a_{Cl^-} / a'_{Cl^-}) = RT/2F \ln (a_{Ca^{2+}} a_{Cl^-}^2 / a'_{Ca^{2+}} a_{Cl^-}^2) = RT/2F \ln (a_{CaCl_2} / a'_{CaCl_2})$$

$$a_{CaCl_2} = \gamma_{\pm}^3 \cdot m_{CaCl_2}^3$$

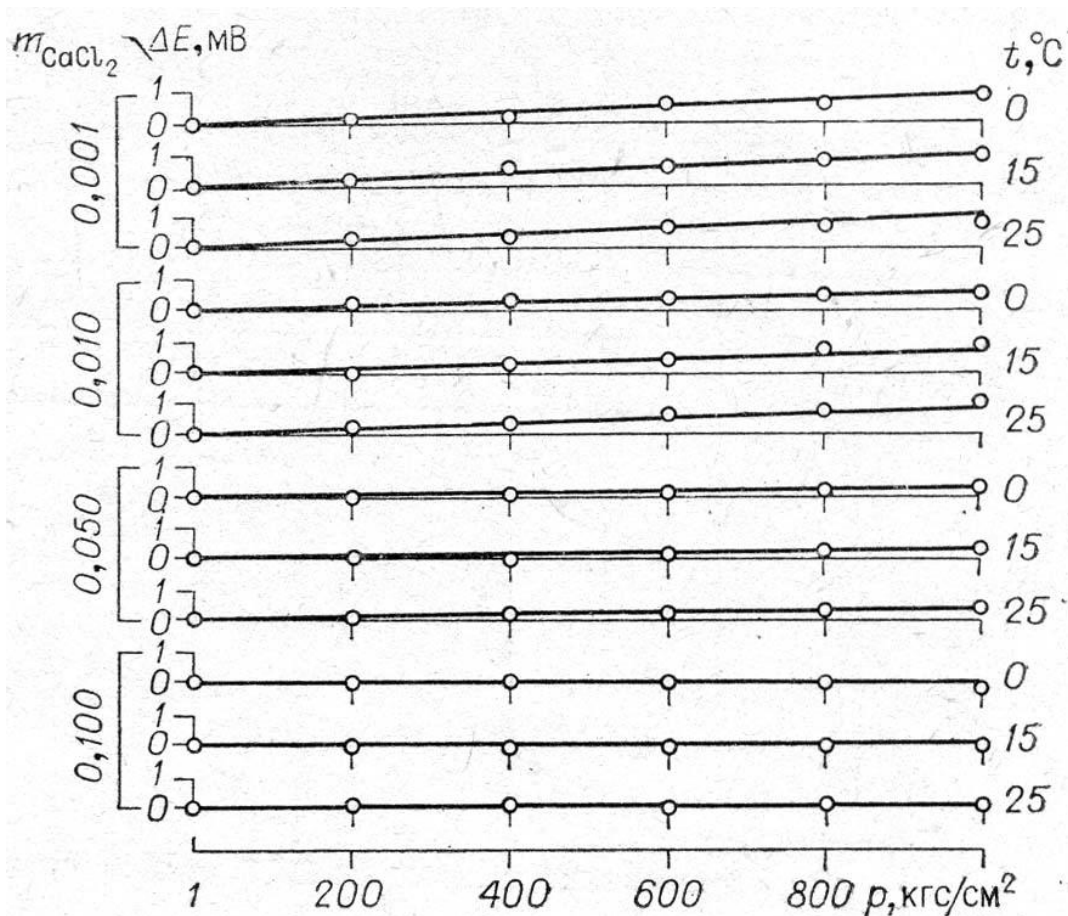
$$E = (3/2) \cdot (2,303 \cdot RT/F) \lg (m\gamma_{\pm} / m'\gamma'_{\pm}) + E_{ac}$$



Влияние давления на ИСЭ, применение ИСЭ под давлением

Ag|AgCl|CaCl₂(0,1 м)|Хлоридная мембрана|CaCl₂ (м)|Кальциевая мембрана|CaCl₂(0,1м) |AgCl|Ag

$$E = (3/2) \cdot (2,303 \cdot RT/F) \lg (m\gamma_{\pm} / m'\gamma'_{\pm}) + E_{ас}$$

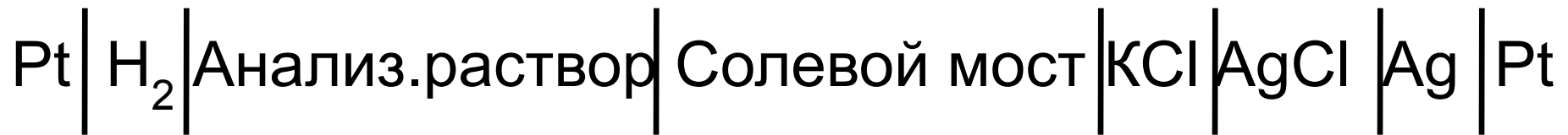


Другие применения потенциометрии

1. Определение термодинамических характеристик реакции, протекающей в ГЦ из температурной зависимости ЭДС ($\Delta E/\Delta T$): ΔG^0 , ΔH^0 , ΔS^0 .
2. Определение констант ионизации (аутопротолиза), гидролиза и др.
3. Определение произведений растворимости солей
И др.

Применение потенциометрии для определения ионной активности

Для измерения концентрации протонов, H^+ , измеряют E элемента типа:



Для растворов сильных кислот (HCl , HBr и др.) в диапазоне концентраций $10^{-3} - 10^{-1}$ М при использовании солевого моста с концентрацией KCl 3,5 М или насыщенного раствора (при обычных температурах) разность потенциалов элемента с разной концентрацией ионов водорода определяется как:

$$E_1 - E_2 = (2,303 \cdot RT/F) \lg (C_{H^+})_2 / (C_{H^+})_1$$

Предполагается, что кислота полностью диссоциирована, диффузионный потенциал имеет близкое значение в обоих растворах.

