Г5
Н641

Методы
аналитической
химии

Б. П. Никольский
Е. А. Матерова

Ионоселективные электроды

17

УДК 543.25:541.135.5

Г5
Н 641

Никольский Б. П., Матерова Е. А.

Ионоселективные электроды. — Л.: Химия, 1980.—240 с., ил. (Методы аналитической химии).

В монографии освещены вопросы ионометрии — раздела физической химии, связанного с новыми приемами анализа и контроля различных процессов, протекание которых сопровождается изменением ионного состава растворов. Излагаются основы теории ионометрии, вопросы избирательности мембранных электродов, а также подробно обсуждаются методы измерений с ионоселективными электродами в химических, геологических, почвенных, океанографических, биологических, медицинских и других исследованиях.

Книга предназначена для химиков-аналитиков и физико-химиков научно-исследовательских, учебных и заводских лабораторий.

240 с., 18 рис., 15 табл., список литературы 424 ссылок.

Редакционная коллегия серии «Методы аналитической химии»: Н. Э. Гельман, И. Ф. Долманова, Ю. А. Золотов (председатель редколлегии), Ю. А. Карпов, Ю. А. Клячко, Н. М. Кузьмин, Л. Н. Овсянникова (ученый секретарь), Н. А. Филиппова.

Н $\frac{20506-021}{050(01)-80}$ 21.80.1804000000

© Издательство «Химия», 1980

141741

БИБЛИОТЕКА
ОМСКОГО
Государственного
университета

ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие бурно развивается новая область физико-химического исследования — ионометрия. Основная задача последней — изучение и разработка различного рода ионоселективных электродов, обратимых по отношению к большому числу катионов и анионов. Кроме того, ионометрия — это также и практика использования электродов в химии, биологии, почвоведении, медицине, геологии, геохимии, океанологии и в технологии, в частности для автоматического контроля производственных процессов. Для создания новых типов подобных электродов применяют широкий набор таких электрохимически активных веществ, как жидкие и твердые иониты, моно- и поликристаллы, синтетические мембрано-активные комплексоны, элементорганические и другие соединения, проявляющие селективное действие относительно тех или иных ионов.

Время установления равновесных потенциалов электродов колеблется от долей секунды до нескольких минут, что позволяет применять ионоселективные электроды для изучения термодинамики растворов электролитов (определения коэффициентов активности), а также для исследования кинетики химических реакций, диффузии и других процессов массопереноса в ионных средах. Особо важное значение приобретают ионоселективные электроды в медицине и биологии. С их помощью стало возможным следить за изменением ионного состава биологических жидкостей в динамике процессов, а также получать информацию о внутриклеточном изменении концентрации (активности) ионов Na^+, K^+, Ca^{2+}, H^+, Cl^- и др.

В настоящее время число ионоселективных электродов с четко выраженной селективностью к определенному иону [K^+, Na^+, Ca^{2+}, Ba^{2+}, $\sum(Ca^{2+} + Mg^{2+})$, Cd^{2+}, Pb^{2+}, Cu^{2+}, F^-, Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-, CN^-, SCN^-, BF_4^-, ClO_4^- и др.] составляет более двух десятков. Сюда же следует отнести большое число так называемых жидкостных электродов для органических ионов и ферментных электродов, позволяющих потенциометрически контролировать содержание некоторых органических молекул (мочевины, глюкозы и др.).

За последние несколько лет были проведены симпозиумы по теории и практике ионометрии, материалы которых опубликованы в [1]. Периодические обзоры литературы по электродам даются Баком в «Analytical Chemistry» (USA) через каждые два года [2]. За рубежом издано несколько книг (см., например, [3]), посвященных ионометрии и характеристикам ионоселективных электродов. Число обзорных статей в журналах различных стран по общим и специальным вопросам ионометрии достигло за последние 10—12 лет более 100. Число стран и фирм, выпускающих различного типа ионоселективные электроды, возрастает с каждым годом. Наиболее известные из иностранных фирм: США — Orion Beckman, Англия — Electronic Instrument, Венгрия — Radelkis, Швейцария — Polymetron, Нидерланды — Philips, Дания — Radiometr, Чехословакия — Crytur и др.

Довольно широкий ассортимент электродов, особенно с твердыми мембранами, в СССР выпускает Завод измерительных приборов (ЗИП, г. Гомель) и НПО «Аналитприбор» (г. Тбилиси).

Большим достижением является создание электродов, обратимых к анионам Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-, ClO_4^-, SCN^-, S^{2-} и др. Прямое потенциометрическое определение последних в сложных средах открывает новые возможности инструментальной аналитической химии. Интервал концентраций, доступный применению ионоселективных электродов, лежит в области от нескольких моль/л до 10^{-6} моль/л, а объем раствора, необходимый для анализа, может составлять 0,05—0,1 мл.

История развития мембранных электродов связана с исследованиями физиологических процессов.

Еще в середине XIX столетия физиологи обнаружили возникновение между отдельными частями организмов разности электрических потенциалов. Для понимания действия сложных биологических мембран в конце XIX и в XX столетии были созданы и исследованы химиками и биологами простые модели мембран.

В 1890 г. Оствальд воспользовался понятием полупроницаемой мембраны для создания модели биологической и показал, что значение разности потенциалов в такой мембране можно считать предельным в случае жидкостного (диффузионного) потенциала, когда подвижность одного из ионов равна нулю. В конце XIX столетия большой интерес был проявлен к мембранам типа «масла», к которым можно отнести и стеклянные.

Электрохимия пористых мембран (коллодиевых и др.) развита в работах Михаэлиса, Соллнера, Теорелла, Мейера и Сиверса [4]. Эти работы (особенно три последних) сыграли существенную роль в установлении факторов, определяющих селективность мембран.

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 [5]. Они же создали и первые прототипы стеклянных и других электродов с твердыми и жидкими мембранами.

Первые стеклянные электроды для практического измерения pH в растворах были предложены в 20-х гг. Юзом [6], Мак-Иннесом и Долом [7], Никольским [8] и Шульцем [9] с сотр. В 50-х гг. появились стеклянные электроды с функциями ионов щелочных металлов, из которых наибольшее практическое значение имеет натриевый стеклянный электрод. К этому же времени относятся многочисленные попытки получения ионоселективных электродов на основе различных минералов и коллодия, ионообменных смол [10]. Перечисленные работы внесли значительный вклад в область электрохимии мембран, но в отношении получения электродов с высокой селективностью привели только к отдельным успешным решениям (мемб-

ранный смоляной электрод для определения pH во фторидных средах, нитратный электрод для биологических сред [11]).

В начале 60-х гг. Пунгор с сотр. предложили гетерогенные мембраны на основе кристаллических осадков, распределенных в силиконовом каучуке. Хорошие результаты показали мембраны Пунгора, содержащие осадки галогенидов серебра [12].

Жидкие мембраны, содержащие растворенный ионит, впервые изучали Соллнер и Шин [13]. Однако у этих мембран отсутствовала достаточная селективность по отношению к какому-либо определенному иону. Существенный успех в развитии ионометрии был достигнут в середине 60-х гг., когда в 1966 г. появился первый высокоселективный монокристаллический фторидный электрод, а в 1967 г. разработан селективный по отношению к ионам Ca^{2+} электрод с жидкой мембраной на основе дидецилфосфорной кислоты [14]. В конце 60-х гг. фирма Orion начала выпуск ионоселективных электродов с жидкими и кристаллическими мембранами.

Большой вклад в создание высокоселективных жидкостных электродов на основе так называемых нейтральных переносчиков или точнее мембрано-активных комплексонов внесли исследования Симона с сотр. [15; 16, с. 127].

В последние годы разработаны электроды пленочного типа, в которых активное вещество внедрено в полимерную матрицу, например поливинилхлоридную [17].

В зависимости от типа мембраны ионоселективные электроды можно разделить на следующие группы:

твердые электроды (гомогенные и гетерогенные на основе ионообменных смол, стекол, осадков, моно- и поликристаллов);

жидкостные электроды на основе жидких ионитов, хелатов (нейтральные переносчики, биологически активные вещества);

пленочные (матричные) электроды на основе тех же, что и жидкостные электроды, активных веществ, полимерной матрицы и пластификатора.

Параллельно с разработкой ионоселективных электродов, начиная со стеклянных, закладывались теоре-

тические основы их действия. Так в 30-х гг. Никольским [18] была разработана ионообменная теория, в основе которой лежит представление о том, что между электродом (стеклянной или другой мембраной) и раствором протекает до установления равновесия процесс обмена ионов, например водородных на натриевые. Константы обмена данного иона на другие ионы определяют селективные свойства электрода по отношению к данному иону. Эта теория в дальнейшем получила широкое и многостороннее развитие. В работах Горовица [19], Скэтчарда [20], Эйзенмана [21], Шульца [9] было предложено также учитывать различие в подвижностях ионов в мембране. Шульц [9] вывел уравнение для зависимости потенциала электрода от активностей электродно-активных ионов с учетом их подвижностей в мембране.

Бурное развитие ионометрии за последние десять лет вызвано практическими возможностями применения новых ионоселективных электродов, которые позволяют решать принципиально новые задачи в науке, технологии, сельском хозяйстве и медицине.

Цель настоящей книги — краткое изложение основных положений теории и важнейших достижений ионометрии, а также некоторых практических применений ее, причем значительное внимание уделяется исследованиям, проводимым в Ленинградском государственном университете им. А. А. Жданова.

Глава I

ОБЩАЯ ТЕОРИЯ МЕМБРАННЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ

Главная часть гальванических элементов, применяемых при работе с мембранными ионоселективными электродами, — это система, состоящая из полупроницаемой мембраны, которая разделяет два раствора электролита разной концентрации (схема I) *:

$$\text{Раствор (1)} \;\Big|^{1}_{\varphi_1}\; \underset{\varphi_{диф}}{\text{Мембрана}} \;\Big|^{2}_{\varphi_2}\; \text{Раствор (2)} \qquad \text{(I)}$$

Мембраны, применяемые в ионометрии, должны быть проницаемы, во-первых, для ионов только одного знака и, во-вторых, преимущественно для определенного сорта ионов в присутствии других ионов того же знака заряда.

Между растворами электролитов, разделенными мембраной, возникает разность потенциалов, или мембранный потенциал φ, который алгебраически складывается из двух фазовых граничных потенциалов φ_1 и φ_2 и диффузионного $\varphi_{диф}$ внутри мембраны:

$$\varphi = \varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_{диф} \qquad \text{(I. 1)}$$

Под граничными потенциалами φ_1 и φ_2 мы будем всегда понимать разность между потенциалами мембраны и раствора: $\varphi_i = \bar{\psi} - \psi$ **.

---

* Здесь и далее растворы и границы фаз отмечаются цифрами 1, 2.

** Черта над величиной означает принадлежность ее к мембранной фазе.

Если раствор 2 является стандартным, то, приняв обозначения $\varphi_2 = -\varphi^\circ$, получим:

$$\varphi = \varphi^\circ + \varphi_1 + \varphi_{\text{диф}} \qquad \text{(I. 2)}$$

Уравнение для потенциала φ_1 на границе исследуемый раствор — мембрана можно получить из гуггенгеймовского условия равновесия заряженных частиц, т. е. из условия равенства электрохимических потенциалов ($\tilde{\mu}$) ионов, способных проникать сквозь мембрану, по обе стороны границы фаз:

$$\bar{\tilde{\mu}}_i = \tilde{\mu}_i \qquad \text{(I. 3)}$$

Здесь:

$$\bar{\tilde{\mu}}_i = \overline{\mu_i^\circ} + RT \ln \bar{a}_i + z_i F \bar{\psi} \qquad \text{(I. 4)}$$

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i + z_i F \psi \qquad \text{(I. 4а)}$$

Отсюда:

$$z_i F (\bar{\psi} - \psi) = z_i F \varphi_1 = \mu_i^\circ - \overline{\mu_i^\circ} + RT \ln \frac{a_i}{\bar{a}_i}$$

Если для раствора и мембраны выбрать одно и то же стандартное состояние ионов i-го рода, то $\mu_i^\circ = \overline{\mu_i^\circ}$, тогда:

$$\varphi_1 = \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{a_i}{\bar{a}_i} \qquad \text{(I. 5)}$$

Следовательно:

$$\varphi = \varphi^\circ + \varphi_{\text{диф}} + \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{a_i}{\bar{a}_i} \qquad \text{(I. 6)}$$

Здесь z_i — заряд электродно-активного i-го иона, причем за единицу выбран заряд протона; a_i — активность i-го иона.

В общем случае следует допустить возможность диффузии электролита через мембрану. Поэтому за счет различия в подвижностях катиона и аниона и наличия градиента электрохимического потенциала внутри мембраны возникает диффузионный потенциал $\varphi_{\text{диф}}$. Зависимость его от ионного состава фазы мембраны выражается, согласно Тейлору [22],

дифференциальным уравнением

$$d\varphi_{\text{диф}} = -\frac{RT}{F}\sum_{j=1}^{k}\frac{\bar{t}_j}{z_j}\,d\ln\bar{a}_j \qquad (I.7)$$

где t_j — число переноса j-го иона.

Уравнение (I.7) можно проинтегрировать только приближенно с определенными упрощающими допущениями о постоянстве чисел переноса и коэффициентов активностей ионов внутри мембраны. Уравнение для мембранного потенциала с учетом переноса различного типа заряженных частиц и растворителя через мембрану дано Скэтчардом [20]. Запишем его для мембранного потенциала, соответствующего схеме (I) с однозарядным электролитом AX в растворе

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{RT}{F}\ln a_{\text{A}} - \frac{RT}{F}\int_1^2 \bar{t}_{\text{X}}\,d\ln\bar{a}_{\text{X}} + \int_1^2 \bar{t}_w\,d\ln\bar{a}_w \qquad (I.8)$$

где $\bar{t}_{\text{X}}$, $\bar{t}_w$ — числа переноса ионов X^- и воды в мембране; $\bar{a}_{\text{X}}$, $\bar{a}_w$ — активности ионов X^- и воды в мембране.

Интегрирование уравнения (I.8) при допущении $t = \text{const}$, иными словами — при введении усредненных величин, приводит к выражению

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{RT}{F}\ln a_{\text{A}} - \frac{RT}{F}\bar{t}_{\text{X}}^{\text{ср}}\ln\bar{a}_{\text{X}} + \bar{t}_w^{\text{ср}}\ln\bar{a}_w \qquad (I.9)$$

при этом один из растворов принят за стандартный.

Рассмотрим мембранный потенциал для системы, в которой мембрана разделяет растворы, содержащие электролиты с двумя типами противоионов (для простоты — однозарядных) A^+ и B^+ (схема II):

Раствор (1)	1	Мембрана	2	Раствор (2)
AX, BX				AX, BX
C'_{AX}, C'_{BX}		$\varphi_{\text{диф}}$		C''_{AX}, C''_{BX}
	φ_1		φ_2	

(II)

Выражение для потенциала твердой ионообменной мембраны (водородной стеклянной) впервые тер-

модинамически вывел Никольский [18], исходя из равновесия обмена ионов между стеклянной мембраной и раствором. При этом в первом варианте теории не принимался во внимание диффузионный потенциал или, иными словами, диффузионные процессы внутри мембраны. Уравнение константы равновесия процесса обмена катионов A^+ и B^+ (константы обмена K_{A-B}) между стеклянной мембраной и водным раствором, протекающего по реакции

$$B^+ + \bar{A}^+ \rightleftarrows \bar{B}^+ + A^+ \qquad \text{(I. 10)}$$

можно записать следующим образом:

$$K_{A-B} = \frac{a_A \bar{a}_B}{\bar{a}_A a_B} \qquad \text{(I. 11)}$$

Уравнение (I. 11) можно представить в виде:

$$K_{A-B} \frac{a_B}{a_A} = \frac{\bar{a}_B}{\bar{a}_A} \qquad \text{(I. 11а)}$$

Полагая, что сумма $\bar{a}_A + \bar{a}_B$, т. е. обменная емкость стекла, постоянна и равна $\bar{C}$, получим:

$$K_{A-B} \frac{a_B}{a_A} = \frac{\bar{C} - \bar{a}_A}{\bar{a}_A} = \frac{\bar{C}}{\bar{a}_A} - 1 \qquad \text{(I. 11б)}$$

Отсюда:

$$\bar{a}_A = \bar{C} \frac{a_A}{a_A + K_{A-B} a_B} \qquad \text{(I. 11в)}$$

Уравнение для мембранного потенциала можно теперь получить из уравнения (I. 6). Если принять $\varphi_{диф} = 0$ и подставить в (I. 6) для $\bar{a}_i$ только что найденное выражение, то получим:

$$\varphi = \varphi^\circ + \vartheta \lg (a_A + K_{A-B} a_B) \qquad \text{(I. 12)}$$

где $\vartheta = 2{,}3 \frac{RT}{F}$.

Если по обе стороны мембраны находятся два раствора, в которых активности ионов A^+ и B^+ равны a'_A, a'_B и a''_A, a''_B, то разность потенциалов между

этими растворами будет равна разности двух выражений типа (I. 12):

$$\varphi = \varphi_1 - \varphi_2 = \vartheta \lg \frac{a'_A + K_{A-B} a'_B}{a''_A + K_{A-B} a''_B} \qquad (I.\ 13)$$

Как следует из (I. 12), величина K_{A-B} определяет область выполнения электродной селективности по отношению к иону A^+ в присутствии иона B^+. Легко видеть, что селективность к иону A^+ по сравнению с ионом B^+ будет тем больше, чем меньше константа обмена K_{A-B}, т. е. чем более селективно ион A^+ поглощается мембраной. В этом первом варианте ионообменная теория не учитывает процессов, происходящих внутри мембраны. В общем случае растворы, прилегающие к двум сторонам мембраны, имеют разный состав и в силу этого должны быть разными активности (концентрации) противоионов A^+ и B^+ в поверхностных слоях мембраны. Неравномерное распределение ионов приводит к их встречной диффузии, а различие в подвижностях ионов определяет величину диффузионного потенциала внутри мембраны.