В качестве примера определения активности рассмотрим определение pH

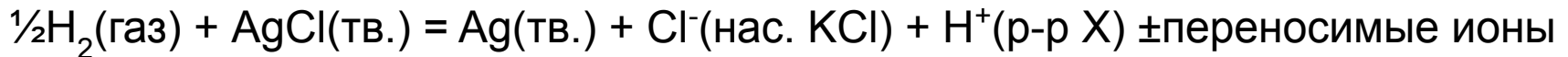
Для определения pH используют платиновый, хингидронный, сурьмяный и стеклянный электроды.

Формальное определение pH: $\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+} = -\lg \gamma_{\text{H}^+} C_{\text{H}^+}$;

Эту величину можно извлечь из измерений ЭДС ГЦ вида:

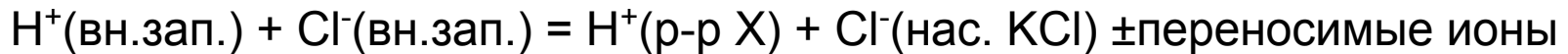


В первом элементе протекает реакция



$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+} = (\text{E}_1 - \text{E}_1^{01} - \text{E}_d) / (2,3\text{RT}/\text{F})$$

Во втором элементе протекает реакция



$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+} = (\text{E}_2 - \text{E}_2^{01} - \text{E}_d) / (2,3\text{RT}/\text{F})$$

Очевидно, что pH теряет физическую определенность, т.к. невозможно точно определить величину $\text{E}^{01} - \text{E}_d$. Чтобы знать E_d величину, надо знать **ионные активности**.

Говоря словами Харнеда:

«Мы стоим перед интересной дилеммой, заключающейся в том, что невозможно рассчитать диффузионные потенциалы, не зная индивидуальных ионных активностей. И невозможно определить индивидуальные ионные коэффициенты активности без точных данных о диффузионных потенциалах. Для решения этой проблемы необходимо выйти за пределы области точной термодинамики»

Практическая шкала pH:

$$\text{pH}_x = \text{pH}_S + (E_x - E_S)/(2,303RT/F)$$

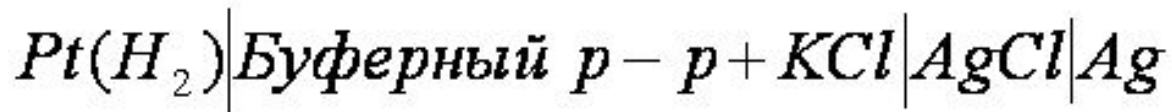
1. Надо задаться pH в стандартном буферном растворе
2. Считать, что $E_d(x) = E_d(S)$

Мак-Инес: «Вероятно во всех случаях за исключением одного из тысячи вовсе нет необходимости рассматривать значения pH в понятиях теории растворов, а нужно только принимать числа pH как характеристику кислотности или щелочности в практической шкале»

Процедура установления рН в практической шкале

Следует выделить 4 этапа.

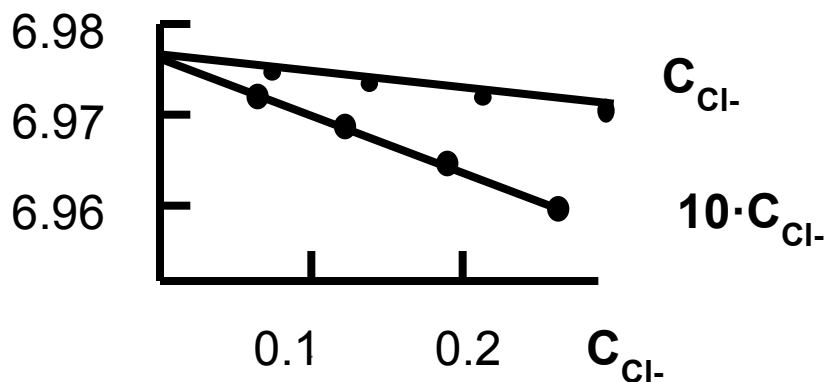
1. В гальваническом элементе без переноса типа



$$E = E^0 - \frac{RT}{F} 2,3 \lg C_H \gamma_H \gamma_{Cl} - \frac{RT}{F} 2,3 \lg C_{Cl}$$

Измеряя E при нескольких концентрациях KCl в буферном растворе, определяют величину $p(C_H \gamma_H \cdot \gamma_{Cl})$

2. Расчет предела, к которому стремится $p(C_H \gamma_H \cdot \gamma_{Cl})$ при $C_{KCl} \rightarrow 0$.



Данные для
фосфатного
буферного раствора

0.025M KH_2PO_4 +
0.025M Na_2HPO_4

Получаем p
 $(C_H \gamma_H \cdot \gamma_{Cl})^0$

3. Расчет величины $p a_H$ на основе введения условного понятия об индивидуальном ионном коэффициенте активности

$$p a_H = p(a_H \cdot \gamma_{Cl})^0 + \lg \gamma_{Cl}$$

Для расчета применяется условие Бейтса-Гуггенгейма (справедливое для ионных сил раствора $I \leq 0,1M$)

$$\lg \gamma_{Cl} = -\frac{0,512\sqrt{I}}{1+1,5\sqrt{I}}$$

4. Табулирование значений для буферных растворов, в т.ч. при разных температурах.

А) Бифталат калия (25°C) 0,05M $pH=4,008$

Б) Смесь фосфатов (25°C) 0,05M $pH=6,865$

В) Натрий тетраборнокислый (25°C) 0,01M $pH=9,180$

ГОСУДАРСТВЕННАЯ СИСТЕМА ОБЕСПЕЧЕНИЯ
ЕДИНСТВА ИЗМЕРЕНИЙ

ШКАЛА pH ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Издание официальное

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ
ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
М и н с кТаблица 1 — Значения pH реперного буферного раствора (РБР) — раствора гидрофталата калия с моляльностью $0,05 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$ при различных температурах

Температура, °С	pH(РБР)	Температура, °С	pH(РБР)	Температура, °С	pH(РБР)
0	4,000	35	4,018	65	4,10
5	3,998	37	4,022	70	4,12
10	3,997	40	4,027	75	4,14
15	3,998	45	4,038	80	4,16
20	4,001	50	4,050	85	4,18
25	4,005	55	4,064	90	4,21
30	4,011	60	4,080	95	4,24

Т а б л и ц а 2 — Значения рН(ЭБР) для эталонных буферных растворов

Температура, °С	Калий гидротартрат (насыщенный раствор при 25 °С) $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	Калий дигидроцитрат (0,1 моль/кг) $\text{KH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	Калий гидрофталат (0,05 моль/кг) $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$	Натрий моногидрофосфат (0,025 моль/кг) + калий дигидрофосфат (0,025 моль/кг) $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{KH}_2\text{PO}_4$	Натрий моногидрофосфат (0,03043 моль/кг) + калий дигидрофосфат (0,008695 моль/кг) $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{KH}_2\text{PO}_4$	Натрий тетраборат (0,01 моль/кг) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O}$	Натрий гидрокарбонат (0,025 моль/кг) + натрий карбонат (0,025 моль/кг) $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$
0	—	3,863	4,000	6,984	7,534	9,464	10,317
5	—	3,840	3,998	6,951	7,500	9,395	10,245
10	—	3,820	3,997	6,923	7,472	9,332	10,179
15	—	3,802	3,998	6,900	7,448	9,276	10,118
20	—	3,788	4,001	6,881	7,429	9,225	10,062
25	3,557	3,776	4,005	6,865	7,413	9,180	10,012
30	3,552	3,766	4,011	6,853	7,400	9,139	9,966
35	3,549	3,759	4,018	6,844	7,389	9,102	9,926
37	3,548	3,756	4,022	6,841	7,386	9,088	9,910
40	3,547	3,754	4,027	6,838	7,380	9,068	9,889
50	3,549	3,749	4,050	6,833	7,367	9,011	9,828
60	3,560	—	4,080	6,836	—	8,962	—
70	3,58	—	4,12	6,85	—	8,92	—
80	3,61	—	4,16	6,86	—	8,88	—
90	3,65	—	4,21	6,88	—	8,85	—
95	3,67	—	4,24	6,89	—	8,83	—

Примечание — Неопределенность значений рН составляет:
 $\pm 0,003$ — при температуре 25 °С;
 $\pm 0,005$ — в интервале температур от 0 до 60 °С, кроме температуры 25 °С;
 $\pm 0,009$ — в интервале температур от 60 до 95 °С.

Т а б л и ц а 3 — Значения pH (РЭ) для рабочих эталонов

Температура, °С	Калий тетраоксалат (0,1 моль/кг) $\text{KNH}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$	Калий тетраоксалат (0,05 моль/кг) $\text{KNH}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$	Натрий гидроди-гликолят (0,05 моль/кг) $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_5\text{Na}$	Калий гидротартрат насыщенный раствор при 25 °С) $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	Калий гидрофталат (0,05 моль/кг) $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$	Уксусная кислота (0,1 моль/дм ³) + натрий ацетат (0,1 моль/дм ³) $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$	Уксусная кислота (0,01 моль/дм ³) + натрий ацетат (0,01 моль/дм ³) $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$	Пиперазин фосфат (0,02 моль/кг) $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2 \times \text{H}_3\text{PO}_4$
0	—	—	—	—	4,000	4,664	4,729	—
5	—	—	3,466	—	3,998	4,657	4,722	6,477
10	—	1,638	3,470	—	3,997	4,652	4,717	6,419
15	—	1,642	3,476	—	3,998	4,647	4,714	6,364
20	1,475	1,644	3,484	—	4,001	4,645	4,712	6,310
25	1,479	1,646	3,492	3,556	4,005	4,644	4,713	6,259
30	1,483	1,648	3,502	3,549	4,011	4,643	4,715	6,209
37	1,490	1,649	3,519	3,544	4,022	4,647	4,722	6,143
40	1,493	1,650	3,527	3,542	4,027	4,650	4,726	6,116
50	1,503	1,653	3,558	3,544	4,050	4,663	4,743	6,030
60	1,513	1,660	3,595	3,553	4,080	4,684	4,768	5,952
70	1,52	1,67	—	3,57	4,12	4,71	4,80	—
80	1,53	1,69	—	3,60	4,16	4,75	4,84	—
90	1,53	1,72	—	3,63	4,21	4,80	4,88	—
95	1,53	1,73	—	3,65	4,24	4,83	4,91	—

Окончание табл. 3

Температура, °С	Натрий моногидро-фосфат (0,025 моль/кг) + калий дигидро-фосфат (0,025 моль/кг) $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{KH}_2\text{PO}_4$	Натрий моногидро-фосфат (0,03043 моль/кг) + калий дигидро-фосфат (0,008695 моль/кг) $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{KH}_2\text{PO}_4$	Натрий моногидро-фосфат (0,04 моль/кг) + калий дигидро-фосфат (0,01 моль/кг) $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{KH}_2\text{PO}_4$	Трис гидрохлорид (0,05 моль/кг) + трис* (0,01667 моль/кг)	Натрий тетраборат (0,05 моль/кг) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O}$	Натрий тетраборат (0,01 моль/кг) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O}$	Натрий гидро-карбонат (0,025 моль/кг) + натрий карбонат (0,025 моль/кг) $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$	Кальций гидроксид насыщенный раствор при 20 °С) $\text{Ca}(\text{OH})_2$
0	6,961	7,506	—	8,399	9,475	9,451	10,273	13,360
5	6,935	7,482	7,512	8,238	9,409	9,388	10,212	13,159
10	6,912	7,460	7,488	8,083	9,347	9,329	10,154	12,965
15	6,891	7,441	7,466	7,933	9,288	9,275	10,098	12,780
20	6,873	7,423	7,445	7,788	9,233	9,225	10,045	12,602
25	6,857	7,406	7,428	7,648	9,182	9,179	9,995	12,431
30	6,843	7,390	7,414	7,513	9,134	9,138	9,948	12,267
37	6,828	7,369	7,404	7,332	9,074	9,086	9,889	12,049
40	6,823	—	—	7,257	9,051	9,066	9,866	11,959
50	6,814	—	—	7,018	8,983	9,009	9,800	11,678
60	6,817	—	—	6,794	8,932	8,965	9,753	11,423
70	6,83	—	—	—	8,90	8,93	9,73	11,19
80	6,85	—	—	—	8,88	8,91	9,73	10,98
90	6,90	—	—	—	8,84	8,90	9,75	10,80
95	6,92	—	—	—	8,89	8,89	9,77	10,71

* 2-амино-2-(гидрокси-метил)-1,3-пропандиол или трис(гидрокси-метил)аминометан.