Мембранный потенциал для двух противоионов (схема II) с учетом диффузионного (при условии $t_A + t_B = 1$) может быть вместо уравнения (I. 13) выражен уравнением:

$$\varphi = \frac{RT}{F}\left(\ln \frac{a'_A}{a''_A} + \int_1^2 t_B \, d \ln \frac{\bar{a}_B}{\bar{a}_A}\right) \qquad (I.\ 14)$$

Значение э. д. с. элемента с растворами хлоридов и хлорсеребряными вспомогательными электродами

Ag	**AgCl**, ACl, BCl	Мембрана	ACl, BCl, **AgCl**	Ag
	a'_{ACl} a'_{BCl}		a''_{ACl} a''_{BCl}	

равно:

$$E_{II} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a'_{ACl}}{a''_{ACl}} + \int_1^2 \bar{t}_B \, d \ln \frac{\bar{a}_B}{\bar{a}_A} \qquad (I.\ 15)$$

Интегрирование (I. 15) выполнено в работе [23] при условии независимости подвижностей и коэффициентов активностей противоионов от степени заме-

щения ионов A^+ и B^+ в мембране. В результате для э. д. с. получено уравнение (I. 16), которое относится к элементу с мембраной, разделяющей два различных по концентрациям раствора хлоридов ACl и BCl, и с хлорсеребряными вспомогательными электродами:

$$E_{II} = \vartheta \lg \frac{a''_{ACl} + \frac{\bar{u}_B}{\bar{u}_A} K_{A-B} a''_{BCl}}{a'_{ACl} + \frac{\bar{u}_B}{\bar{u}_A} K_{A-B} a'_{BCl}} \qquad \text{(I. 16)}$$

Этому уравнению соответствует следующее выражение для мембранного потенциала ($a'_B = 0$, $a'_A = \text{const}$):

$$\varphi = \varphi^\circ + \vartheta \lg (a_A + K_{A/B} a_B) \qquad \text{(I. 16a)}$$

Величина $\frac{\bar{u}_B}{\bar{u}_A} K_{A-B} = K_{A/B}$ носит название коэффициента электродной селективности: при $K_{A/B} \ll 1$ электрод обладает преимущественной A^+-функцией, а при $K_{A/B} \gg 1$ — преимущественной B^+-функцией *. Из уравнения (I. 16а) следует, что электродная селективность по отношению к иону A^+ по сравнению с ионом B^+ будет тем больше, чем более селективно поглощается он мембраной и чем более подвижен внутри нее. Уравнение (I. 16а) было детально проверено для катионообменных смоляных мембранных электродов [24]. Как правило, для таких систем высокая селективность поглощения иона мембранной фазой не обеспечивает соответствующей высокой электродной селективности.

В работах Шульца и Стефановой [25] для объяснения селективных свойств ионитовых мембран привлечены различные возможные механизмы переноса ионов в мембране: сольватационный, вакансионный, направленно диссоциационный. При сольватационном механизме электричество через мембрану переносят

* Коэффициент $K_{A/B}$ является важным параметром, дающим количественную меру селективности электрода. В литературе этот коэффициент часто называют константой электродной избирательности. Однако эта величина имеет различный смысл для разных электродных систем и далеко не всегда является постоянной. Мы будем в дальнейшем называть ее коэффициентом электродной селективности.

свободные ионы. Кинетические характеристики ($\bar{u}_A$ и $\bar{u}_B$) по аналогии с растворами электролитов отражают движение свободных противоионов в среде ионита, которая рассматривается как сольватирующая. В этом случае:

$$K_{A-B} = \exp \frac{(\bar{\mu}^{\circ}_B - \bar{\mu}^{\circ}_A) - (\mu^{\circ}_B - \mu^{\circ}_A)}{RT} \qquad (I.\ 17)$$

Здесь селективность электродной функции, определяемая K_{A-B}, не зависит от природы ионогенной группы, а зависит только от энергии сольватации свободных противоионов средой ионита. Поскольку ионит (смоляной) способен к набуханию в воде, то энергия пересольватации не может быть существенной. В этом заключается отличие от жидких ионитов с жидкой органической фазой, практически не растворяющей воду. В последнем случае различие в энергиях пересольватации для разных ионов может быть значительным.

В работе [26] показано, что подвижности ионов, вычисленные из данных электропроводности и коэффициентов самодиффузии, существенно различаются. Такое несоответствие в кинетических характеристиках противоионов позволило авторам предположить участие связанных противоионов в переносе электричества по вакансионному механизму:

$$\begin{aligned} A^+(R^-)' + (R^-)'' &\rightleftarrows A^+(R^-)'' + (R^-)' \\ B^+(R^-)' + (R^-)'' &\rightleftarrows B^+(R^-)'' + (R^-)' \end{aligned} \qquad (I.\ 18)$$

В работе [27] рассмотрен механизм селективности мембран, в которых противоионы находятся в недиссоциированном состоянии. В этом случае $K_{A/B} = \frac{\bar{u}^v_B}{\bar{u}^v_A} K_{A-B}$ (v — символ вакансионного механизма) и

$$K_{A-B} = \exp \frac{(\bar{\mu}^{\circ}_{BR} - \bar{\mu}^{\circ}_{AR}) - (\mu^{\circ}_B - \mu^{\circ}_A)}{RT} \qquad (I.\ 19)$$

Таким образом, при вакансионном механизме K_{A-B} связана со стандартными химическими потенциалами соединений AR и BR и, следовательно, зави-

сит от энергии связи противоионов с R^- — ионогенными группами ионита.

При направленно диссоциационном механизме [27] из недиссоциированных ионогенных групп ионы переходят в соседний слой не только по вакансиям, но и в междоузлия (с последующим связыванием ионов в этом слое). Такой механизм переноса должен обеспечивать высокую селективность ионообменной мембраны при условии предпочтительного поглощения противоионов данного вида ионитом вследствие их связывания в недиссоциированные соединения ионогенными группами ионита.

Таким образом, для создания высокоселективных электродных систем важно, чтобы ионит или лиганд, введенные в мембрану и избирательно сорбирующие данный ион, обеспечивали такой механизм переноса заряда (вакансионный, крокетный, направленно диссоциационный), при котором в электродном поведении мембраны в полной мере проявились бы селективные свойства мембрано-активных веществ.

До появления новых типов ионоселективных электродов, созданных на основе жидких ионитов и кристаллических мембран, мембранные электроды, кроме стеклянных, не имели большого практического значения из-за их низкой селективности и способности функционировать лишь в узкой области концентраций. В большинстве случаев мембранами низкой селективности интересовались специалисты по коллоидной химии, биохимии, физиологии из-за их особых свойств, объясняющих природные и биологические процессы [28].

Изучение э. д. с. элементов, включающих ионообменные мембраны, началось с исследования концентрационных цепей, в которых мембрана разделяет два раствора одного электролита разных концентраций. В такой системе содержится только один сорт противоионов, и отклонения величины э. д. с. от значения, вычисленного по уравнению Нернста, возникают за счет возможного переноса ионов другого знака (коионов) и растворителя через мембрану.

Теорелл [4] и независимо от него Мейер и Сиверс [4] — авторы теории фиксированных зарядов, — рассматривая мембрану как пористую диафрагму, в

которой эти заряды распределены вдоль стенок пор, вывели уравнение для потенциала мембраны, разделяющей два раствора одно-однозарядного электролита с концентрациями C' и C''. Они приняли условие полной диссоциации и идеальности растворов электролита внутри и вне мембраны, а концентрацию фиксированных ионов в мембране постоянной. Электрический потенциал мембраны авторы рассматривают как сумму двух доннановских потенциалов на границах мембрана — раствор и диффузионного потенциала внутри мембраны. Выражая диффузионный потенциал уравнением Гендерсона, авторы этих работ пришли к следующему выражению для э. д. с. элемента с пористой мембраной:

$$E = \varphi'_{\text{Дон}} - \varphi''_{\text{Дон}} + \varphi_{\text{диф}} =$$

$$= \frac{RT}{F}\left[u \ln \frac{x' + ru}{x'' + ru}\right] + \frac{1}{2} \ln \left[\frac{(x' + r)(x'' - r)}{(x' - r)(x'' + r)}\right] \qquad \text{(I. 20)}$$

Здесь $u = \frac{u_к - u_а}{u_к + u_а}$; $x = \sqrt{4C^2 + r^2}$; r — концентрация фиксированных ионов в мембране; C — концентрации электролита во внешних растворах ($'$) и ($''$); $u_к$ и $u_а$ — подвижности катиона и аниона в мембране.

С позиций теории фиксированных зарядов основными характеристиками мембран являются величина r (называемая авторами константой селективности) и отношение подвижностей катиона и аниона в мембране ($u_к/u_а$). Обе характеристики принимаются постоянными для данной мембраны.

Если $r \ll C'(C'')$, то величиной r в уравнении (I. 20) можно пренебречь, и оно принимает форму уравнения Нернста для диффузионного потенциала:

$$\varphi = \frac{u_к - u_а}{u_к + u_а} \frac{RT}{F} \ln \frac{C''}{C'} \qquad \text{(I. 21)}$$

При условии $r \gg C'(C'')$ получим:

$$\varphi = \frac{RT}{F} \ln \frac{C''}{C'} \qquad \text{(I. 22)}$$

Уравнение (I. 22) соответствует случаю, когда мембрана проницаема только для ионов одного знака и ее можно рассматривать как электрод, обратимый

по отношению к ионам определенного знака заряда (в рассматриваемом случае — к катионам).

Теория фиксированных зарядов явилась основой в понимании сущности мембранных явлений. Она способствовала разработке методов получения мембран с высокой электрохимической активностью, показав, что селективность мембраны относительно ионов одного знака заряда определяется в первую очередь концентрацией ионообменных групп в мембране. Хотя эта теория не может дать ответа на основной вопрос ионометрии о природе селективности мембран к ионам разного типа, но одинакового заряда, мы сочли необходимым кратко изложить ее основы не только ради собственно истории развития теоретических основ мембранных явлений, но и из-за рационального подхода ее к механизму функционирования ионообменных мембран.

141741

БИБЛИОТЕКА
ОМСКОГО
Государственного
университета

Глава II

ЭЛЕКТРОДЫ С ЖИДКОЙ И ПЛЕНОЧНОЙ МЕМБРАНАМИ

II.1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Жидкие мембраны — это растворы в органических растворителях ионообменных веществ (жидкие катиониты или аниониты) или нейтральных хелатов, отделенные от водных растворов нейтральными пористыми перегородками (полимерными, стеклянными или др.). Иногда перегородки отсутствуют, а растворы просто наслаиваются один на другой. Поры нейтральной перегородки заполняют органическим или водным раствором, что обеспечивает электролитический контакт фаз. Такая мембрана обычно остается долгое время достаточно стабильной.

Электрохимию жидких мембран стали изучать достаточно давно [5, *F. Haber*], но жидкостные ионоселективные электроды, имеющие практическое значение, начали исследовать совсем недавно. Обобщил и систематизировал большой экспериментальный материал (свой и других авторов) по жидким и иным электродным ионообменным системам Соллнер [28]. Различного типа жидкие мембраны и явления переноса в них подробно описаны в [29].

В зависимости от типа электродно-активного вещества различают анионные, катионные и нейтральные (хелатные) жидкие мембраны; особенно высока селективность последних, и среди них особое место занимают мембраны на основе валиномицина. Селективность жидких мембран определяется в первую очередь избирательностью комплексообразования или обмена ионов между мембраной и раствором.

В последние годы в разработке ионоселективных электродов на основе жидких мембран получило развитие новое направление — создание и исследование

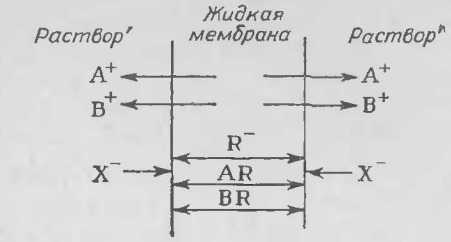


Рис. II. 1. Схема жидкой мембраны: A^+, B^+ — противоионы; X^- — коион, R^- — органофильный анион электродно-активных компонентов. Стрелки показывают, что противононы (катионы) проходят через границу мембрана — раствор; органофильные анноны не способны переходить в водиый раствор, а коионы X^- из водного раствора не проникают в мембрану.

мембран из пластифицированной полимерной пленки (матрицы), содержащей жидкий ионит или нейтральный хелат [17]. Как показано Матеровой с сотр. [30], электроды с такими пленочными мембранами по стабильности потенциала и других характеристик, удобству в эксплуатации, сроку функционирования превосходят жидкостные, сохраняя, как правило, полностью селективность данной электродной композиции. Схема действия такой жидкой мембраны представлена на рис. II. 1.

Отличительная особенность рассматриваемой мембраны по сравнению с твердой состоит в том, что органофильные анионы подвижны в фазе мембраны, тогда как в ионообменных твердых мембранах активные центры закреплены в пространстве силами химической связи. Во многих случаях подвижность активных центров можно не учитывать, вследствие чего основные положения теории селективности электродов с твердыми мембранами могут быть перенесены на жидкие электродные системы.

Пусть в гальваническом элементе в растворах по обе стороны от мембраны содержится два сорта противоионов:

$$\mathrm{Ag}\,\left|\begin{matrix}\mathbf{AgCl},\\ \mathrm{ACl}\ (m'),\ \mathrm{BCl}\ (m')\end{matrix}\right|\begin{matrix}\text{Жидкая}\\ \text{мембрана}\end{matrix}\left|\begin{matrix}\mathbf{AgCl}\\ \mathrm{ACl}\ (m''),\ \mathrm{BCl}\ (m''),\end{matrix}\right|\mathrm{Ag} \qquad \text{(I)}$$

Соединения катионов A+ и B+ с анионами R^- мембраны AR и BR могут диссоциировать (в фазе мембраны) согласно уравнениям:

$$\overline{AR} \rightleftarrows \overline{A}^+ + \overline{R}^-; \quad K_{AR} = [\overline{A}^+][\overline{R}^-]/[\overline{AR}] \qquad \text{(II. 1)}$$

$$\overline{BR} \rightleftarrows \overline{B}^+ + \overline{R}^-; \quad K_{BR} = [\overline{B}^+][\overline{R}^-]/[\overline{BR}] \qquad \text{(II. 2)}$$

Примем, что коэффициенты активности всех частиц в мембране постоянны и не зависят от ее состава, и рассмотрим следующие варианты.

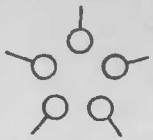
1. Электродно-активные соединения AR и BR диссоциируют полностью. В результате ионообменного процесса возникают градиенты концентраций (активностей) только противоионов ($C_{R^-} = C_{A^+} + C_{B^+} = \text{const}$). Вследствие этого диффузионный потенциал в мембране возникает за счет разности в подвижностях противоионов A^+ и B^+, так как анионы R^- не дают вклада в общий поток заряженных частиц. Поэтому э. д. с. ячейки I как по форме, так и по физическому смыслу параметров электродной селективности описывается уравнением (I. 16)

$$E_I = \vartheta \lg \frac{a''_{ACl} + \frac{\bar{u}_B}{\bar{u}_A} K_{A-B} a''_{BCl}}{a'_{ACl} + \frac{\bar{u}_B}{\bar{u}_A} K_{A-B} a'_{BCl}} \qquad \text{(II. 3)}$$

справедливым для твердой мембраны, в которой механизм переноса носит сольватационный характер, т. е. коэффициент электродной селективности определяется энергией сольватации противоионов органическим растворителем. Если природа растворителей мало сказывается на кинетических характеристиках противоионов в мембране, то изменение электродной селективности зависит только от дифференцирующего действия этих растворителей на положение равновесия в системе жидкий ионит — водный раствор. Таким образом, в случае полной диссоциации электродно-активных компонентов в мембране коэффициент электродной селективности не должен зависеть от природы органофильного аниона, что подтверждается экспериментальными данными [32].

2. Электродно-активные соединения AR и BR диссоциируют слабо (часто встречающийся на практике случай). Обычно это характерно для таких растворителей с низкой диэлектрической проницаемостью ($\varepsilon < 10$), как алифатические и ароматические углеводороды и некоторые их производные. Сильное электростатическое взаимодействие между противоионом и органофильным анионом приводит к образованию

Рис II. 2. Схема полимеризации.



ионных пар AR и BR [равновесие реакций (II. 1) и (II. 2) сильно сдвинуто влево].

Во многих реальных системах в результате диполь-дипольного взаимодействия ионных пар возможна полимеризация:

$$n\,AR \rightleftarrows (AR)_n \text{ и } n\,BR \rightleftarrows (BR)_n \qquad (II.4)$$

Степень полимеризации n в зависимости от природы растворителя и растворенного вещества может меняться в широких пределах — от нескольких единиц до нескольких десятков. В качестве примера можно привести растворы солей алкилфосфорных, карбоновых и сульфокислот, а также четвертичных аммониевых оснований и аминов [32]. В подобных системах, как это отмечено в известной монографии Моррисона и Фрейзера [33, с. 61], «... ион металла входит в состав соли с высокой молекулярной массой; эта соль растворяется в органическом растворителе таким же образом, как мыло в воде, т. е. с образованием коллоидных агрегатов (мицелл), в которых органофильная часть молекул обращена в сторону органического растворителя, в то время как полярная часть экранирована от растворителя в центре мицеллярной структуры» (рис. II. 2).

В таких растворах свободные ионы практически отсутствуют; тем не менее жидкие мембраны обладают электрохимической активностью, проявляя к некоторым ионам высокую электродную селективность. Возникает вопрос: каким образом мицеллоподобные образования способны к активному транспорту электричества через мембрану? Трудно допустить сольватационный механизм, поскольку переносчики заряда локализованы в полярном ядре мицеллы и экранированы от сольватирующей среды растворителя. Внутри полярного ядра диэлектрическая

постоянная существенно выше макроскопической диэлектрической постоянной жидкой мембраны, поэтому в полости ядра возможно существование отдиссоциированных противоионов и вакансий. В данном случае вполне обоснован вакансионный механизм переноса заряда, представленный уравнениями (I. 18), с той разницей, что в элементарном акте переноса участвуют два полимерных образования. Иными словами, может наблюдаться «перескок» противоионов от одной мицеллы к другой, приводящий к возникновению своеобразной электрической эстафетной цепи.

Вследствие этого э. д. с. элемента I может быть формально описана уравнением (I. 16), справедливым для мембран с вакансионным механизмом переноса заряда. Как и для твердых мембран, в этом случае равновесный фактор K_{A-B} связан со стандартными химическими потенциалами электронейтральных частиц AR и BR и зависит от разницы между энергиями связи противоионов с органофильным анионом (катионом) и энергией полимеризации соответствующих ионных пар. Селективность электродов данного типа должна определяться в первую очередь природой активного компонента, т. е. чем больше разница в прочности комплексов в мембранной фазе, тем больше константа электродной селективности. Роль растворителя второстепенна.

Следует отметить, что прямого экспериментального подтверждения вакансионного механизма переноса в жидких мембранах пока нет, однако целый ряд косвенных фактов свидетельствует в его пользу. Во-первых, серьезные трудности испытывает теория электропроводности растворов с низкой диэлектрической проницаемостью, в которой в качестве возможных переносчиков тока принимают свободные ионы. Во-вторых, особенности строения подобных систем, их мицеллярный характер требуют представлений о качественно новых способах переноса заряда.

Теория жидких селективных ионообменных мембран была предложена в работах [34]. Для предельного случая полной диссоциации ионообменника в органической фазе эти авторы выражают мембранный потенциал уравнением, формально не отли-

чающимся от уравнения для мембраны из твердого ионита, например стекла, смолы:

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{RT}{F} \ln \left[a_A + \left(\frac{\bar{u}_B}{\bar{u}_A} \frac{k_B}{k_A} \right) a_B \right] \qquad \text{(II. 5)}$$

Здесь φ — мембранный потенциал на границе раствор — мембрана; a_A и a_B — активности ионов A^+ и B^+ в исследуемом растворе; $\bar{u}_A$ и $\bar{u}_B$ — подвижности отдиссоциированных ионов A^+ и B^+ в мембране, которые при выводе уравнения принимаются постоянными; k_A и k_B — коэффициенты распределения соответствующих ионов между водной и органической фазами:

$$A^+ \rightleftarrows \bar{A}^+ \quad \text{и} \quad B^+ \rightleftarrows \bar{B}^+ \qquad \text{(II. 6)}$$

Отношение $k_B/k_A = K_{A-B}$, т. е. равно константе равновесия реакции

$$B^+ + \bar{A}^+ \rightleftarrows \bar{B}^+ + A^+ \qquad \text{(II. 7)}$$

и

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{RT}{F} \left[a_A + \left(\frac{\bar{u}_B}{\bar{u}_A} K_{A-B} \right) a_B \right] \qquad \text{(II. 8)}$$

Электродная селективность жидких мембран в идеальном случае сильной ассоциации определяется только природой органического растворителя и практически не зависит от природы органофильного аниона. Однако такие идеальные случаи практически отсутствуют, а в той или иной степени протекает ассоциация, или, другими словами, образование ионных пар между противоионом и ионом R^- (заряженной органофильной частицей).

Вывод уравнения для потенциала жидких мембран с неполной диссоциацией дан в работе Сэндблома и др. [34]. Авторы исходят из того, что в жидких мембранах существенную роль играет подвижность органофильных ионов и диффузионный потенциал внутри мембраны определяется различием в подвижностях не только двух противоионов, но и органофильного аниона (R^-). В мембране между границами раздела ее с двумя водными растворами возникают градиенты активности уже трех заряженных частиц. В цитированной работе [34] дан теоретический анализ таких систем с учетом диффузионного

потенциала методами термодинамики необратимых процессов. Авторы, проведя интегрирование потоков диссоциированных и недиссоциированных частиц для нулевого тока, пришли к следующему уравнению для мембранного потенциала:

$$\varphi = \frac{RT}{F}\left\{(1-\tau)\ln\frac{a''_A+\left[\left(\frac{\bar{u}_B+\bar{u}_R}{\bar{u}_A+\bar{u}_R}\right)K_{A-B}\right]a''_B}{a'_A+\left[\left(\frac{\bar{u}_B+\bar{u}_R}{\bar{u}_A+\bar{u}_R}\right)K_{A-B}\right]a'_B}+\right.$$

$$\left.+\tau\ln\frac{a''_A+\left(\frac{\bar{u}_{BR}}{\bar{u}_{AR}}K'_{A-B}\right)a''_B}{a'_A+\left(\frac{\bar{u}_{BR}}{\bar{u}_{AR}}K'_{A-B}\right)a'_B}\right\} \qquad \text{(II. 9)}$$

Здесь τ — некоторый параметр, значение которого определяется уравнением (II. 11); K'_{A-B} — константа ионообменного равновесия:

$$\overline{AR}+B^+ \rightleftarrows \overline{BR}+A^+ \qquad \text{(II. 10)}$$

Проверка уравнения (II. 9) — довольно сложная задача, поскольку возникают серьезные экспериментальные трудности при определении кинетических характеристик частиц независимыми методами.

Электродная селективность реальных систем намного сложнее по сравнению с предельными системами с полной диссоциацией и сильной ассоциацией. В уравнении (II. 9) влияние растворителя описывается первым логарифмическим членом, а мембрано-активных компонентов — вторым. Относительный вклад каждого из двух членов в мембранный потенциал зависит от параметра τ:

$$\tau = \frac{\bar{u}_R(\bar{u}_{BR}K_{BR}-\bar{u}_{AR}K_{AR})}{(\bar{u}_A+\bar{u}_R)\bar{u}_{BR}K_{BR}-(\bar{u}_B+\bar{u}_R)\bar{u}_{AR}K_{AR}} \qquad \text{(II. 11)}$$

Здесь K_{AR} и K_{BR} определяются соотношениями

$$\overline{A}^+ + \overline{R}^- = \overline{AR};\quad \overline{B}^+ + \overline{R}^- = BR$$

Если значения K_{AR} и K_{BR} — константы ассоциации ионных пар AR и BR в мембране — близки и подвижности $\bar{u}_{AR}$ и $\bar{u}_{BR}$ приблизительно одинаковы, то $\tau = 0$. Если, кроме того, $\bar{u}_R \ll \bar{u}_A$ и $\bar{u}_B$, то уравнение (II. 9) превращается формально в уравнение (II. 5)

для потенциала мембран с полной диссоциацией AR и BR. Другой случай упрощения уравнения (II. 9) выполняется, если $K_{AR} \gg K_{BR}$ и $\bar{u}_{AR} \approx \bar{u}_{BR}$. Тогда параметр τ становится равным числу переноса R в мембране:

$$\tau = \frac{\bar{u}_R}{\bar{u}_B + \bar{u}_R} = \bar{t}_R \qquad \text{(II. 12)}$$

$$1 - \tau = \bar{t}_A + \bar{t}_B \qquad \text{(II. 13)}$$

Если концентрация B^+ в мембране очень мала (микроконцентрация), то $\bar{t}_B \approx 0$ и $1 - \tau = \bar{t}_A$.

Третий случай упрощения выполняется при $1 - \tau = 0$ и $\bar{u}_{BR} = \bar{u}_{AR}$. Здесь первый член уравнения (II. 9) равен нулю и

$$\varphi = \frac{RT}{F} \ln \frac{a''_A + K'_{A-B} a''_B}{a'_A + K'_{A-B} a'_B} \qquad \text{(II. 14)}$$

В последнем случае коэффициент селективности определяется только величиной K'_{A-B}.

Попытка Сэндблома с сотр. [34] создать общую теорию функционирования мембранных электродов натолкнулась на очень большие трудности, которые пока не удалось преодолеть. Они нашли решение только общих дифференциальных уравнений в форме уравнения (II. 9), приняв некоторые, не всегда реальные допущения о состоянии системы, в том числе о состоянии электролитов в фазе мембраны.

Рассмотренная теория дает представление о характерных особенностях жидких мембран, но не может для любого случая количественно описать электродные свойства реальных систем, имеющих сложную электрохимическую природу. Помимо ассоциации противоионов с анионами R^- (II. 1) и (II. 2) следует принимать во внимание процессы полимеризации ионных пар (II. 4) и комплексообразование полимеров типа $[(AR)_x \cdot (BR)_y]$ [35]. Необходимо также учитывать возможность переноса зарядов через мембрану по вакансиям. Авторы же рассматривают только сольватационный механизм переноса и не учитывают других процессов, кроме ассоциации.

В реальных условиях чаще всего протекает неполная диссоциация или, соответственно, ассоциация частиц. Поэтому экспериментальная проверка урав-

нения (II.9) для различных систем может быть проведена только полуколичественно. Следует также отметить, что уравнение (II.9) содержит до десятка параметров, экспериментальное определение которых затруднено. Дальнейшее развитие теории жидких мембранных электродов должно привести к возможности предсказывания электродной селективности по небольшому числу легко определяемых параметров мембран.

Необходимо также комплексное изучение равновесных и транспортных свойств ионообменных мембран. Экспериментальных исследований в таком направлении пока недостаточно. В настоящее время для жидких мембран практически отсутствуют данные по электропроводности и диффузии, важные для понимания явлений переноса. Не выяснено полностью значение параметров жидкостной экстракции для электродных свойств. Недостаточно ясна роль природы растворителей в селективной проницаемости жидких мембран.

Для развития теории жидкостных мембранных электродов нужны исследования по кинетике электродных процессов и строению двойного электрического слоя на границе раздела мембрана — водный раствор. В этом отношении представляет интерес исследование связи межфазового натяжения и стандартного межфазного потенциала, проведенное Хейфицем с сотр. в жидких анионообменных системах [36], а также работы школы Фрумкина [37] по исследованию границы раздела двух несмешивающихся жидкостей и по потенциалам адсорбции и распределения в системах вода — органическая жидкая фаза.

II.2. ЭЛЕКТРОДНАЯ СЕЛЕКТИВНОСТЬ ЖИДКИХ МЕМБРАН И МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТОВ ЭЛЕКТРОДНОЙ СЕЛЕКТИВНОСТИ

Равновесный фактор

Как видно из теоретических уравнений для мембранного потенциала жидкостных электродов (см. стр. 23, 24), их избирательные свойства опреде-

ляются равновесными и кинетическими факторами. Первые включают ряд коэффициентов (констант), характеризующих распределение ионов между фазами и различие во взаимодействии противоионов с активными группами или соединениями в жидкой мембране и в водной среде. Вторые могут быть выражены отношением подвижностей ионов в фазе мембраны или их предельных электропроводностей.

Рассмотрим вклад различных параметров в электродную избирательность для случая, когда мембрана жидкостного электрода представляет собой жидкий ионит. Поскольку на границе раздела фаз мембрана — водный раствор протекает процесс обмена ионов

$$\overline{A}^+ + B^+ \rightleftarrows \overline{B}^+ + A^+ \qquad \text{(II. 15)}$$

то состояние равновесия определяется термодинамической константой обмена:

$$K_{A-B} = \frac{\bar{a}_B a_A}{\bar{a}_A a_B} = \frac{\bar{m}_B m_A \bar{\gamma}_B \gamma_A}{\bar{m}_A m_B \bar{\gamma}_A \gamma_B} = \frac{k_B}{k_A} \qquad \text{(II. 16)}$$

где $\bar{m}_A$, $\bar{m}_B$, m_A, m_B — концентрации ионов; $\bar{\gamma}_A$, $\bar{\gamma}_B$ γ_A, γ_B — коэффициенты активности ионов в мембранной и водной фазах.

Из выражения (II. 16) следует, что для расчета константы обмена необходимо оценить коэффициенты активности ионов в обеих фазах.

Теория водных растворов электролитов позволяет с тем или иным приближением оценить отношение γ_A/γ_B. Учет неидеальности органического раствора в общем случае весьма сложен. В жидком ионите возможны процессы ассоциации (образование димеров, тримеров) и неполная диссоциация солей (образование ионных пар). В общем случае ассоциацию нельзя описать простой формой закона действия масс. Однако иногда (например, в растворах солей четвертичных аммониевых оснований или других аминов) константы ассоциации не зависят от концентрации. Такой раствор носит название идеально-ассоциированного. В растворах указанных солей в полярных растворителях вплоть до концентрации $\sim 0{,}01\ M$ соль находится в мономерной форме.

Другим фактором, определяющим состояние ионов в органическом растворе, является частичная диссоциация соли:

$$\overline{RA} \rightleftarrows \overline{R}^- + \overline{A}^+ \quad \text{и} \quad \overline{RB} \rightleftarrows \overline{R}^- + \overline{B}^+ \qquad \text{(II. 17)}$$

Константа диссоциации зависит от природы электролита и растворителя. Если степени диссоциации солей RA и RB очень велики, то ионные концентрации можно приравнять брутто-концентрациям солей в органической фазе. При малой степени диссоциации солей $\overline{RA}$ и $\overline{RB}$ необходимо знать константы диссоциации (II. 1) и (II. 2). Если известна K — константа реакции

$$\overline{AR} + B^+ \rightleftarrows \overline{BR} + A^+ \qquad \text{(II. 18)}$$

можно вычислить K_{A-B}:

$$K_{A-B} = K\frac{k_{BR}}{k_{AR}} \qquad \text{(II. 19)}$$

Если для данного органического раствора $k_{AR} \approx k_{BR}$, то при расчете ионной константы обмена можно пользоваться брутто-концентрациями солей.

Уравнение (II. 19) можно записать в терминах энергии Гиббса

$$\Delta G^\circ_{A-B} = \Delta G^\circ + \Delta G^\circ_{BR} - \Delta G^\circ_{AR}$$

где ΔG°_{A-B} относится к реакции обмена ионов; ΔG° — к реакции (II. 18); ΔG°_{BR} и ΔG°_{AR} — к реакциям диссоциации солей в фазе мембраны.

Процесс ионного обмена можно представить состоящим из следующих стадий:

1) переход иона A^+ из воды в вакуум (дегидратация иона);

2) взаимодействие его с активным ионом мембраны R^- в вакууме с образованием ионной пары A^+R^-;

3) переход ионной пары из вакуума в органическую фазу;

4) стадии 3—1 для второго иона B^+.

Изменения энергии диссоциации молекул RB и RA для второй стадии можно оценить по Борну из электростатического взаимодействия.

Суммарное изменение стандартной гиббсовой энергии процесса обмена ионов между жидким иони-

том и водным раствором можно представить уравнением

$$-RT \ln K_{A-B} = \Delta G^{\circ}_{A-B} = \left[\left(\Delta G^{h}_{B} - \Delta G^{h}_{A}\right) + \left(\Delta G^{s}_{A} - \Delta G^{s}_{B}\right)\right] + \frac{e^2 N}{2\varepsilon}\left(\frac{1}{r_{R+A}} - \frac{1}{r_{R+B}}\right) \quad \text{(II. 20)}$$

где G^s и G^h — свободные энергии сольватации и гидратации; e — заряд электрона; N — число Авогадро; ε — диэлектрическая проницаемость среды; $r_{R+A(R+B)}$ — сумма радиусов ионов R^- и $A^+(B^+)$.

Вклад члена, определяющего электростатическое взаимодействие ионов, несуществен, так как в суммах радиусов r_{R+A} и r_{R+B} главную роль играет радиус органического иона R^-, вследствие чего эти суммы не сильно различаются, а в некоторых случаях почти одинаковы.

Ряд селективности для жидких анионитов, например солей четвертичных аммониевых оснований в различных органических растворителях,

$$ClO_4^- > SCN^- > I^- > NO_3^- \geqslant Br^- > Cl^- > Ac^- > HCO_3^- > OH^-$$

показывает, что расположение ионов коррелирует с энергией гидратации.

Электростатическое взаимодействие, определяющее энергию образования ионных пар между A^-, B^- и R^+, может дать большой вклад в ионообменную избирательность для солей третичных аминов [38, с. 70], поскольку последние содержат протон, способствующий дополнительному взаимодействию с маленькими ионами основного характера.

Влияние растворителя на анионообменную селективность жидких мембран определяется его сольватирующей способностью (энергией сольватации ΔG^s).

В работе [39] сделана попытка обосновать малое влияние растворителя на экстракционную константу равновесия обмена анионов Cl^- и Br^- в системах с растворителями разной природы (с существенно различающимися значениями ε), но не проявляющими специфической сольватации. Авторы этой работы рассчитали термодинамические параметры экстракционного распределения нонов Cl^- и Br^- между

водной фазой и растворами солей триоктиламина в толуоле, хлор- и трихлорбензоле, фенетоле и метилгексилкетоне. Результаты исследования показали, что энтальпии и энергии сольватации этих ионов приблизительно одинаковы и не зависят от природы растворителя. Авторы объясняют это тем, что при сольватации аниона образуется смешанная гидратно-сольватная оболочка. Неспецифическая сольватация может быть оценена по Борну с помощью уравнения:

$$\Delta G^s = \frac{e^2}{\Delta r \varepsilon} \qquad \text{(II. 21)}$$

Способность растворителей к специфической сольватации обусловлена наличием у них электронодонорных или электроноакцепторных свойств. По Льюису акцепторы электронов являются кислотами, а доноры — основаниями, и поэтому сольватация — это взаимодействие льюисовских кислот и оснований разной силы. Введя понятие жестких и мягких кислот и оснований, можно предсказать характер сольватации обменивающихся ионов. По Льюису к жестким основаниям относятся донорные частицы, обладающие высокой электроотрицательностью и низкой поляризуемостью (OH^-, F^-, CO_3^{2-}). Донорные частицы с низкой электроотрицательностью и высокой поляризуемостью относятся к мягким основаниям (I^-, SCN^-, R_3P). К жестким кислотам относятся акцепторные частицы с низкой поляризуемостью (H^+, Li^+, Na^+, BF_3), а к мягким — акцепторные частицы с высокой поляризуемостью (Ag^+, I^-, I_2).