П р и м е ч а н и е — Неопределенность значений pH составляет:

±0,003 — при температуре 25 °С;

±0,005 — в интервале температур от 0 до 60 °С, кроме температуры 25 °С;

±0,009 — в интервале температур от 60 до 95 °С.

Определение pD растворов тяжелой воды

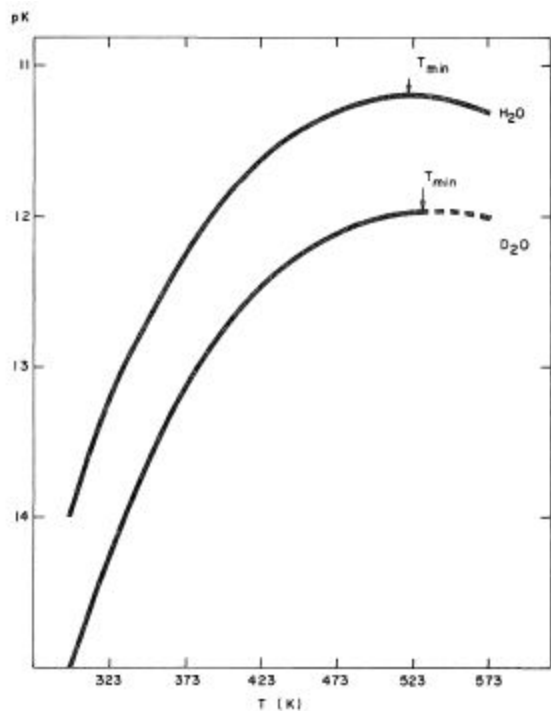


FIG. 2. Variation of pK with temperature. The data for H_2O is from ref. 11, T_{min} indicates the temperature at which pK passes through a minimum, --- indicates extrapolated values calculated from eq. 12.

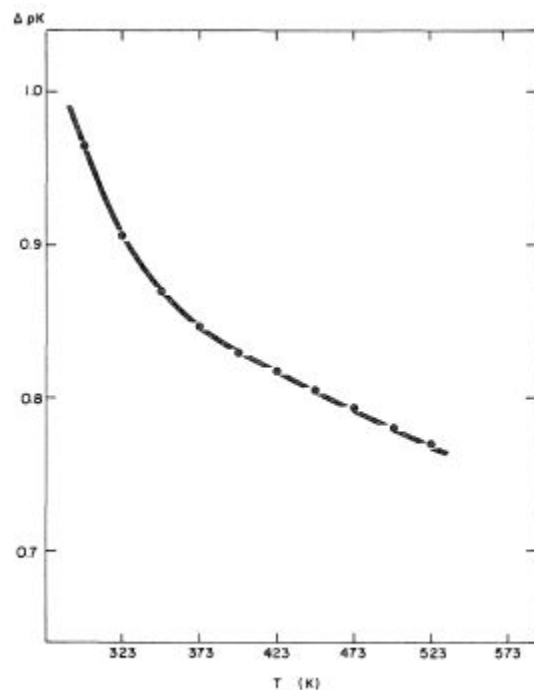


FIG. 3. Difference in the pK values for D_2O and H_2O (from the data of Fig. 2) plotted as a function of temperature.

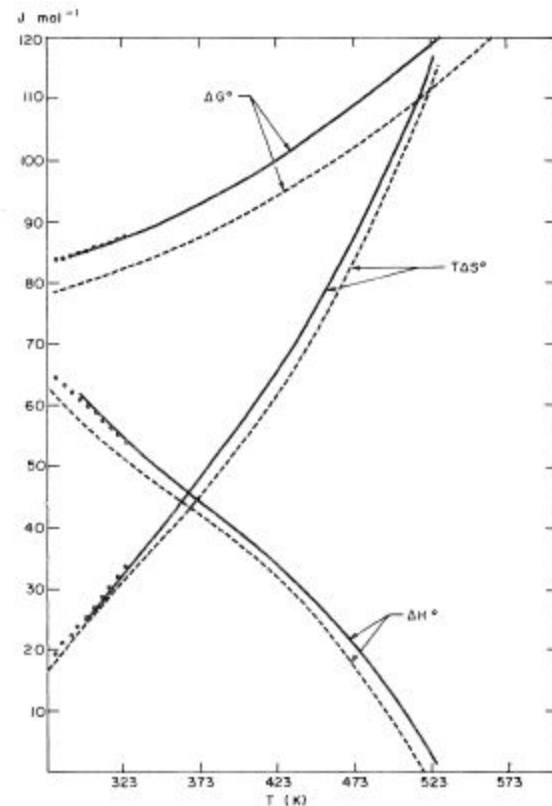
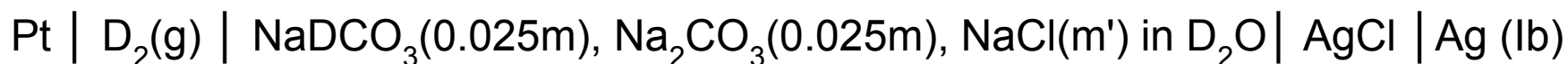


FIG. 4. Variations in the free energy (ΔG°), enthalpy (ΔH°) and entropy ($-T\Delta S^\circ$) of ionization with temperature; — D_2O (this work); --- H_2O (from the data of ref. 11); ● D_2O (from the data of ref. 19).