В качестве количественной меры жесткости основания δpK_B принимается логарифм отношения констант равновесия реакции основания с одной из самых мягких кислот CH_3Hg и реакции этого основания с самой жесткой кислотой: $\delta pK_B = pK_H - pK_{CH_3Hg}$. В качестве меры жесткости кислоты выбрана величина $\delta pK_A = pK_{OH} - pK_{Cl}$. Жесткие основные анионы (F^-, OH^-, Ac^-) должны хорошо сольватироваться жесткими протонными растворителями (H_2O, ROH) и плохо — апротонными растворителями (ацетон, нитробензол), которые лучше сольватируют такие анионы, как I^-, Br^-, Pic^- (пикрат), Sal^- (салицилат) и др. Специфическая сольватация играет существенную

роль при экстракции кислот аминами. Например, HCl лучше экстрагируется растворами амина в хлороформе, чем в нитробензоле, а HI — наоборот.

Следует особо остановиться на работе [40], в которой предложен растворитель, обеспечивающий сольватацию сильноосновных ионов. Этим растворителем для солей четвертичных аммониевых оснований является бутилтрифторацетофенон. Найден ряд анионов по их избирательному связыванию этим растворителем ($OH^- > HCO_3^- > Cl^- > H_2PO_4^-$). Авторы [40] на основе системы четвертичное аммониевое основание — бутилтрифторацетофенон предложили селективные электроды для анионов HCO_3^-, CO_3^{2-}.

Специфическая сольватирующая способность бутилтрифторацетофенона обусловлена его кислотными свойствами (наличием у карбонильного кислорода некоторого положительного заряда), способствующими специфическому взаимодействию с сильноосновными анионами. Для анионоселективных мембран наиболее благоприятными растворителями являются вещества, способные к образованию водородных связей. Меж- и внутримолекулярные водородные связи возникают при взаимодействии частиц типа X—H и :Y. Первая частица поставляет протон для образования водородной связи, вторая в качестве донора электронов — неподеленную пару электронов:

$$X—H + :Y \rightleftarrows X—H \cdots Y$$

В качестве протонодонорных обычно выступают окси-, карбокси-, амино- и амидогруппы. Роль водородных связей среди всех других сил особенно велика при взаимодействии небольших анионов и протонодонорных растворителей. По этой причине протонные растворители особенно хорошо сольватируют такие анионы, как F^-, Cl^-, OH^-, и значительно хуже — большие анионы типа I_3^-, I^-, SCN^-, Pic^-. Для последних более благоприятны в качестве сольватирующих растворителей ароматические углеводороды, которые способны вследствие их высокой поляризуемости дисперсионно взаимодействовать с большими, легко поляризующимися анионами (SCN^-, Pic^- и др.).

Изучено [41] влияние природы растворителя на селективные свойства жидких анионообменных мембран на основе комплексных производных фенантролина и тетрагептиламмония. Показано, что по степени селективности для мембран с нитробензолом и хлороформом анионы располагаются в ряд

$$PF_6^- > ClO_4^- > SCN^- > I^- > BF_4^- > NO_3^- > Br^- > Cl^-$$

соответствующий ряду анионов, расположенных по мере возрастания их энергии гидратации.

У мембран с амиловым спиртом ионообменная избирательность по отношению к тем же анионам много ниже и мало зависит от природы аниона. Этот факт можно понять, исходя из близости свойств спирта и воды (гидроксилсодержащие растворители), за счет чего разница между энергиями гидратации и сольватации различных анионов оказывается минимальной. Аналогичные результаты, а именно: малая разница в системах нитрат тетрагептиламмония — амиловый спирт по отношению к ряду анионов по сравнению с такой же системой, но с растворителями бензолом, хлорбензолом, *п*-дихлорбензолом, нитробензолом, получены в работе [42]. Автор предположил, что в селективности мембран с амиловым спиртом определяющую роль играет диффузия ионов, а в нитробензоле и других растворителях вклад кинетического фактора (диффузия ионов) и равновесного (коэффициенты распределения) соизмеримы.

Рассмотрим влияние растворителя в случае катионообменных мембран. В качестве яркого примера влияния растворителя на избирательные свойства катионоселективных мембранных электродов можно привести жидкостные электроды с одним и тем же ионообменным веществом — кальциевой солью диалкилфосфорной кислоты, но разными растворителями — деканолом и диоктилфенилфосфатом. В этом случае замена одного другим существенным образом меняет электродную функцию. В первом случае электрод селективен по отношению к иону Ca^{2+} при относительно большом содержании иона Mg^{2+} и других щелочноземельных ионов. Во втором — электродная функция распространяется на сумму ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} («жесткость») [43, с. 72].

Растворитель может быть также инертным, т. е. не влиять на избирательность экстракционного распределения ионов между фазами.

Жидкая мембрана, образованная растворителем без электродно-активного компонента (фоновая мембрана), часто проявляет в растворах солей некоторую электродную функцию, т. е. реагируют на изменение концентрации электролита в водном растворе. В большинстве случаев угловой коэффициент зависимости $E = f(\lg a)$ для фоновых мембран ниже теоретического, однако есть примеры действия таких мембран как обратимых для определенного иона. Например, мембрана из дифенилового эфира в растворах хлорида калия (10^{-1}—10^{-3} M) не только ведет себя как K^+-электрод, но и проявляет в 40 раз большую избирательность к иону K^+, чем к иону Na^+ [44].

Мембрана из трибутилфосфата в растворах хлорида кальция обладает теоретической Ca^{2+}-функцией, проявляя заметную селективность к иону Ca^{2+} по сравнению с многими ионами, например Na^+, K^+, NH_4^+ [45]. Следует добавить, что жидкие мембраны на основе триалкилфосфатов (трибутил-, тригексил-, триоктилфосфат) в растворах многих солей двухзарядных катионов (Ca^{2+}, Mg^{2+}, Sr^{2+}, Pb^{2+}) проявляют почти теоретическую катионную функцию. Способность этих растворителей проявлять именно катионную функцию связана с характером взаимодействия между $(RO)_3PO$ и солями MA_2. Наличие в структуре триалкилфосфатов фосфиноксидной группы $\equiv PO$, имеющей электронодонорный атом кислорода с неподеленной парой электронов, обусловливает их способность давать координационные связи с катионами (двузарядными) с образованием устойчивых комплексов. По той же причине поливинилхлоридные мембраны, пластифицированные дихлорэтиловым эфиром, обладают селективной проницаемостью для ионов Fe^{3+}. Христиан [46] запатентовал получение мембран, пластифицированных органическими растворителями и проявляющих селективную проницаемость для одних ионов и непроницаемых для других. Поливинилхлоридные мембраны, пластифицированные различными эфирами фталевой кислоты, предло-

жены этим автором в качестве индикаторных электродов для потенциометрического титрования различных электролитов.

Эфиры дикарбоновых кислот (например, дибутилфталат, дибутилсалицилат и др.) сольватируют одно- и двузарядные катионы. Такие растворы в качестве мембран проявляют катионную функцию. Эти растворители применяются для некоторых катионоселективных мембран. Механизм влияния растворителя на селективные свойства мембран можно трактовать с позиций проявления растворителем свойств нейтрального комплексообразователя, т. е. растворитель выступает здесь в качестве мембрано-активного комплексона (МАК) [47, с. 111].

В работе [48] выявлена прямая связь между параметрами жидкостной экстракции и электродной селективностью жидких мембран. Найдено при этом, что в жидких мембранах с раствором тетрагептиламмонийхлорида метиленхлорид, являясь протонным растворителем, способствует экстракции анионов и улучшает электродные характеристики анионоселективных мембран по сравнению с апротонными растворителями.

Баум и Линн [49] исследовали влияние природы растворителя на электродное поведение калийселективных мембран с тетрафенилборатом калия в качестве мембрано-активного компонента. Они изучили три класса растворителей: диалкилфталаты, триалкилфосфаты и нитроароматические растворители (нитрофениловый эфир, гексилнитробензол). Оказалось, что мембраны с растворителями одного и того же класса проявляют по отношению к ионам K^+ и Na^+ практически одинаковую селективность и различную — с растворителями различных классов. Особым образом влияет на свойства мембран трикрезилфосфат, применяя который в качестве растворителя в тетрафенилборатной системе, они получили электроды с большей селективностью к ионам NH_4^+ по сравнению с ионами K^+ ($K_{NH_4/K} = 5 \cdot 10^{-2}$).

Матеровой с сотр. [50, с. 154] изучено электрохимическое поведение жидких и пленочных мембран на основе нейтральных кислородсодержащих фосфорор-

ганических соединений и ортофосфорных кислот в растворах нитрата уранила. Авторы обнаружили, что пленочные мембраны, содержащие только растворитель (трибутилфосфат), вели себя аналогично мембранам, содержащим органофосфорные кислоты в трибутилфосфате и хлорбензоле. Мембрана на основе фосфорорганических соединений, растворенных в трибутилфосфате, содержит как бы два активных вещества, и селективные свойства каждого из них могут сказаться на электродном поведении мембраны.

Большое внимание в литературе уделяется исследованию влияния растворителей на электродное поведение мембран на основе МАК (антибиотиков, полиэфиров, различных синтетических комплексонов) [51]. Природа растворителя оказывает существенное влияние на избирательность подобных систем. Так, установлено, что растворители с высокой диэлектрической проницаемостью способствуют высокой селективности мембраны к двузарядным катионам по сравнению с однозарядными. Роль растворителя для мембран на основе МАК связывают с его способностью сольватировать катион и входить в координационную сферу образовавшегося комплекса.

Учитывая различную способность органических растворителей сольватировать преимущественно катионы или анионы, их можно чисто условно разделить на две группы: растворители, способствующие проявлению катионной или анионной функции.

Такое разделение не может считаться достаточно строгим, так как многие растворители способны в одних случаях преимущественно сольватировать катионы, в других — анионы. Например, спирты чаще всего способствуют анионной функции, но иногда проявляют и катионную [52]. Таким образом, следует отметить принципиальную важность выбора растворителя для жидкой (или пленочной) мембраны электрода. Растворитель может существенно изменить селективные свойства мембраны. Можно сказать, что инертных растворителей не существует. Степень влияния их на свойства мембраны определяется их сольватирующей способностью. Способность к специфической сольватации у растворителя обычно является

определяющим фактором селективности для мембран ионообменного типа при значительной диссоциации ионообменного вещества в органической фазе.

Кинетический фактор

Кроме равновесного фактора в избирательных свойствах ионоселективного жидкостного электрода некоторую роль может играть отношение подвижностей ионов, определяемое кинетическими (диффузионными) процессами в мембране. Из уравнений для мембранного жидкостного электрода (см. стр. 23, 24) следует, что в общем случае для расчетов и проверки теории необходимы данные по относительным подвижностям ионов и частиц, участвующих в транспорте через мембрану. В большинстве случаев достаточно экспериментального определения отношения подвижностей ионов ($\bar{u}_B/\bar{u}_A$), поскольку коэффициент электродной селективности определяется в первом приближении произведением $K_{A-B}(\bar{u}_B/\bar{u}_A)$.

Напомним, что, чем меньше константа обмена $K_{A-B} = \bar{a}_B a_A/\bar{a}_A a_B$, тем более избирательно поглощаются ионы A^+ мембраной из раствора. Поэтому величина $K_{A/B}$ следующим образом характеризует селективность электрода: мембранный электрод будет тем более селективен относительно иона A^+ (по сравнению с ионом B^+), чем меньше $K_{A/B}$, т. е. чем больше подвижность этого иона и чем меньше константа обмена. Электрод более селективен к иону A^+, чем к иону B^+, если $K_{A/B} < 1$.

Рассмотрим вклад кинетического фактора в величину $K_{A/B}$, который связан с переносом в первую очередь заряженных частиц. Однако в жидких средах (в ионоселективных мембранах, содержащих тот или иной растворитель) также весьма существенным оказывается эффект сопряжения потоков заряженных и нейтральных частиц. Эффекты сопряжения потоков рассматриваются в работах Шульца и Стефановой [53, с. 60]. При практическом применении ионоселективных электродов этот эффект должен учитываться в случае изменения неэлектролитного состава исследуемой среды. Если учет равновесного фактора во многих случаях связан с рядом существенных труд-

ностей (например, неидеальностью мембранной фазы), то в отношении кинетического фактора встречается еще больше экспериментальных и теоретических осложнений.

Из довольно многочисленной литературы по транспортным свойствам ионоселективных жидких мембран нельзя сделать однозначного заключения о количественном вкладе кинетического фактора в величину коэффициента электродной селективности и даже качественно оценить степень влияния этого фактора на селективность мембраны.

Рассмотрим последовательность развития представлений о явлениях, происходящих внутри ионоселективной мембраны. Как уже отмечалось, первая попытка количественного учета подвижности ионов для электрохимических систем с мембраной принадлежит Михаэлису [4]. Уравнение, предложенное им для мембранного потенциала, выраженного через отношение подвижностей катионов (при условии, что подвижность общего для растворов двух электролитов аниона равна нулю), теоретически недостаточно обосновано.

Однако Михаэлис впервые обратил внимание на зависимость мембранного потенциала от различия в подвижностях ионов в пористой мембране. Шульц еще в 1953 г. [9] упоминал о необходимости учета подвижностей в выражении константы селективности стеклянного электрода. В более четкой форме этот вопрос рассмотрен [23] для любой ионопроводящей мембраны с учетом явлений, происходящих на границе равновесных фаз и внутри мембраны. Используя уравнение Скэтчарда для частного случая проницаемости мембраны только для катионов ($t_A + t_B = 1$) и переноса электричества только свободными ионами, авторы [23] проинтегрировали уравнение Скэтчарда в предположении, что коэффициенты активности ионов и их подвижности постоянны по всей мембране [см. уравнение (I. 16)]. Полученное уравнение подробно исследовано экспериментально для мембран из ионообменных смол с учетом кинетического фактора, т. е. $\bar{u}_B/\bar{u}_A$.

Работ такого плана в литературе достаточно много, что позволяет проследить влияние кинетического

фактора для мембран из твердых ионитов. Гельферих и Окер [54] исследовали ионообменное равновесие и коэффициенты самодиффузии противоионов в сульфокатионитовой мембране в растворах HCl — NaCl, NaCl — KCl, NaCl — $CaCl_2$. Ими получено хорошее совпадение вычисленных и экспериментальных значений э. д. с. Вилли и Канаан [55] вывели выражение для биионного потенциала (БИП)*, определяемое константой обмена и электропроводностью мембраны. Для многих пар ионов они сопоставили отношения электропроводностей, определенные непосредственно и рассчитанные по БИП, и констант обмена и получили удовлетворительное совпадение этих величин.

Измерения БИП для различных типов катионообменных мембран в системах $Ag^+ — H^+$, $Na^+ — Ag^+$, $Na^+ — H^+$, $Na^+ — K^+$ и одновременное определение переноса этих пар ионов через мембрану под действием электрического поля позволило авторам [56] заключить, что в системах, содержащих H^+, Na^+ и Ag^+, в большей степени происходит перенос того иона, который избирательно поглощается ($t_{Ag} > t_{Na}$ и $t_H > t_{Na}$).

Систематическое изучение ионообменных и электрохимических свойств мембран из ионообменных смол выполнено сотрудниками ЛГУ. В работах [57] проведено параллельное исследование ионообменных и электрохимических свойств сульфокатионитовых мембран для систем, содержащих два сорта противоионов: $H^+ — Na^+$, $H^+ — K^+$, $NH_4^+ — K^+$, $H^+ — Ba^{2+}$. Отношение подвижностей противоионов определяли методом электропроводности. Показано, что в отсутствие избирательного поглощения, относительные подвижности в мембране имеют тот же порядок значений, что и в свободном водном растворе. Для систем с четко выраженной избирательностью ($H^+ — Ba^{2+}$) на кинетических свойствах поглощенных ионов проявляется влияние среды, и относительные подвижно-

---

* Под биионным потенциалом понимается разность электрических потенциалов между двумя растворами, разделенными мембраной, один из которых содержит противоион A^+, другой — B^+ (или противоионы X^- и Y^- для анионитовой мембраны).

сти в таких системах существенно отличаются от соответствующих величин для свободных растворов.

В работах [58] исследованы электрический перенос ионов щелочноземельных металлов (Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+}) и их равновесное распределение для сульфокатионитовых мембран. Числа переноса определяли для двух противоионов модифицированным методом Гитторфа. На основании данных по числам переноса и составу ионитовой фазы рассчитывали отношения подвижностей $\bar{u}_{Mg}/\bar{u}_{Ca}$ и $\bar{u}_{Mg}/\bar{u}_{Ba}$. Показано, что подвижности ионов в фазе ионита различаются незначительно и электродная селективность является следствием равновесного фактора (K_{Ca-M} или K_{Ba-M}). В работе [59] параллельно изучены равновесное распределение и электропроводность анионитовых смоляных мембран (с полистиролом) с различной структурой ионогенной группы в контакте с растворами HCl, NaCl, NaOH. Установлено, что эквивалентная электропроводность мембран из анионитов существенно зависит от их структуры (природы радикала при атоме азота ионогенной группы). Оценка подвижностей противоионов в мембране показала, что эти величины на 2—3 порядка ниже подвижностей в водном растворе. Обнаружена относительно высокая подвижность ионов OH^- по сравнению с ионами Cl^-.