Standards for a Practical Scale of pD in Heavy Water

Maya Paabo and Roger G. Bates

National Bureau of Standards, Washington, D. C. 20234



$$\text{pD}(\text{X}) = \text{pD}(\text{S}) + \frac{(E_{\text{X}} - E_{\text{S}})F}{RT \ln 10}$$

$$\text{p}(\text{a}_{\text{D}}\gamma_{\text{Cl}^-}) = \frac{(E - E^0)F}{RT \ln 10} + \log m_{\text{Cl}^-}$$

$$\text{p}a_{\text{D}} = \text{p}(\text{a}_{\text{D}}\gamma_{\text{Cl}^-})^0 + \log \gamma_{\text{Cl}^-}$$

$$-\log \gamma_{\text{Cl}^-} = \frac{AI^{1/2}}{1 + 4.565BI^{1/2}}$$

Table IV. Standard Reference Values of pD(S) for Three Buffer Solutions in Deuterium Oxide^a

$t, ^\circ\text{C}$	KD ₂ Citrate (0.05m)	KD ₂ PO ₄ (0.025m) Na ₂ DPO ₄ (0.025m)	NaDCO ₃ (0.025m) Na ₂ CO ₃ (0.025m)
5	4.378	7.539	10.998
10	4.352	7.504	10.924
15	4.329	7.475	10.855
20	4.310	7.449	10.793
25	4.293	7.428	10.736
30	4.279	7.411	10.685
35	4.268	7.397	10.638
40	4.260	7.387	10.597
45	4.253	7.381	10.560
50	4.250	7.377	10.527

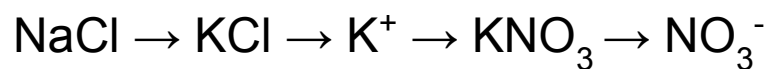
Table V. Preparation of Standard Reference Solutions for the Measurement of pD in D₂O

Standard solution	Salt	Weight in vacuo (grams salt)/ (grams D ₂ O)
Citrate	KH ₂ C ₆ H ₅ O ₇ (0.05m)	0.01151
Phosphate	KH ₂ PO ₄ (0.025m)	0.003402
	Na ₂ HPO ₄ (0.025m)	0.003549
Carbonate	NaHCO ₃ (0.025m)	0.002100
	Na ₂ CO ₃ (0.025m)	0.002650

Сопоставление активностей, оцененных из условия Бейтса-Гуггенгейма

Cl^-

↓



↓



Определение кислотности смешанных растворителей

Определим активность протона в воде (W): $m \cdot \gamma_w \gamma_H$, а в растворителе S: $m \cdot \gamma_s \gamma_H$

m – концентрация, γ – коэффициент активности протона

Если выбрать в качестве стандартного состояние протона в воде, тогда будем иметь:

активность протона в воде (W): $m \cdot \gamma_w \gamma_H$, а в растворителе S: $m \cdot \gamma^{w \rightarrow s} \cdot \gamma_s \gamma_H$

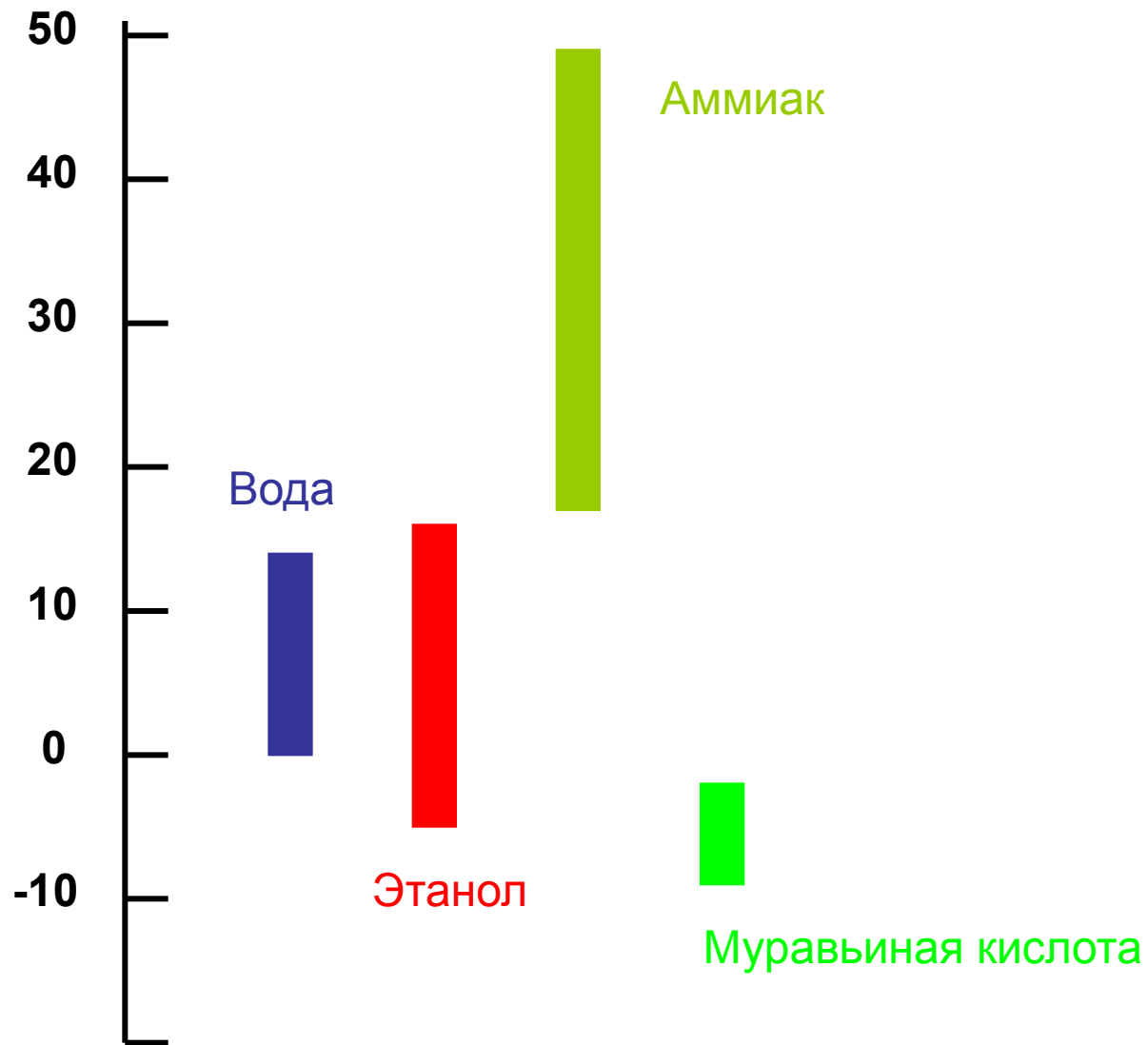
$\gamma^{w \rightarrow s}$ – определяется свободной энергией переноса протона из стандартного состояния в воде в стандартное состояние в растворителе S.

Экспериментальное определение активностей ионов и эффектов среды методом ЭДС в элементе без переноса приводит к величине

для протона в воде (W): $m \cdot \gamma_w \gamma_H \cdot \gamma_A$, а в растворителе S: $m \cdot \gamma^{w \rightarrow s} \cdot \gamma_s \gamma_H \cdot \gamma_A$

Растворитель	Эффект среды	Растворитель	Эффект среды
Вода	0	Бутанол	4,7
Аммиак	-16,6	Изобутанол	4,5
Метанол	3,3	Бензойный спирт	3,1
Этанол	4,2	Муравьиная к-та	8,6
Пропанол	4,2		

Протяженность и относительное положение шкал рН в четырех растворителях



Аналитическое применение потенциометрии

- Прямое определение катионов и анионов, а также косвенное определение молекулярных веществ
- Титрование (кислотно-основное; комплексометрическое; осадительное; оксидиметрическое). Виды кривых титрования; способы определения точки эквивалентности: метод параллелограмма; дифференциальная кривая титрования; вторая производная.
- Метод добавок

В качестве датчиков используются, в основном, ИСЭ. Этот раздел потенциометрии называется ионометрией.

Редко используются электроды 1 и 2 рода, амальгамные и др.

Достоинства

- 1. Не оказывают воздействия на исследуемый раствор**
- 2. Датчики портативны, существуют микроэлектроды для измерения *in vivo*, *in vitro*, *in situ***
- 3. Возможность применения в системах длительного наблюдения (мониторинга)**
- 4. Низкая стоимость**
- 5. Удовлетворительная точность (не хуже 10-15% отн.)**
- 6. Экспрессность**
- 7. Большое число фирм, производящих оборудование как за рубежом (Orion, Technicon, Du Pont, Corning, Beckman, Hitachi и др.), так и в России (Вольта, Потенциал, Эконикс, вкл. Новосибирск: Инфраспак-Аналит, Семико)**

Недостатки

- 1. Не все ИСЭ обладают хорошей селективностью.**
- 2. Наличие дрейфа потенциала..**
- 3. Проблема воспроизводимости измерений.**

Прямое определение концентрации и активности катионов и анионов

Определяемые ионы:

1. Ионные формы элементов периодической системы (из 1, 2 и 3 групп – катионы; из 6 и 7 групп – анионы; элементы побочных подгрупп).

1 – H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ ; 2 – Mg^{2+} , Ca^{2+} , ($Ca^{2+}+Mg^{2+}$), Sr^{2+} , Ba^{2+} ; 3 – Al^{3+} , In^{3+} , Tl^+ , Tl^{3+} ; 6 – S^{2-} , Se^{2-} ; 7 – F^- , Cl^- , Br^- , I^- . Катионы элементов побочных подгрупп: Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn и другие.

2. Многоатомные ионы

Оксо-формы: HCO_3^- , CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , ClO^- , ClO_4^- и др.; водород содержащие формы: NH_4^+

3. Комплексные формы.

$Ag(CN)_2^-$, $AuCl_4^-$, $PdBr_3^-$, $PtCl_4^-$ и др.

4. Органические катионы и анионы

Катионы: R_4N^+ , R_4P^+ , R_4As^+ , R_3S^+ ; анионы: R_4B^- и др. Катионные и анионные ПАВ.

При прямом определении концентрации в анализируемом растворе задается:

1. Высокая ионная сила для поддержания постоянства коэффициентов активности
2. Постоянство pH
3. В отдельных случаях включают комплексообразователи (для перевода закомплексованных форм в свободное состояние) или восстановители (для подавления влияния растворенного кислорода на содержание ионных форм)

Такие растворы часто производятся в массовом масштабе фирмами, производящими ионометрическую аппаратуру. например, БРУИС (буферный раствор установления ионной силы).