Результаты многочисленных исследований роли кинетического фактора в селективных свойствах твердых ионообменных мембран не дают оснований считать, что этот фактор, за исключением ионов, резко различающихся по механизму переноса (например, H^+, OH^-, Ag^+), играет существенную роль в электродной селективности ионообменных твердых мембран (смоляных, стеклянных и др.).

Немало исследований, посвященных выявлению вклада кинетического фактора в электродную селективность, проведено и на жидких ионообменных мембранах. Эйзенман и Сэндблом [60] экспериментально определяли подвижности для проверки разработанной ими теории селективности жидких мембран. В качестве объекта исследования была выбрана система, содержащая типичный жидкий ионообменник на основе ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты в

амиловом спирте. Измерены ионные предельные электропроводности в этой системе для ионов H^+ и Na^+. Несмотря на то, что ионные подвижности различаются, преимущественный вклад в коэффициент электродной селективности вносит равновесный фактор (K_{H-Na}).

Сэндблом [60] измерял электрическое сопротивление и э. д. с. в системе с тонкой жидкой мембраной [раствор ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты в амиловом спирте], разделяющей водные растворы HCl и NaCl. Им получено удовлетворительное согласие экспериментальных результатов с теорией, но при этом не найдено заметного различия в значениях подвижности двух ионов и ионных пар, которые входят в уравнения для потенциалов жидких ионообменных мембран с ассоциацией.

Проверка теории жидкостных анионообменных электродов выполнена в работах [42, 61]. В системе солей тетрагексиламмония в амиловом спирте для противоионов Cl^- и NO_3^- определяли БИП. Для оценки отношения подвижностей измеряли электропроводность в мембранной фазе (в органическом растворе солей тетрагексиламмония). Авторы пришли к заключению, что вклад кинетического фактора в электродную селективность зависит от типа жидкой мембраны, в частности от природы растворителя. Они нашли, что кинетический фактор может определять величину $K_{A/B}$ для мембраны с амиловым спиртом. Однако выводы авторов неубедительны из-за ненадежности измерения электропроводностей в очень разбавленных органических растворах.

В работах [61, 62] исследована электропроводность жидких анионитовых мембран (нитрат и хлорид тетрагексиламмония в бензоле). Найденное отношение подвижностей $\bar{u}_{NO_3}/\bar{u}_{Cl}$ изменяется в зависимости от концентрации ионообменника от 1,1 до 0,21.

Японские исследователи [63] определяли предельные электропроводности для растворов различных солей (ClO_4^-, SCN^-, Br^-) некоторых жидких анионообменников. Их результаты показывают, что подвижности разных анионов в мембране для одного и того же растворителя (дихлорметана) близки.

Транспортным свойствам мембран на основе МАК также уделено достаточно внимания в литературе. Это особенно относится к мембранам на основе антибиотиков (валиномицина, нактина и др.). Уже Эйзенман с сотр. [43, гл. 1], изучая факторы, определяющие селективность мембран с МАК, пришли к выводу о существовании простых зависимостей между селективностью и равновесными параметрами. В этом случае селективность в основном зависит от специфического взаимодействия катионов с молекулами МАК и характеризуется уравнением

$$K_{A/B} \approx \frac{K_{BS}}{K_{AS}} \qquad \text{(II. 22)}$$

где K_{BS} и K_{AS} — константы стабильности заряженных комплексов BS^+ и AS^+ в водной фазе (S — символ молекулы комплексона).

Теория транспортных свойств мембран на основе МАК предложена в работе [64], в которой приведена простая модель для описания транспорта одно- и двузарядных ионов через мембрану. Найдена корреляция между теоретически оцененной селективностью ионного транспорта и селективностью, наблюдаемой в потенциометрическом эксперименте. Модель оказалась приемлемой для описания электрохимических свойств катионопроницаемых мембран.

Исследованием транспорта биологических мембран и их моделей весьма широко занимаются биологи (биофизики). Переносу ионов и молекул в бимолекулярных фосфолипидных мембранах (БФМ) посвящено огромное число работ, которые обобщены в монографии Льва [65], а теоретические представления о механизме индуцированного транспорта через такие мембраны даны в оригинальной монографии Маркина и Чизмаджева [66]. В нашу задачу не входит изложение теории переноса веществ в БФМ, но использование представлений и большого экспериментального материала по селективным свойствам БФМ чрезвычайно полезно для развития теории ионоселективных электродов. Можно отметить хотя бы тот факт, что валиномицин, как одно из самых важных веществ в ионометрии, был применен для

модификации биологических мембран. При этом была обнаружена его способность к высокой избирательности по отношению к транспорту ионов K^+.

В заключение отметим еще одно направление исследований, связанных с транспортными свойствами мембран для ионоселективных электродов, а именно, изучение электрохимических свойств жидких ионитов и экстракционных систем. Из многочисленных работ упомянем только выполненные Хейфецем с сотр. по электрохимии экстракции [67]. Ими измерена электропроводность в органической фазе при экстракции цветных металлов растворами карбоновых кислот (C_7—C_9) в толуоле и при экстракции анионов растворами солей тетраоктиламмония в толуоле, четыреххлористом углероде. Однако связь между электропроводностью и экстракционными свойствами системы обнаружена только в первом случае.

Определенные сведения о кинетическом факторе электродной селективности жидких ионообменных мембран можно получить из работ Пурина, Голубева и др. [68]. Они исследовали зависимость электропроводности мембран от состава водной фазы, измерили БИП мембран, изучали электродиализ в симметричных электролитных системах, содержащих различные катионы и анионы, а также мембраны, полученные на основе 0,001—0,1 *М* бензольных растворов хлоридов триоктиламина и метилтриоктиламмония и натриевой соли динонилнафталинсульфокислоты. Авторы этой работы оценили подвижности ионов в органической фазе и пришли к выводу о различиях кинетических параметров и механизма переноса для исследованных разных систем.

В работе [71, с. 3] приведены результаты исследования транспортных свойств жидких мембран на основе медной соли ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты в бензоле. Методом БИП определены $K_{Cu/M}$ ($M = Cd^{2+}$, Co^{2+}, Ni^{2+}, UO_2^{2+}, Ca^{2+}). Cu^{2+}-Электрод оказался высокоизбирательным. Показано, что перенос заряда в мембране зависит от концентрации CuR_2 в органической фазе, что объясняется изменением степени полимеризации соли при изменении ее концентрации (10^{-3}—10^{-1} *М*).

Таким образом, изучение переноса в жидких мембранах может пролить (в отдельных случаях) свет на характер влияния кинетического параметра на их электродную селективность. Однако методы исследования у различных исследователей неоднотипны и полученные результаты противоречивы. Это не позволяет сделать определенных заключений и тем более количественных выводов о роли кинетического фактора. В первом приближении можно считать, что для жидких мембран с неассоциированными солями кинетический фактор вносит второстепенный вклад в электродную селективность. То же самое относится к системам с МАК, в которых образуются прочные комплексы ионов. Вклад подвижностей в значение коэффициента электродной селективности может быть заметным для мембран с неполной ассоциацией или полимеризацией.

Методы определения коэффициентов электродной селективности

Методы определения коэффициента электродной селективности по данным э. д. с. элемента со стеклянным водородным электродом были предложены еще в 1937 г. Никольским и Толмачевой [69] и использованы с небольшими изменениями рядом авторов в применении к ионоселективным электродам [70, 71]. В основе различных методов определения коэффициентов электродной селективности лежит уравнение (I. 16а) для мембранного потенциала ионоселективного электрода, находящегося в смешанном растворе, которое запишем для двух однозарядных катионов

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \vartheta \lg (a_A + K_{A/B} a_B)$$

где A — основной, а B — посторонний влияющий ион.

Величина $K_{A/B}$ показывает степень влияния постороннего иона B^+ на потенциал электрода, определяемого основным ионом A^+.

Все предложенные методы определения коэффициента электродной селективности являются приближенными, что связано с применением полуэмпириче-

ских уравнений для мембранного потенциала и с использованием при расчетах условных активностей отдельных ионов или просто концентраций. Для систем, содержащих ионы различных зарядов, коэффициенты селективности обычно определяют по уравнениям вида

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{\vartheta}{z_A} \lg \left(a_A + \sum_{j=1}^{s} K_{A/Y_j} a_{Y_j}^{z_A/z_{Y_j}} \right) \qquad \text{(II. 23)}$$

не имеющим достаточно теоретического обоснования.

Здесь ϑ — температурный фактор $[2{,}3(RT/F)]$; z_A и z_Y — заряды основного и постороннего ионов; s — число посторонних ионов, влияющих на потенциал электрода.

Приближенность определяемых экспериментально величин $K_{A/Y}$ ($K_{A/B}$) проявляется в том, что они часто зависят от состава раствора, концентрации обменника в мембране и от метода определения [71]. Для простоты при описании методов определения коэффициентов селективности рассмотрим два иона одинакового заряда A^+ и B^+. Коэффициент $K_{A/B}$ может быть рассчитан на основании измерения э. д. с. элемента с мембраной в растворах, содержащих либо один электролит (чистые растворы), либо смесь электролитов (смешанные растворы). В соответствии с этим имеется две группы методов:

первая — определение коэффициента селективности на основе чистых растворов, один из которых содержит ионы A^+, а другой — ионы B^+;

вторая — определение с помощью смешанных растворов.

Первая группа методов. *Метод 1а.*

В данном случае применяют гальванический элемент типа

Ag	**AgCl**, ACl(m)	Мембрана	Исследуемый раствор AX, BX	Сравнительный электрод

Мембранный электрод

, Э. д. с. этого элемента согласно (I. 16а) подчиняется уравнению (II. 24)

$$E = E^\circ + \vartheta \lg (a_A + K_{A/B} a_B) \qquad \text{(II.24)}$$

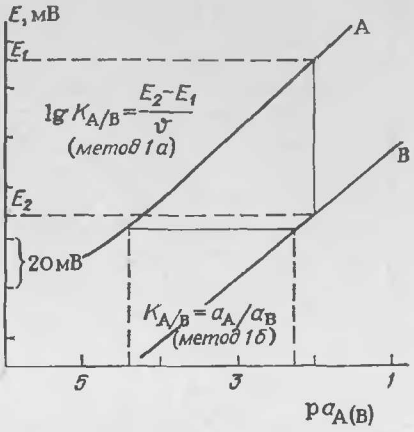


Рис. II. 3. Графическая иллюстрация определения коэффициента селективности методами 1а и 1б: кривая А — зависимость E от pa_A (А — основной ион); кривая В — зависимость E от pa_B (В — влияющий ион).

которое для случаев содержания в исследуемом растворе только АХ ($a_B = 0$) принимает вид:

$$E = E_1 = E^\circ + \vartheta \lg a_A \qquad \text{(II. 25)}$$

Эта зависимость представлена графически на рис. II. 3 (прямая А). Если раствор содержит только ВХ($a_A = 0$), то

$$E = E_2 = E^\circ + \vartheta \lg K_{A/B} + \vartheta \lg a_B \qquad \text{(II. 25а)}$$

(рис. II. 3, прямая В).

Вычитая (II. 25) из (II. 25а), получим:

$$E_2 - E_1 = \vartheta (\lg K_{A/B} + \lg a_B - \lg a_A) = \vartheta \lg \frac{K_{A/B} a_B}{a_A} \qquad \text{(II. 26)}$$

Если $a_A = a_B$, то:

$$\lg K_{A/B} = \frac{E_2 - E_1}{\vartheta} \qquad \text{(II. 27)}$$

Вычисление $K_{A/B}$ по уравнению (II. 27) требует определения э. д. с. соответствующего элемента или потенциалов мембранного электрода в чистых растворах основного и постороннего иона. Этот метод обычно называют методом биионных потенциалов (БИП).

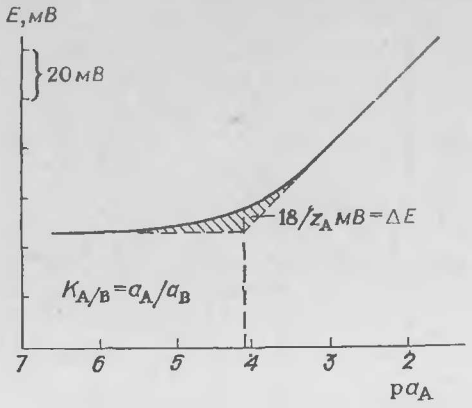


Рис. II. 4. Графическая иллюстрация определения коэффициента селективности при закрепленной концентрации влияющего иона: $\Delta E = (59,16/z)\lg 2 = 18/z$.

Метод 1б. Если $E_1 = E_2$, то из уравнения (II. 26) получим:

$$\lg a_A = \lg (K_{A/B} a_B) \qquad \text{(II. 28)}$$

и

$$K_{A/B} = a_A/a_B \qquad \text{(II. 29)}$$

Иными словами, коэффициент селективности равен отношению активностей ионов в чистых растворах, в которых электрод имеет одинаковый потенциал (э. д. с.). Если же ионы имеют различные значения зарядов, например, посторонний ион двузаряден, то

$$a_A = K_{A/B} (a_B)^{1/2} \qquad \text{(II. 30)}$$

Вторая группа методов. *Метод 2а.*

Этот метод наиболее надежен при оценке электродной селективности при не очень различающейся избирательности ионов. Метод основан на измерении потенциалов (э. д. с.) в смешанных растворах с постоянным содержанием постороннего иона B^+ (фоном) и переменной концентрацией основного иона A^+. По мере того как активность основного иона падает, нарастает влияние постороннего иона и кривая зависимости $E = f(\lg a_A)$ (рис. II. 4) становится горизонтальной, т. е. E остается постоянной при дальнейшем изменении a_A. Это означает, что электрод приобрел

функцию постороннего иона (B^+) и потерял функцию основного иона (A^+). Если прямую, соответствующую A^+-функции электрода, продолжить до пересечения с горизонтальной прямой, то точке пересечения будет отвечать условие $E_1 = E_2$. Коэффициент селективности вычисляется по формуле $K_{A/B} = a_A/a_B$. В некоторых случаях требуемую величину a_A можно находить по точке на экспериментальной кривой, в которой разность (ΔE) между экспериментальной кривой и нернстовской прямой равна (по вертикали) $18/z_A$ (мВ). Активность ионов A^+ в этой точке (a_X) равна искомому значению, входящему в уравнение (II. 29).

Метод 2б. В этом методе также используют данные для смешанных растворов. Из уравнений (II. 25) и (I. 24) получаем уравнение:

$$\Delta E = E - E_1 = \Phi \lg \frac{a_A + K_{A/B} a_B}{a_A} \qquad \text{(II. 31)}$$

Откуда

$$K_{A/B} = (10^{\Delta E/\Phi} - 1) \frac{a_A}{a_B} \qquad \text{(II. 32)}$$

Значение E_1 рассчитывают для значения a_A, соответствующего экспериментальному значению E в смешанном растворе. Можно для расчета $K_{A/B}$ использовать уравнение (II. 32), но более надежные данные получают графическим способом. Графический метод включает серию измерений. Первоначально измеряют E в заданном растворе, содержащем ион A^+ с активностью a_A. Затем частями добавляют известный объем раствора, содержащего ионы B^+, и измеряют E в смешанных растворах.

В результате получают серию значений E в смешанных растворах, каждая из которых отвечает определенной активности ионов A^+ и B^+. Откладывая в соответствии с уравнением (II. 32) по оси ординат произведение $(10^{\Delta E/\Phi} - 1)a_A$, а по оси абсцисс a_B, находим $K_{A/B}$, равную тангенсу угла наклона прямой. Этот способ удобен при невысокой селективности электрода. Если $K_{A/B}$ соответствует высокой селективности электрода по отношению к иону A^+, то потенциал электрода не будет чувствителен к небольшим изменениям активности иона B^+. В этом случае

в растворе поддерживают высокий фон постороннего иона, и в этот раствор постепенно добавляют основной ион.

Различия в коэффициентах селективности, определяемых различными методами, могут быть значительными (до порядка величины), особенно при сравнении результатов первой и второй группы методов. Большинство исследователей предпочитает методы на основе смешанных растворов.

II.3. ЭЛЕКТРОДЫ НА ОСНОВЕ ЖИДКИХ КАТИОНИТОВ

Электродно-активными веществами, определяющими катионную функцию мембранных жидкостных электродов, являются органические достаточно высокомолекулярные кислоты и их соли с карбоксильной, сульфо-, фосфорно- и тиофосфорнокислыми группами. Довольно подробно изучены электроды на основе динонилнафталинсульфокислоты, монодиоктилфенилфосфорной, дидецилфосфорной, ди(2-этилгексил)фосфорной, тиофосфорных, монокарбоновых и тиокарбоновых кислот.

Системы с динонилнафталинсульфокислотой чувствительны ко многим катионам (Ca^{2+}, Ni^{2+}, Cr^{2+}, La^{3+}, Th^{4+}), но нернстовская зависимость потенциала от концентрации получена только для высокозарядных катионов (трех- и выше) [72]. Так, для двузарядных катионов угловой коэффициент α* составляет при 20°С 16—18 мВ (вместо теоретических 29). Интервал линейной зависимости э. д. с. элемента с мембраной от $-\lg a_{M^{z+}}$ существенно шире для трехзарядных катионов ($0{,}2—10^{-4}$ M) по сравнению с двузарядными Ca^{2+} ($10^{0} — 2\cdot10^{-2}$ M).