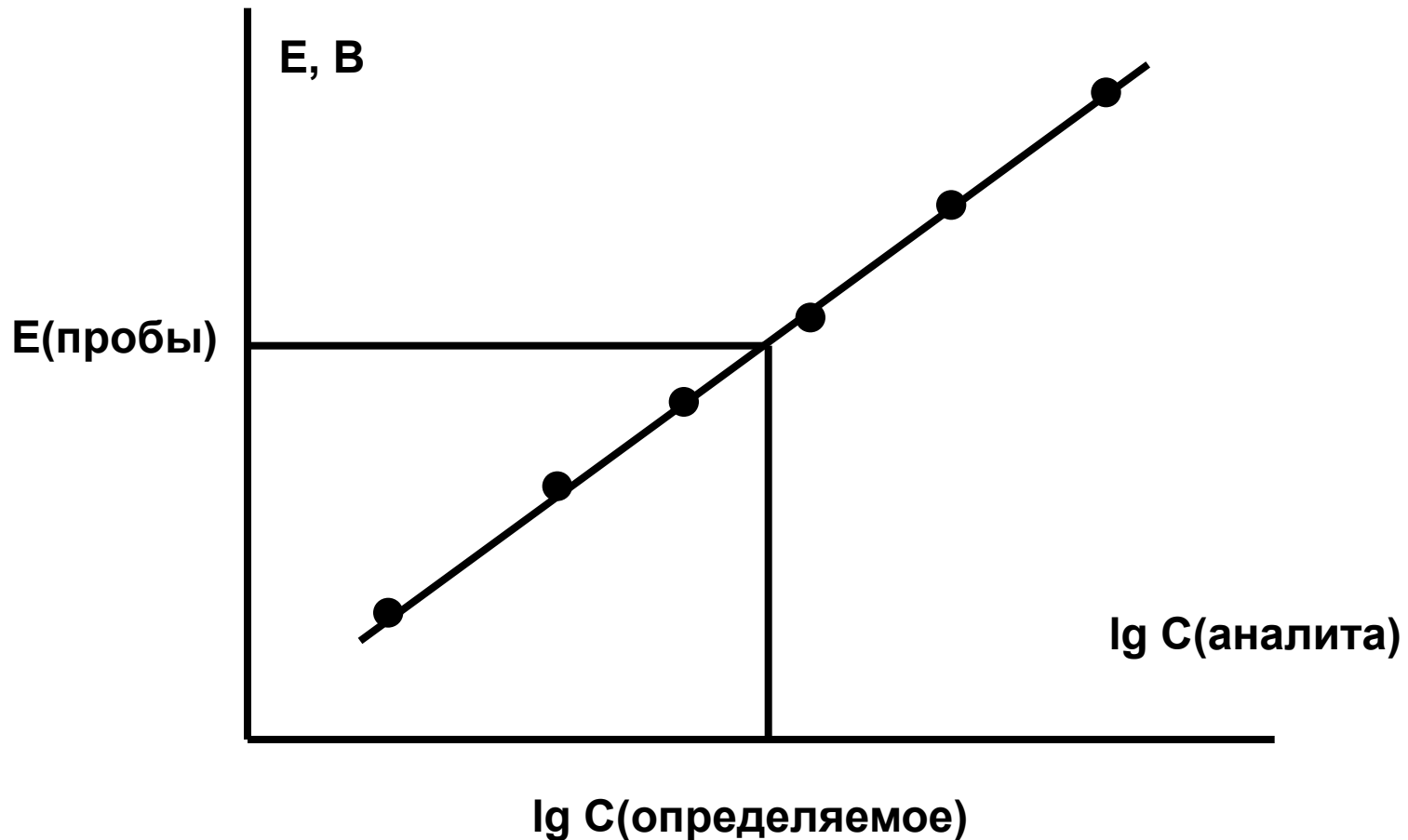
Такой раствор используют при определении фторид-ионов с помощью F⁻ - ИСЭ. В 1 л раствора содержится 57 мл ледяной уксусной кислоты, 58 г NaCl, 4 г 1,2-циклогександиаминтетрауксусной кислоты. pH доводят гидроксидом натрия до 5,0-5,5.

Процедура определения концентрации

Процедура состоит из пробоподготовки и определения.

Предварительно проводят градуировку датчиков.

$$E = E^0 + S \lg \gamma C = (E^0 + S \lg \gamma) + S \lg C = E^{0'} + S \lg C$$



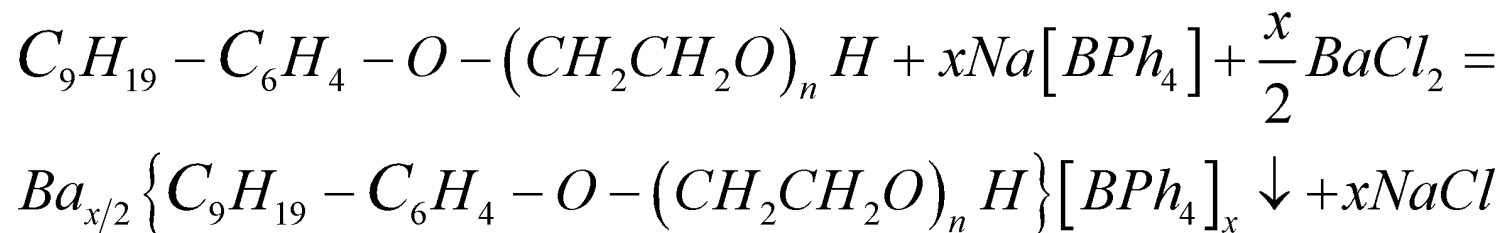
Косвенное определение молекулярных компонентов

1. Определение газов (CO₂, NH₃). Принцип определения – по изменению рН промежуточного раствора, контактирующего с одной стороны с датчиком рН, с другой – с газовой средой.

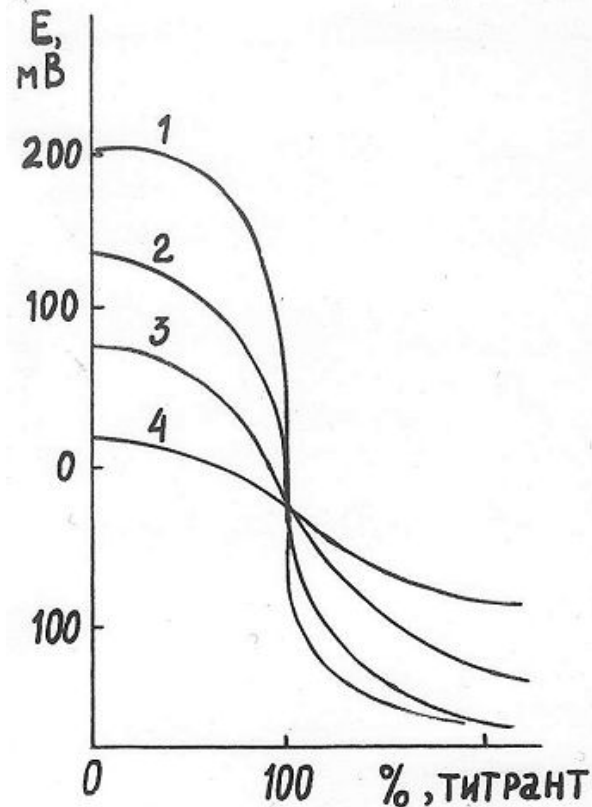
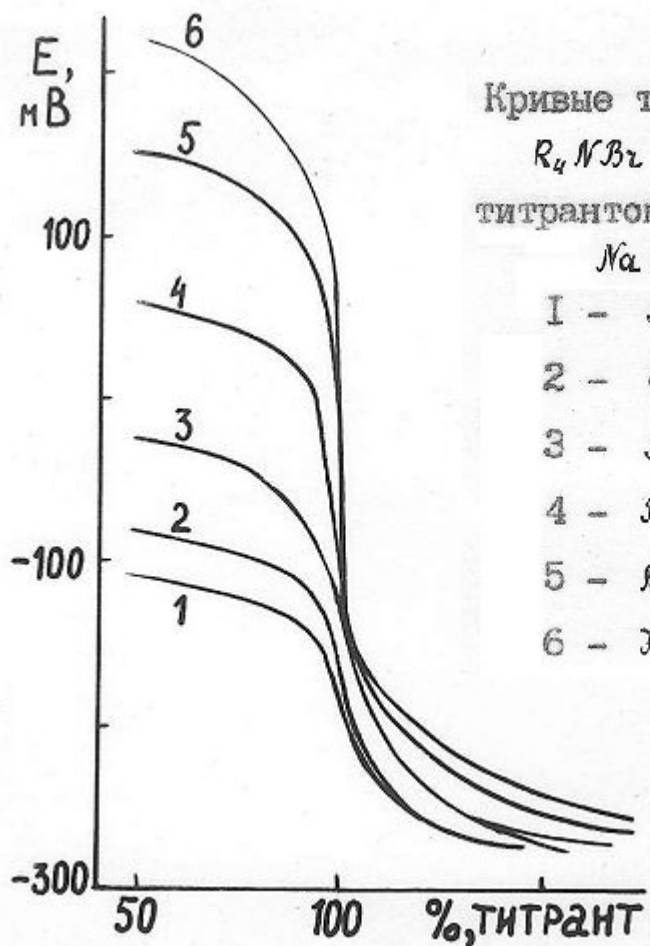
2. Определение состава водно-органических смесей. Например, спирт в водном растворе. Известна методика определения этанола в водно-спиртовых растворах.