Следует отметить низкую катионную селективность электродов, мембрана которых содержит органические сульфокислоты. Гораздо большую селективность проявляют жидкие катионообменные мембраны, полученные на основе солей фосфорных и тиофосфорных органических кислот в органических растворителях [71]. Когда какой-либо катион связан

* Экспериментальное значение углового коэффициента $\partial E/\partial \lg a$ в дальнейшем будем обозначать буквой α.

с активными группами ионита в мембране не только электростатическими силами, но и координационными, водородными и др., можно ожидать высокой селективности жидкостного электрода по отношению к данному иону. Например, успешно применяют для катионоселективных жидких мембран дитизонаты — вещества, способные давать хелаты с металлическими катионами в растворах в четыреххлористом углероде, бензоле, хлороформе и других растворителях [73]. Жидкостные электроды на основе дитизонатов проявляют нернстовскую зависимость потенциалов и высокую селективность по отношению к ионам Cu^{2+}, Pb^{2+}, Zn^{2+}, Hg^{2+}, Ag^{+}. Рассмотрим наиболее интересные примеры жидких мембранных ионообменных электродов с функциями одно- и двузарядных катионов.

Кальций-селективный электрод

Наиболее широко исследованы Ca^{2+}-электроды на основе кальциевых солей диэфиров фосфорной кислоты [43, гл. 2]. В электроде фирмы Orion использован раствор соли дидецилфосфорной кислоты в диоктилфенилфосфонате. Этот электрод функционирует в концентрационном интервале $10^{-1} - 10^{-5}\,M$ Ca^{2+} при pH=6—11 и обладает следующими коэффициентами электродной селективности*: $K_{Ca/Mg} = 1 \cdot 10^{-2}$; $K_{Ca/NH_4} = 6 \cdot 10^{-3}$; $K_{Ca/Na} = 1{,}6 \cdot 10^{-3}$ [43, с. 76; 74]. Практически не влияют на Ca^{2+}-функцию: холин, триэтаноламин, три(гидроксиметил)аминометан, но заметно влияет ион циклогексиламмония [78]. Скорость установления потенциала Ca^{2+}-электрода этого типа изучали путем измерения времени достижения равновесного значения потенциала с точностью ~ 2 мВ после быстрого изменения активности ионов Ca^{2+} в растворе. Это время для чистых растворов составляет ~ 2 с. Ca^{2+}-электрод действует также в присутствии ПАВ [79], анионов гуминовой кислоты, салицилата, фталата, резорцинового спирта, фенола, органических оснований и мочевины.

---

* Условие $K_{Ca/Mg} < 1$ означает преимущественную селективность к основному нону (Ca^{2+}).

С жидкостным Ca^{2+}-электродом определяли коэффициент активности в нейтральных [43, гл. 5; 80] и щелочных растворах. В качестве растворителей для органической фазы применяют также спирты (C_5—C_{10}), изомеры октанола, триалкилфосфаты [81], фталаты и фосфонаты. Наилучшие результаты дает диоктилфенилфосфонат. Электродную композицию с поливинилхлоридной матрицей можно наносить на платиновую проволоку [75]; по свойствам получаемые таким образом электроды аналогичны жидкостному или пленочному. Ружичка с сотр. [76] предложили Ca^{2+}-электрод на графитовой основе *.

В работах [50, с. 144; 77] рассматриваются результаты исследования жидких и пленочных Ca^{2+}-электродов на основе солей Ca^{2+}, Mg^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+} и ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты в хлорбензоле и дибутилфталате. Калибровка в чистых растворах $CaCl_2$ таких электродов обнаружила строгое выполнение теоретической Ca^{2+}-функции. Поведение электрода в смешанных растворах характеризуется высокой избирательностью к иону Ca^{2+} в присутствии значительных избытков ионов щелочных металлов. Из литературы [82] известно, что коэффициенты распределения щелочноземельных катионов при экстракции растворами ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты много выше, чем для катионов щелочных металлов. Это указывает на связь между экстракционной и электродной селективностью системы.

Заслуживает внимания применение для селективного Ca^{2+}-электрода мембраны с поливинилхлоридной матрицей, содержащей теноилтрифторацетон (R_1H) (ионообменник — лиганд) и трибутилфосфат (R_2) или тригексилфосфат (растворитель) [17, *Е. Матерова*; 80]. Обмен можно описать реакцией:

$$Ca^{2+}_{\text{водн}} + 2R_1H_{\text{орг}} + R_2 \rightleftarrows [Ca(R_1)_2(R_2)_2]_{\text{орг}} + 2H^+_{\text{водн}} \quad \text{(II. 33)}$$

Матеровой с сотр. [17] подробно изучены свойства подобного электрода с массовым соотношением: поливинилхлорид : трибутилфосфат : теноилтрифторацетон = 1 : 3 : 1. В присутствии ионов Na^+,

* Такого типа электроды известны под названием селектродов.

NH_4^+ или Mg^{2+} Ca^{2+}-функция электрода сохраняется вплоть до 200-кратного избытка ионов Na^+ и NH_4^+ и 20-кратного избытка ионов Mg^{2+}. Этот электрод не уступает по селективности электродам на основе диэфиров, а по другим характеристикам (воспроизводимость, срок жизни) превосходит их.

Область применения жидкостных (пленочных) Ca^{2+}-электродов весьма обширна (см. *Приложение I*); в частности, их используют для *:

определения констант стабильности Ca-полифосфатов [83], комплексов Ca с АТФ [84]; Mg-карбоната [85, с. 194], комплексов Mg с АТФ [85, с. 604];

определения растворимости $CaSO_4$ [86] и $CaCO_3$ [87];

определения коэффициентов активности иона Ca^{2+} [80, 88, 89];

изучения равновесия между ионами Ca^{2+} и нитрилуксусной кислоты и ЭДТА [76, 90];

исследования ассоциации $MgSO_4$ и $CaSO_4$ в морской воде [91];

комплексонометрического титрования [92];

потенциометрического определения иона Ca^{2+} [43, гл. 11; 93];

определения кальция в воде для водоподготовки [86, 94];

изучения адсорбции ионов Ca^{2+} двуокисью марганца [89];

определения жесткости воды [86, 94, 95].

Электрод, селективный по отношению к сумме катионов кальция и магния

В 1966 г. американским исследователем Россом [14; 43, гл. 2] были получены жидкостные электроды с одинаковой селективностью к ионам Ca^{2+} и Mg^{2+}, так называемые электроды «на жесткость». В качестве жидких ионообменников применяли те же фосфорорганические кислоты, что и для Ca^{2+}-электрода, но в другом растворителе — дециловом спирте. В работе [77, с. 1221] на основе ди(2-этилгексил)фосфор-

* О применении Ca^{2+}-электрода в агрохимии и почвоведении см. гл. VI.

ной кислоты в смешанном растворителе (дециловый спирт + дидецилфталат) получен поливинилхлоридный пленочный электрод для определения жесткости.

Срок жизни этих электродов составляет 20—25 дней; они обнаруживают нернстовскую зависимость потенциала от суммарной концентрации ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в интервале 10^{-1}—10^{-4} *М*. В настоящее время на основе работы Росса [14] ряд зарубежных фирм выпускает электроды на жесткость. Ниже приведены селективные свойства электродов фирмы Orion на жесткость:

Влияющий ион М	$K_{\Sigma/M}$	Влияющий ион М	$K_{\Sigma/M}$
Zn^{2+}	3,5	Li^+	$1{,}24 \cdot 10^{-1}$
Fe^{2+}	3,5	K^+	$1{,}8 \cdot 10^{-2}$
Cu^{2+}	3,1	Na	10^{-2}
Ni^{2+}	1,35	$(C_2H_5)_4N^+$	$1{,}56 \cdot 10^{-1}$
Ba^{2+}	$9{,}4 \cdot 10^{-1}$	$(CH_3)_4N^+$	$1{,}6 \cdot 10^{-2}$
Sr^{2+}	$5{,}4 \cdot 10^{-1}$		

Практическое значение электрода, проявляющего одинаковую селективность к ионам Ca^{2+} и Mg^{2+}, особенно велико из-за отсутствия селективного электрода на ионы Mg^{2+}. Электрод на жесткость в комплекте с кальциевым электродом является полезным инструментом для потенциометрического определения магния.

Вышеприведенные данные показывают, что электроды на жесткость достаточно селективны, чтобы обеспечить определение жесткости в присутствии значительных избытков ионов натрия и калия. Эти электроды, в частности, применяют при анализе природных вод [96] и изучении процессов образования накипи [86].

Цинк-, медь-, свинец-, кадмий-, сурьма- и таллий-селективные электроды

Для жидкостных мембранных электродов, селективных к ионам Zn^{2+}, предложена соль аниона $[Zn(SCN)_4]^{2-}$ с катионом бриллиантового зеленого, растворенная в *о*-дихлорбензоле [97]. Содержание иона Zn^{2+} с помощью этого электрода определяют в растворах цинка, содержащих 20-кратный избыток

тиоцианата; таким образом, электрод реагирует на анион $[Zn(SCN)_4]^{2-}$. Электрод этого типа с гетерогенной мембраной можно получить на силиконовом каучуке.

Жидкостный Cu^{2+}-электрод получен на основе соли органосульфокарбоновой кислоты ($RSCH_2COOH$) [43, гл. 2]. Коэффициенты селективности для некоторых пар ионов имеют значения: $K_{Cu/Zn,\ Ni} = 10^{-2}$; $K_{Cu/Ba,\ Sr,\ Mg} \approx 10^{-3}$; $K_{Cu/Na,\ K} = 5 \cdot 10^{-4}$. Электрод неприменим в кислых растворах и в присутствии ионов Fe^{2+}. На потенциал медного электрода заметно влияют анионы ClO_4^-, $C_2O_4^{2-}$, Cl^-, Br^-. Жидкостный мембранный ионообменный электрод по своим характеристикам уступает твердому поликристаллическому (см. гл. III), но в ряде случаев его успешно применяли, например при изучении комплексообразования Cu(II) с глицином, глутаминовой кислотой, ацетатом, триоктилметиламинометаном [98].

На основе того же обменника $RSCH_2COOH$ фирма Orion создала жидкостный электрод, селективный к иону Pb^{2+}, на функцию которого влияют ионы Cu^{2+}. Коэффициенты электродной селективности имеют значения: $K_{Pb/Cu} = 2{,}6$; $K_{Pb/Fe} = 10^{-1}$; $K_{Pb/Zn(Ca,\ Mg)} = 10^{-2}$. Лал и Кристиан [99] обнаружили некоторую избирательность рассматриваемого электрода к однозарядным катионам (Na^+, K^+, Ag^+, Tl^+, H^+), почему и использовали его при титровании ионов щелочных металлов, таллия, аммония раствором соли тетрафенилбората натрия. Жидкостный Pb^{2+}-электрод успешно применяли также при потенциометрическом титровании сульфатов нитратом свинца [100].

Мембраны, активными веществами которых являются соли диизобутилдитиофосфорной кислоты, послужили для создания Pb^{2+}-, Cd^{2+}- и Ni^{2+}-электродов [101]. Известно, что указанная кислота избирательно экстрагирует ионы Ni^{2+}, Co^{2+}, Pb^{2+} из растворов с высокой кислотностью и вовсе не экстрагирует ионы щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов. Поэтому-то и были исследованы электродные функции мембран, содержащих свинцовую, кадмиевую, никелевую соль этой кислоты в чистых и смешанных растворах. Угловой коэффициент калибро-

вочных прямых для Pb^{2+}-, Co^{2+}-, Ni^{2+}-функций в области концентраций $10^{-1} - 5 \cdot 10^{-4} m$ близок к теоретическому. Влияние щелочных и щелочноземельных ионов незначительно. Так, отклонения от Ni^{2+}- и Cd^{2+}-функций наблюдается только при 200-кратных избытках иона Na^+, а Pb^{2+}-функция сохраняется вплоть до 1000-кратных избытков иона Na^+ по отношению к основному иону. Высокая селективность Ni^{2+}-, Cd^{2+}- и Pb^{2+}-электродов проявляется также и в присутствии ионов Ba^{2+}: электродные функции соответствующих мембран сохраняются соответственно до 100-, 200- и 1000-кратных избытков ионов Ba^{2+} по отношению к основному катиону.

Таким образом, и для этих электродных систем между электрохимическими и экстракционными свойствами активного вещества наблюдается корреляция, которая также четко проявляется при исследовании влияния иона H^+ на Pb^{2+}-, Cd^{2+}- и Ni^{2+}-функцию. По влиянию ионов H^+ электроды можно расположить в ряд: свинцовый $<$ кадмиевый $<$ никелевый.

Исследование селективных свойств электродов в растворах, содержащих ионы $Cd^{2+} - Ni^{2+}$ и $Pb^{2+} - Ni^{2+}$, показало, что отклонения от Cd^{2+}-функции наблюдаются при 10-кратном молярном избытке ионов Ni^{2+}, а Pb^{2+}-функция еще сохраняется при 500-кратном избытке их.

Электроды с жидкими мембранами для определения ионов Sb^{3+} и Tl^+ [102] получены на основе солей гексахлорантимоната и тетрахлорида таллия (III) с красителями (севрон красный L, севрон красный G. L, флавиндулин-0), растворенных в *о*-дихлорбензоле. Этими жидкими ионообменниками насыщали мембрану из натурального каучука. Полученные электроды калибровали в растворах гексахлорантимонатов и тетрахлорталлатов в 2 *М* HCl. Получена нернстовская зависимость в интервале 10^{-2}—10^{-8} *М* (Sb) и 10^{-2}—10^{-6} *М* (Tl).

II.4. ЭЛЕКТРОДЫ НА ОСНОВЕ ЖИДКИХ АНИОНИТОВ

Рассмотрим свойства и основные характеристики электродов с жидкими и пленочными мембранами, проявляющих избирательность к различным анионам.

В отличие от катионоселективных электродов, для которых наиболее перспективны мембрано-активные вещества, являющиеся нейтральными и заряженными лигандами, способными образовать прочные комплексы с электродно-активными катионами, почти все анионоселективные электроды получены на основе солей аминов и четвертичных аммониевых оснований, являющихся типичными жидкими анионообменниками. Впервые электроды, обратимые ко многим анионам, изучены в работе [103], где в качестве жидкого анионообменника использовались 10% растворы трикаприламмониевых солей в деканоле (фирменное название обменника — аликвот 336 S).

Показано, что мембранные электроды на основе этой системы (аликвот 336 S + деканол) обратимы относительно анионов ClO_4^-, SCN^-, I^-, NO_3^-, Br^-, Cl^-, Ac^-, SO_4^{2-} и фосфатных ионов, а также некоторых органических. Для 16 жидкостных электродов (для разных анионов) установлен интервал линейной функции в чистых растворах солей (10^{-1}—10^{-3} *М*). Отмечена хорошая воспроизводимость и быстрота установления равновесного потенциала. Однако в качестве ионоселективных эти электроды пригодны только для следующих анионов: ClO_4^-, SCN^-, I^-, NO_3^-, Br^-, Cl^-, а для анионов Ac^-, SO_4^{2-} и фосфатных можно отметить только способность мембраны реагировать на изменение концентрации последних в чистых растворах соответствующих солей.

Изучая электроды с мембранами для других анионов, авторы [103] отметили прямую связь электродной селективности с экстракционной избирательностью солей четвертичного аммониевого основания в органическом растворителе. Несколько позднее [104] для получения электродов с анионными функциями стали применять другие мембранные системы, различающиеся природой органического основания и растворителя.

При выборе солей четвертичного аммониевого основания отправной точкой является их экстракционная способность и растворимость в воде. Удачной системой с четко выраженной селективностью к ряду анионов (ClO_4^-, BF_4^-, SCN^-) и низкой растворимостью

в воде является тетрадециламмониевая соль — дибутилфталат. На основе этой системы разработан ряд пленочных электродов с X^- (галоген)-, NO_3^--, ClO_4^-- и другими функциями [17, *G. Moody*; 30, 50, 104, 105]. Можно считать установленным, что для жидких ионитов на основе солей четвертичных аммониевых оснований существует такой ряд анионов в порядке уменьшения их электродной и ионообменной селективности:

$$ClO_4^- > SCN^- > BF_4^- > I^- > NO_3^- > Br^- > Cl^- > Ac^- > F^- > H_2PO_4^- > SO_4^{2-}$$

Галоген-селективные электроды

Жидкостный электрод с Cl^--функцией, близкой к теоретической, предложен в работе [103] с мембраной — раствором хлорида трикаприлметиламмония в деканоле. Но эта система не является оптимальной; она не была подробно исследована в отношении селективных свойств. Заслуживает большего внимания электрод фирмы Orion, жидкая мембрана которого содержит хлорид дистеарилметиламмония [43, гл. 2, 7]. Селективность этого электрода может быть охарактеризована следующими значениями коэффициента селективности K:

Влияющий ион X	$K_{Cl/X}$	Влияющий ион X	$K_{Cl/X}$
ClO_4^-	32	Ac^-	$3{,}2 \cdot 10^{-1}$
I^-	17	HCO_3^-	$1{,}9 \cdot 10^{-1}$
NO_3^-	4,2	SO_4^{2-}	$1{,}4 \cdot 10^{-1}$
Br^-	1,6	F^-	$1 \cdot 10^{-1}$
OH^-	1,0		

Жидкостные Cl^--электроды исследованы в работах [70, 103, 106—109].

В работе [104] описан пленочный Cl^--электрод, мембрана которого содержит поливинилхлорид, дибутилфталат (диоктилфталат) и электродно-активный компонент — тетрадециламмонийхлорид. Недостаток всех предложенных Cl^--электродов жидкостного (пленочного) типа — их низкая селективность. Однако последние иногда используют, например, в растворах,

содержащих фосфаты, карбонаты, бикарбонаты. К таким системам относятся многие биологические среды, почвы и почвенные растворы, природные воды.