Принцип определения: в водно-спиртовой раствор вводится заданная концентрация соли гидрофобного катиона (ТАМАН). При разных соотношениях этанол:вода меняется потенциал ИСЭ, чувствительного к гидрофобному катиону. $E = E^0 + S \lg \gamma^0 \gamma C_{\text{гидроф.катион}} = (E^0 + S \lg \gamma C_{\text{гидроф.катион}}) + S \lg \gamma^0 = E^{01} + S \lg \gamma^0$. Оказывается, что в интервале 0-30 об.% E линейно зависит от концентрации спирта.

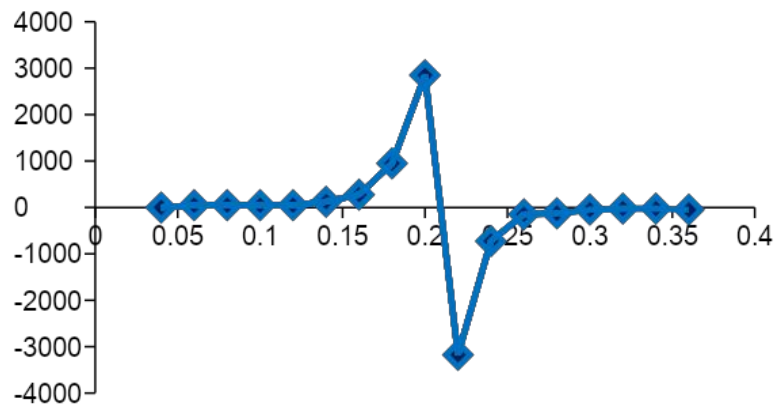
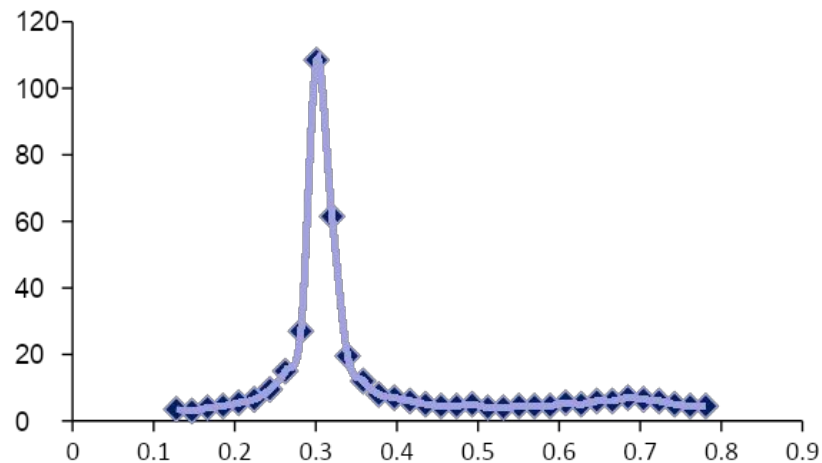
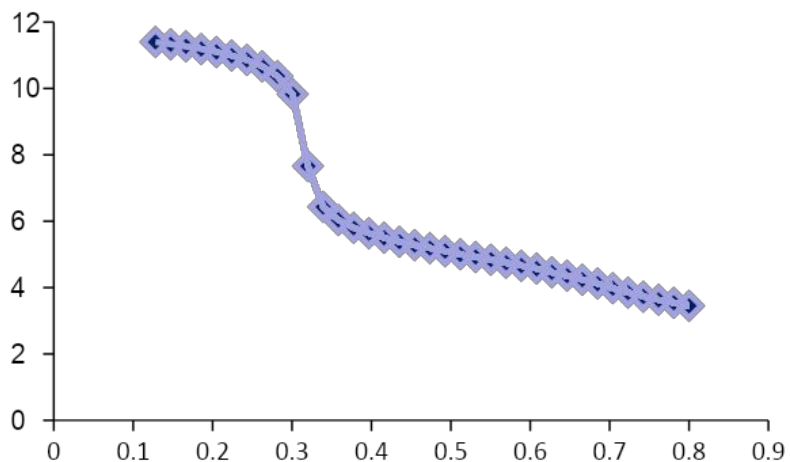
3. Неионогенные ПАВ. НПАВ с солями тяжелых металлов образуют комплексные соединения, которые могут быть определены прямо или титрованием:



Титрование



Титрование. Интегральная и дифференциальная кривые. Вторая производная



Метод добавок

Метод однократной добавки.

Пусть электрод чувствителен к катиону. Тогда в растворе неизвестной концентрации этого катиона измеренная ЭДС будет равна

$$E = E^0 + (RT/F)2,3 \lg C_x$$

При добавке к объему V_0 раствора соли этого же катиона концентрации C_0 .