Предложен [103] жидкостный электрод с Br^--функцией, мембрана которого содержит метилтрикаприламмонийбромид, растворенный в деканоле. Коэффициенты электродной селективности имеют значения: $K_{Br/NO_3} = 0{,}85$; $K_{Br/Cl} = 0{,}16$; $K_{Br/SO_4} = 3{,}2 \cdot 10^{-2}$. В Br^--электроде фирмы Orion в качестве анионообменника взят раствор бромидной соли фенантролинового комплекса с ионом Ni^{2+} в органическом растворителе. Коэффициенты селективности иона Br^- по отношению к ионам Cl^-, $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-}, SO_4^{2-}, CN^-, HCO_3^-, CO_3^{2-} и $H_2PO_4^-$ заключены в пределах значений 10^{-2}—10^{-4}, т. е. эти анионы слабо влияют на Br^--функцию; сильно влияют анионы ClO_4^-, I^-, SCN^-.

В работе [50, с. 127] исследовано поведение пленочных мембранных электродов с Br^--функцией на основе десяти активных веществ, различающихся радикалами в четвертичном аммониевом основании, а также природой самого «ониевого» основания, с целью выяснения влияния ионообменника на нижний предел функционирования электрода и его селективность. Мембраны исследуемых электродов изготовляли в виде полимерной пленки, пластифицированной диоктилфталатом, в котором растворено ионообменное вещество. Показано, что нижний концентрационный предел функционирования электродов с Br^--функцией определяется растворимостью ионообменника в воде. По этой причине соли более высокомолекулярных аммониевых оснований (C_{10} и выше) предпочтительнее в качестве исходных веществ для получения мембранных Br^--электродов с широкими концентрационными пределами функционирования и селективностью (табл. II. 1).

Жидкостной I^--электрод, полученный на основе экстракционной системы метилтрикаприлхлорид — деканол [103], в соответствии с положением в экстракционном ряду обладает более высокой селективностью, чем Cl^-- и Br^--электроды. Коэффициенты $K_{I/x}$ имеют значения: $K_{I/NO_3} = 1{,}9 \cdot 10^{-1}$; $K_{I/Br} = 10^{-1}$; $K_{I/SO_4} = 6{,}3 \cdot 10^{-2}$ и $K_{I/Cl} = 10^{-2}$.

Таблица II.1

Значения коэффициентов селективности $K_{Br/X}$ пленочных мембранных электродов на основе различных бромидов четвертичных аммониевых оснований

Ионообменное вещество	Cl^- ($\times 10^2$)	HCO_3^- ($\times 10^3$)	Ac^- ($\times 10^3$)	$H_2PO_4^-$ ($\times 10^4$)
Тетраоктиламмонийбромид	2,5	2,3	1,5	3,1
Тетранониламмонийбромид	3,0	2,5	1,4	2,3
Тетрадециламмонийбромнд	1,7	2,0	1,5	2,9
Тетрадецилфосфонийбромид	2,7	1,7	1,2	2,5
Метилтриоктиламмонийбромид	2,6	1,8	1,2	3,6
Метилтриларнламмонийбромид	1,7	1,1	1,8	3,5
Обменнпк Br^- электрода фирмы Orion	2,1	2,1	1,5	3,0

В работе [110] исследован жидкий электрод на основе тетрадециламмонийиодида в хлорбензоле. Показано, что значительный избыток (стократный) таких анионов, как F^-, Cl^-, $H_2PO_4^-$, Ac^- и HCO_3^-, относительно анионов I^- в растворе не влияет на показания I^--электрода. Однако нужно подчеркнуть, что по селективности жидкостный I^--электрод существенно уступает твердому поликристаллическому (см. гл. III).

Высказано [105, 111] предположение, что предельная чувствительность ионоселективных жидкостных электродов зависит от растворимости мембраноактивного вещества в водном растворе; однако количественного выражения этой зависимости авторы не приводят. В работе [112] выведено следующее уравнение для э. д. с. элемента с жидкостным мембранным электродом

$$E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln \left(C + \sqrt{C^2 + A_X/2} \right) \qquad \text{(II. 34)}$$

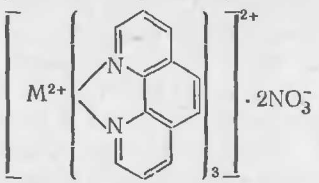
где C — концентрация электролита в растворе; A_X — параметр, характеризующий предельную чувствительность электрода; $A_X = 4 \dfrac{\alpha_X \bar{C}_{RX}}{\exp(\Delta\mu)}$; α_X — константа диссоциации обменника RX; X — символ иона; $\bar{C}_{RX}$ — постоянная концентрация ассоциированного ионообменника в мембране; $\exp(\Delta\mu)$ — разность стандартных

химических потенциалов соединения RX в водной и мембранной фазах.

Экспериментальные данные находятся в хорошем согласии с уравнением (II.34), с помощью которого можно оценить нижний предел функционирования жидкостных электродов.

Нитрат-селективный электрод

Создание NO_3^--электрода — важный этап в развитии ионометрии. Если для ряда анионов (галогенов, сульфатов) уже давно известны электроды второго рода, то для нитрата, перхлората, некоторых органических анионов ионоселективные электроды созданы лишь в последние 10 лет. Рассматриваемый электрод имеет большое практическое значение в биологии, почвоведении, сельском хозяйстве, промышленности. Впервые [43, гл. 2] жидкий NO_3^--электрод получен с мембраной, содержащей положительно заряженный комплексный анион переходного металла (Ni^{2+}, Fe^{2+}) с хелатными группами *о*-фенантролина:



Ряд американских фирм для получения жидкой мембраны NO_3^--электрода применяют соль комплексного катиона с анионом NO_3^-, растворенную в органическом растворителе. Ниже приведены значения коэффициента селективности NO_3^--электрода фирмы Orion [43, гл. 2]:

Влияющий ион X	$K_{NO_3/X}$	Влияющий ион X	$K_{NO_3/X}$	Влияющий ион X	$K_{NO_3/X}$
ClO_4^-	10^3	NO_2^-	$6 \cdot 10^{-2}$	SO_4^{2-}	$6 \cdot 10^{-4}$
I^-	20	S^{2-}	$5{,}7 \cdot 10^{-2}$	$H_2PO_4^-$	$3 \cdot 10^{-4}$
ClO_3^-	2	CN^-, HCO_3^-	$2 \cdot 10^{-2}$	PO_4^{3-}	
NO_3^-	1	Cl^-, Ac^-, $S_2O_3^{2-}$, SO_3^-	$6 \cdot 10^{-3}$	HPO_4^{2-}	$3 \cdot 10^{-5}$
Br^-	$9 \cdot 10^{-1}$	F^-	$9 \cdot 10^{-4}$		

Для создания жидкостных NO_3^--электродов нашли применение следующие комплексные соединения: $Ni(o\text{-}Phen)_3^{2+}$, $Fe(Phen)_3^{2+}$, $Fe(4,7\text{-}Diphenyl\text{-}1,10\text{-}Phen)^{2+}$ (Phen — фенантролин) в разных растворителях (нитробензоле, хлороформе, амиловом спирте). Более низкую селективность обнаруживают электроды, мембраны которых содержат амиловый спирт. Для систем с фенантролиновыми комплексами влияние различных анионов на NO_3^--функцию уменьшается в ряду:

$$PF_6^- > ClO_4^- > SCN^- > I^- > BF_4^- > Br^- > S^{2-} > NO_2^- >$$
$$> CN^- > HCO_3^- > Cl^- > Ac^- > SO_3^{2-} > F^- > SO_4^{2-} > H_2PO_4^- >$$
$$> PO_4^{3-} > HPO_4^{2-}$$

Жидкостные NO_3^--электроды фирмы Orion с фенантролиновым комплексом подробно изучены Паттертоном и Шульцем [113]. Линейный участок калибровочной кривой с угловым коэффициентом, близким к теоретическому (57—58 мВ при 25 °С), наблюдался ими в интервале концентраций 10^{-1}—10^{-4} *М*.

В электродах, выпускаемых фирмой Corning, электродная мембрана представляет собой раствор тридодецилгексадециламмонийнитрата в октил-2-нитрофениловом эфире. Предложены и другие жидкостные NO_3^--электроды, полученные на основе растворов нитрата диметилгексилдецилбензиламмония в деканоле [114], нитратов тетраоктиламмония, фосфония [115] и полимерных ионообменных систем. В качестве мембрано-активного вещества предложено также использовать нитрон [116].

Селективный к иону NO_3^- электрод на основе жидких ионитов — растворов солей тетраоктиламмония и тетрадециламмония в хлорбензоле — предложен в работе [117]. Электрод показывает полную NO_3^--функцию в чистых и смешанных растворах нитратов, содержащих большие избытки (по сравнению с нитратом) бикарбоната, фосфата, сульфата, хлорида. Пленочные электроды с теми же ионообменными веществами, внедренными в поливинилхлоридную матрицу, описаны в работах [30; 70, *Z. Davies*]. Пле-

ночные электроды имеют те же электрохимические характеристики, что и электроды с жидкими мембранами. Однако для различных практических применений, особенно в агрохимии и почвоведении, следует отдать предпочтение пленочному NO_3^--электроду на основе тетрадециламмонийнитрата в дибутилфталате.

Приводим некоторые литературные сведения о применении жидкостных и пленочных NO_3^--электродов:

изучение комплексообразования [118];

определение нитратов в пищевых продуктах и микробиологических средах [119, 120];

исследования, использующие жидкостную хроматографию [121];

химический анализ в присутствии NO_2^- [122]; ClO_3^- [122];

потенциометрическое титрование [123];

исследование удобрений [124], N-оксидов [125].

Перхлорат-селективный электрод

ClO_4^--Ион стоит в экстракционном ряду солей четвертичных аммониевых оснований на первом месте. В жидкостном ClO_4^--электроде фирмы Orion [43, гл. 2] в качестве электродно-активного вещества использована соль *о*-фенантролина железа $[Fe(o\text{-Phen})_3](ClO_4)_2$. Приводим коэффициенты селективности этого электрода:

Влияющий ион X	$K_{ClO_4/X}$	Влияющий ион X	$K_{ClO_4/X}$
OH^-	1	Ac^-	$5{,}1 \cdot 10^{-4}$
I^-	$1{,}2 \cdot 10^{-2}$	F^-	$2{,}5 \cdot 10^{-4}$
NO_3^-	$1{,}5 \cdot 10^{-3}$	Cl^-	$2{,}2 \cdot 10^{-4}$
Br^-	$5{,}5 \cdot 10^{-4}$	SO_4^{2-}	$1{,}6 \cdot 10^{-4}$

Электрод функционирует как обратимый по отношению к ClO_4^--иону в интервале концентраций 10^{-1}—10^{-4} *М* при pH = 4—11 [126]. Его потенциал отзывается также на изменении концентрации ионов MnO_4^-, IO_4^-, ReO_4^- и SCN^- [127], т. е. с этим электродом нельзя определить ClO_4^--ион в присутствии названных ионов.

ClO_4^--Электрод получен также на основе α,α′-дипиридила или β-фенантролина железа в нитробензоле или 1,2-дихлорэтане [128].

Наличие Fe(II, III), Ni(II), Cu(II) и Cd(II) в фенантролиновом комплексе влияет на селективность ClO_4^--электрода. Это влияние падает в ряду центральных атомов: Fe > Ni > Cu > Cd.

Электроды с хорошими характеристиками получены с жидкими и пленочными мембранами на основе красителей бриллиантового зеленого в хлорбензоле [129] и 2-этилбензотиазол-2,2-азовиолена [130] в дихлорбензоле и дихлорэтиловом эфире. Электроды на основе красителей показали более высокую селективность к ClO_4^-, чем электрод фирмы Orion.

Получен электрод [103] с ClO_4^--функцией на основе метилтрикаприлхлорида в деканоле. Однако он по селективным свойствам уступает рассмотренным выше электродным системам. Данные работ [45, *A. Craggs*; 103] позволяют заключить, что многоатомные спирты как растворители дают электроды,

Тетрафторборат-селективный электрод

Жидкостный электрод фирмы Orion на основе $[Ni(o\text{-Phen})_3]\ (BF_4)_2$ [43, гл. 2] проявляет высокую селективность в присутствии большого числа анионов: обладающие довольно низкой селективностью.

Влияющий ион X	$K_{BF_4/X}$	Влияющий ион X	$K_{BF_4/X}$
I^-	20	HCO_3^-, Ac^-	$4 \cdot 10^{-2}$
Cl^-	1		
NO_3^-	10^{-1}	OH^-, F^-; SO_4^{2-}	10^{-3}
Br^-	$4 \cdot 10^{-2}$		

Предложен также BF_4^--электрод с мембраной из натурального каучука, пропитанного раствором перхлоратной соли красителя бриллиантового зеленого в хлорбензоле [129], обладающий и BF_4^--функцией в концентрационном интервале 10^{-1}—10^{-3} *m*. Селективность этих электродов выше, чем у электродов фирмы Orion: $K_{BF_4/I} = 1{,}2 \cdot 10^{-2}$ и $K_{BF_4/NO_3} = 2{,}0 \cdot 10^{-3}$.

Роданид (тиоцианат)-селективный электрод

О селективном жидкостном SCN^--электроде на основе соли четвертичного аммониевого основания сообщено в работах [103, 104]. Влияние посторонних ионов на него характеризует следующий ряд:

$$ClO_4^- > I^- > NO_3^- > Cl^- > SO_4^{2-}$$

Отмечена также связь электродной селективности с экстракционной способностью тиоцианатной соли четвертичного аммониевого основания. Обнаружена [127] селективность жидкого ClO_4^--электрода фирмы Orion по отношению к иону SCN^-, что позволило авторам использовать его при потенциометрическом титровании тиоцианатных растворов нитратом ртути. Исследованы [43, гл. 2; 131] электроды с SCN^--функцией на основе металлических производных фенантролина.

На Будапештском международном симпозиуме по ионоселективным электродам в 1972 г. [16] и год спустя на Кардифском симпозиуме [132] польские исследователи сообщили об изучении селективных свойств жидких электродов с SCN^--функцией на основе соли четвертичного аммониевого основания в различных растворителях. Ими обнаружено, что с увеличением диэлектрической проницаемости растворителя ε электродная селективность по отношению к тиоцианату возрастает. Эти исследователи пытались получить селективные электроды в виде платиновой проволоки с полимерным покрытием, содержащим электродно-активное вещество, однако их попытка не увенчалась успехом. Причину неудачи авторы видят в уменьшении ε растворителя в поливинилхлоридной матрице.

В работе [133] приведены данные о жидкостных SCN^--электродах, полученных на основе растворов солей кристаллического фиолетового и тетрафениларсония в нитробензоле. Эти электроды характеризуются широкой концентрационной областью функционирования (10^{-1}—10^{-5} M SCN^-), высокой специфичностью, но обладают слишком большим сопротивлением вследствие малой концентрации активного вещества (10^{-4} M) в мембранной фазе.

В работе [77, с. 723] исследованы электрохимические свойства пленочных мембранных электродов с SCN^--функцией, полученных на основе десяти жидких ионообменников, различающихся природой радикалов в четвертичном аммониевом основании, а также природой самого ониевого основания. Авторами установлено, что все опробованные жидкие ионообменники, а именно: различные представители симметричных и несимметричных аммониевых и фосфониевых оснований (за исключением цетилтриметиламмониевого), а также производные фенантролина позволяют получить высокоселективные пленочные SCN^--электроды. Электродные мембраны изготовляли в виде полимерной поливинилхлоридной пленки, пластифицированной диоктилфталатом с растворенным в нем ионообменником — тетрадециламмонием в SCN^--форме. Коэффициенты селективности этого электрода приведены ниже:

Влияющий ион X	$K_{SCN/X}$	Влияющий ион X	$K_{SCN/X}$
ClO_4^-	26	HCO_3^-	$1{,}2 \cdot 10^{-4}$
I^-	$2 \cdot 10^{-2}$	Cl^-	$1{,}1 \cdot 10^{-4}$
NO_3^-	$1{,}6 \cdot 10^{-2}$	Ac^-	$7{,}4 \cdot 10^{-5}$
Br^-	$3 \cdot 10^{-3}$	SO_4^{2-}, F^-,	10^{-5}
CO_3^{2-}	$2{,}6 \cdot 10^{-4}$	$H_2PO_4^-$	

Фосфат-селективный электрод

Создание селективных для фосфатных ионов электродов — задача первостепенной важности, поскольку простые методы автоматического анализа и контроля фосфатов необходимы в различных областях науки и практики.

Несмотря на многочисленные попытки получить достаточно селективный фосфатный электрод, до настоящего времени эта проблема не решена. Первая попытка принадлежит Пунгору с сотр. [134], предложившим мембрану из осадка $BiPO_4$ в силиконовом каучуке для определения фосфата. Однако такой электрод дает смещение потенциала до 1 мВ/мин и не обнаруживает избирательности к фосфат-ионам [135].

Жидкостные электроды на основе комплексов фосфатов (в виде 12-молибденовофосфорной и 12-оловянофосфорной кислот) в пентаноле исследованы в работе [136]. Но и эти электроды не обладают желаемой селективностью по отношению к фосфат-ионам. Предпринята также попытка использовать различные неорганические фосфаты, внедренные в силиконовую матрицу, для получения мембраны с фосфатной функцией [136]. Однако все они оказались неселективными. Исследован [137, с. 169] электрод на основе осадка фосфата серебра, тиомочевины и глутарового альдегида, внедренных в матрицу сульфида серебра. Полученные электроды обнаружили некоторую избирательность к иону HPO_4^{2-} в присутствии SO_4^{2-}, NO_3^-, Ac^-, но время их жизни оказалось очень коротким (48 ч). Наконец, в фундаментальной работе тех же авторов [137, с. 19] для создания фосфатных электродов использованы соли четвертичных аммониевых, фосфониевых и арсониевых соединений, органические соли олова, бензидинфосфат и гексааминокобальт(III)-нитрит. Это большое исследование не увенчалось успехом в отношении создания селективного фосфатного электрода, что указывает на сложность проблемы.

Только электроды, полученные на основе хлоридов первичного и четвертичного амина, для определения активности иона HPO_4^{2-} (pH = 7,0—7,5) оказались в какой-то степени селективными к этому иону в присутствии небольших количеств ионов хлора (до $m_{HPO_4^{2-}}/m_{Cl^-} \approx 1$) [138].

Карбонат- и бикарбонат-селективные электроды

Потенциометрическое определение анионов CO_3^{2-} и HCO_3^- имеет весьма существенное значение для почвенных, океанологических, физиологических и других исследований. В ряду экстракционной селективности солей четвертичных аммониевых оснований указанные анионы занимают одно из последних мест. Поэтому для создания жидкостных CO_3^{2-}- или HCO_3^{2-}-электродов жидкие иониты (растворы соответствующих солей четвертичных аммониевых оснований в

обычных органических растворителях) не перспективны. Однако в 1973 г. Вайзе [107] запатентовал HCO_3^{2-}-электрод на основе растворителя, обеспечивающего высокую избирательность к HCO_3^- в присутствии хлоридов, сульфатов, фосфатов и др. Этим растворителем оказался *n*-бутилтрифторацетилбензол. Взаимодействие анион — растворитель определяется как свойствами аниона (нуклеофильностью, поляризуемостью, основностью), так и свойствами растворителя (диэлектрической проницаемостью, возможностью образовывать водородные связи и комплексы с анионом). По теории Бренстеда — Льюиса основность анионов убывает в ряду:

$$OH^- > CO_3^{2-} > CN^- > HCO_3^- > SO_4^{2-} > HClO_3^- > Cl^-$$

Таким образом, анионы CO_3^{2-} и HCO_3^- являются более сильными основаниями, чем, например, Cl^- и SO_4^{2-}.

Растворитель, предложенный Вайзе, имеет электрофильные центры «жесткого» характера (карбонильные группы), предпочтительное взаимодействие которых с более «жесткими» нуклеофилами (ионами CO_3^-, CO_3^{2-}) способствует селективности к этим ионам в системах, содержащих трифторацетофеноны.

Предложен [139] электрод с мембраной, содержащей *n*-бутилтрифторацетилбензол. Активный материал в мембране состоял из 1% (об.) трикаприлметиламмонийхлорида (аликвот 336S), растворенного в *n*-бутилтрифторацетилбензоле. Электрод показал нернстовскую зависимость потенциала от $\lg a_{CO_3^{2-}}$ в интервале 10^{-2}—10^{-6} *M* и высокую избирательность для карбоната по сравнению с хлоридами, сульфатами, фосфатами и бикарбонатами. Этот CO_3^{2-}-электрод применен для определения CO_3^{2-} в сыворотке.

В работе [47, с. 156] получены пленочные селективные CO_3^{2-}-электроды на основе ряда различных производных фторкетонов. В поливинилхлоридную матрицу вводили фторкетон в массовом соотношении 1 : 1 относительно пластификатора (дибутилфталат или *n*-нитроцимол) и в молярном 1 : 1 относительно тетрадециламмония. Подробно исследованы мембра-

ны, содержащие *п-трет*-бутилтрифторацетилбензол. Электрод с такой мембраной обладает высокой селективностью по отношению к CO_3^{2-}-аниону, сохраняя основную функцию в присутствии больших молярных избытков хлорида (до 10 000-кратных), фторида, сульфата, фосфата (до 1000-кратных).

Электроды рассмотренного типа, т. е. с мембраной, содержащей соответствующий фторкетон, могут функционировать и как бикарбонатные, отличаясь значительно более высокой избирательностью, чем предложенные ранее [140] на основе третичных аминов.

Электроды, селективные к органическим ионам

В биологии, медицине, фармацевтической и пищевой промышленности важно контролировать содержание некоторых органических анионов, например окси- и аминокислот, уксусной, бензойной, салициловой и многих других кислот. Впервые с целью получения ионоселективных электродов с функциями органических анионов Котце и Фрейзер [103] исследовали в качестве жидких мембран растворы органических солей (формиата, ацетата, пропионата, бензоата, салицилата, *м*-толуолата, *п*-толуолата, оксалата и др.) трикаприлметиламмония в деканоле. Селективными оказались только мембраны на основе солей салицилата и толуолата ($K_{n\text{-Tol/NO}_3} = 2 \cdot 10^{-1}$; $K_{n\text{-Tol/Cl}} = 3 \cdot 10^{-2}$; $K_{\text{Sal/NO}_3} = 5 \cdot 10^{-2}$ и $K_{\text{Sal/Cl}} = 10^{-3}$). Остальные мембраны не могут быть использованы для получения ионоселективных электродов.

Мембраны, содержащие тот же жидкий ионообменник (1- и 10%-ные растворы трикаприлметиламмония в деканоле), Матзуи и Фрейзер [141] применили для создания электродов, селективных по отношению к аминокислотам (табл. II.2). Мембраны представляли собой миллипористую пластинку из тефлона, насыщенную жидким ионитом. Аминокислоты в виде анионов экстрагировались в органическую фазу, содержащую ионообменник. Электроды с достаточно высокой селективностью получены для таких аминокислот, как триптофан, фенилаланин, лейцин, метионин, валин, глутаминовая кислота, хорошо

Таблица II.2

Значения коэффициентов селективности аминокислотных электродов

Влияющий анион X	Лейциновый электрод $K_{L/X}$	Фенилаланиновый электрод $K_{Ph/X}$
Аланин	$6{,}3 \cdot 10^{-2}$	$5{,}0 \cdot 10^{-2}$
Валин	$2{,}5 \cdot 10^{-1}$	$1{,}6 \cdot 10^{-1}$
Глицин	$6{,}3 \cdot 10^{-2}$	$4{,}0 \cdot 10^{-2}$
Изолейцин	$6{,}3 \cdot 10^{-1}$	$4 \cdot 10^{-1}$
Кислоты		
аспарагиновая	$1{,}0 \cdot 10^{-2}$	$2{,}0 \cdot 10^{-2}$
глутаминовая	$1{,}3 \cdot 10^{-2}$	$1{,}6 \cdot 10^{-2}$
Лейцин	1	$4 \cdot 10^{-1}$
Метионин	$3{,}2 \cdot 10^{-2}$	$2{,}0 \cdot 10^{-1}$
Серин	$3{,}2 \cdot 10^{-2}$	$4{,}0 \cdot 10^{-2}$
Фенилаланин	1,59	1
NO_3^-	1,6	1,26
Cl^-	$5 \cdot 10^{-1}$	$6{,}3 \cdot 10^{-1}$
SO_4^{2-}	$6{,}3 \cdot 10^{-3}$	$2{,}5 \cdot 10^{-2}$
CO_3^{2-}	$5{,}0 \cdot 10^{-3}$	$1{,}26 \cdot 10^{-2}$
HPO_4^{2-}	$4{,}0 \cdot 10^{-3}$	$1{,}0 \cdot 10^{-2}$

экстрагируемых данной органической фазой. Эти электроды чувствительны к соответствующим анионам при pH = 10,5 в интервале концентраций 10^{-1}—10^{-3} *М*. Угловые коэффициенты линейных участков калибровочных кривых составляют от 52 до 57 мВ.

Из табл. II.2 следует, что лейциновый и фенилаланиновый жидкие анионообменные электроды селективные в присутствии ряда аминокислот, а также фосфатов, карбонатов и сульфатов.

В связи с развитием проблемы создания электродов с функциями органических ионов интересно проследить за изменением электродной селективности в гомологических рядах различных соединений.

В работе [142] для систем раствор тетраоктиламмонийхлорида в толуоле — раствор соли монокарбоновой кислоты (C_1—C_9) в воде получена линейная зависимость между $\lg K_{X-Cl}$ (где X — анион монокарбоновой кислоты) и числом углеродных атомов в

цепи органического иона в опытах по экстракции. Рассчитанная из этих данных энергия переноса одной метиленовой группы из воды в толуол составляет 3,3 кДж/моль (0,80 ккал/моль).

Корреляция между коэффициентами электродной селективности и числом углеродных атомов для жидкой мембраны, содержащей соль четвертичного аммониевого основания в растворах солей карбоновых кислот обнаружена и в работе [143]. Получена линейная зависимость логарифма коэффициента электродной селективности от числа углеродиых атомов в молекулах солей четвертичных аммониевых оснований [144], а также аминокислот [141]. Если сопоставить величины вклада энергии Гиббса, приходящегося на одну CH_2-группу (ΔG_{CH_2}), то для разных систем получим довольно близкие значения, позволяющие проводить оценку обменной и электродной селективности по ΔG_{CH_2}, определенной из данных для двух членов гомологического ряда (табл. II.3). Иными словами, можно предсказывать электродную селективность для любого аниона (катиона) солей органических кислот и оснований.

Таблица II.3

Значения ΔG_{CH_2} для разных систем

ΔG_{CH_2}, кДж/моль	Растворитель	Органические соединения гомологического ряда	Метод	Литература
—2,85	Диоктилфталат	Четвертичные соли аммония	Электродвижущих сил	[144]
—3,3	То же	То же	Экстракции	[145]
—3,1	»	Аминокислоты	Электродвижущих сил	[141]
—3,3	Толуол	Соли карбоновых кислот	Экстракции	[142]
—2,9	Октанол	То же	То же	[142]

Следует отметить, что постоянство ΔG_{CH_2}, т. е. линейная зависимость $\lg K_{A/B}$ от числа углеродных атомов для органических анионов монокарбоновых кислот, наблюдается, начиная с уксусной кислоты. Точка для муравьиной кислоты не ложится на пря-

мую, что, по-видимому, связано с тем, что энергия гидратации формиат-иона меньше, чем ацетат-иона, т. е. он легче переходит в органическую фазу.

Аналогичные зависимости коэффициентов селективности от числа углеродных атомов прослежены для алкилсульфонатов [146]. В этой работе исследованы системы, содержащие первичные и вторичные алкилсульфаты ($C_1 - C_{14}$), а также гомологи алкилсульфонатов ($C_1 - C_{10}$). Изучено влияние последовательного увеличения числа углеродных атомов этих анионов на электродную селективность по отношению к Cl^--иону. Вклад энергии Гиббса ΔG_{CH_2} составляет в данном случае $\sim$2,5 кДж/моль ($\sim$0,6 ккал/моль).

Предложены электроды для определения ионных ПАВ [141, 144, 146, 147].

Имеющиеся данные по свойствам жидкостных и пленочных электродов для органических катионов и анионов и по поведению главным образом жидкостных анионообменных электродов позволяют считать, что у большинства жидких мембран коэффициенты электродной селективности в основном определяются равновесным фактором, т. е. константой обмена. Поскольку ионогенные группы ионообменника в жидких мембранах подвижны, а не закреплены, сродство ионогенной группы к противоиону не сказывается заметно на подвижностях переносчиков тока. Это особенно четко проявляется для мембран с анионообменниками, обладающими заметной диссоциацией. Электродная селективность этих систем определяется экстракционной способностью их органической фазы, представляющей собой разбавленный раствор соли ониевого основания в достаточно полярных растворителях.

II.5. ЭЛЕКТРОДЫ НА ОСНОВЕ МЕМБРАНО-АКТИВНЫХ КОМПЛЕКСОНОВ «НЕЙТРАЛЬНЫХ ПЕРЕНОСЧИКОВ»

Теоретические предпосылки

В 60-х гг. были найдены природные и синтетические нейтральные соединения (лиганды), способные связывать в растворах катионы щелочных, щелочноземельных и некоторых других металлов. Эти катионы, попадая во внутреннюю полость подобного соеди-

нения, удерживаются в ней прочными координационными силами взаимодействия с такими полярными группами, как амидные, эфирные, сложноэфирные. Указанное комплексообразование часто является селективным для тех или иных ионов в зависимости от числа и природы лигандных групп, а также от конформационных характеристик молекулы. К этим нейтральным соединениям относятся циклические депсипептиды, депсиды (так называемые макротетрамиды) и циклические полиэфиры (эфиры Педерсена, короны). Соединения подобного типа подробно описаны в фундаментальной монографии Овчинникова и др. [148], которые называют их мембрано-активными комплексонами (МАК) вместо бытующего в литературе по ионоселективным электродам менее удачного названия «нейтральные переносчики»; в дальнейшем мы будем пользоваться термином Овчинникова.

Швейцарскими учеными во главе с Симоном [149] на основе модельных представлений о селективности лигандных молекул синтезирована и исследована серия комплексообразующих соединений, которые могут служить высокоселективными компонентами жидких мембран для ряда ионоселективных электродов (для ионов Na^+, Li^+, Ca^{2+}, Ba^{2+}). Селективность таких мембран превосходит описанные выше жидкие ионообменные системы. Электроды с мембраной, полученной введением МАК в поливинилхлоридную матрицу [15, с. 1], отличаются также бо́льшим временем жизни.

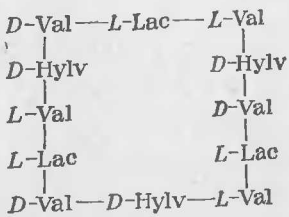
Особого внимания заслуживают полученные Симоном с сотр. [149, 15, с. 1] электроды на основе МАК, имеющие твердый внутренний контакт, возникающий за счет специфической обработки серебряной проволоки веществом с липофильным анионом (например, тетрафенилборатом). Эту проволоку затем покрывают тонким слоем комплексона, введенного в поливинилхлоридную матрицу. При этом получается мембранный электрод с металлическим внутренним контактом высокой степени стабильности. Это устройство находит применение при работе электродов в протоке и для миниатюрных датчиков.

Рассмотрим общие свойства катионоселективных мембран на основе макроциклических соединений, ко-

торые, как правило, электронейтральны и образуют комплексы с ионами металла в соотношении 1 : 1. Наиболее исследованными и, кстати, наиболее прочными являются комплексы с ионами щелочных металлов (K^+, Rb^+, Cs^+) — так называемые депсипептиды, молекулы которых построены из α-амино- и α-оксикислот, соединенных амидными (*N*-метиламидными) и сложноэфирными связями.

Центральное место среди этих соединений занимает антибиотик валиномицин, широко применяемый в биологии для изучения ионной проницаемости различных типов мембран. Не меньшее значение этот уникальный депсипептид получил в ионометрии для создания высокоселективного K^+-электрода. Свойства валиномицина и подобного типа соединений, используемых для получения электродных мембран на их основе, обусловлены существенным различием констант комплексообразования катионов разных металлов (особенно для катионов K^+ и Na^+) и способности к переносу связанных ионов через мембрану. Механизм действия валиномицинового электрода еще не выяснен до конца и является предметом многих работ [150, 151].

Молекула валиномицина построена из трех молекул *L*-валина (*L*-Val), трех молекул *D*-валина (*D*-Val), трех молекул молочной кислоты (*L*-Lac) и трех молекул *D*-α-оксиизовалериановой кислоты (*D*-Hylv):



Молекула валиномицина обладает ярковыраженной способностью к конформационным изменениям [148, с. 127]. В равновесии находятся три формы (A, B, C) валиномицина, и его состояние в первую очередь определяется природой растворителя (рис. II.5). В неполярных растворителях определяю-

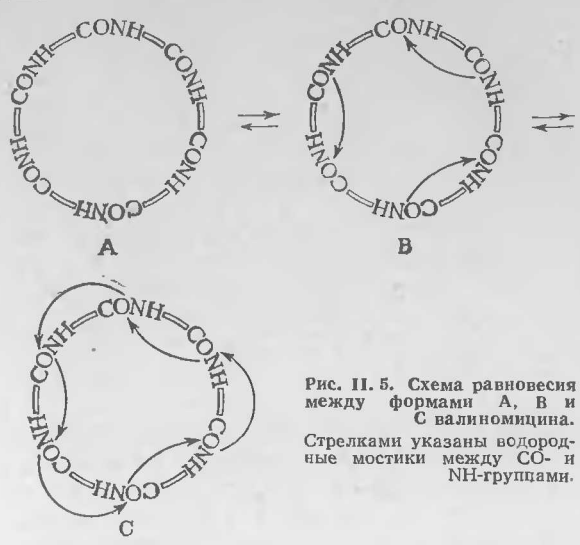


Рис. II. 5. Схема равновесия между формами A, B и C валиномицина.
Стрелками указаны водородные мостики между CO- и NH-группами.

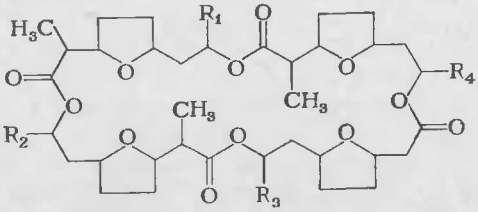
щей является С-форма с шестью внутримолекулярными водородными связями. В растворителях средней полярности (спирты, нитрилы) часть водородных связей расходуется на взаимодействие с растворителем, и в этом случае образуется В-форма. А-Форма реализуется в полярных растворителях (вода, сульфоксиды и др.), в которых все водородные связи расходуются на взаимодействие с растворителем.

Конформационное равновесие валиномицина играет существенную роль при образовании комплексов его с ионом K^+. Промежуточной формой комплексообразования в неполярных средах, по-видимому, является В-форма. В образовавшемся комплексе полярные группы молекулы валиномицина оказываются направленными к центру молекулы, а неполярные липофильные группы образуют оболочку вокруг всей структуры, отделяя катион от растворителя. Центральный ион щелочного металла (K^+) в полости молекулы удерживается ион-дипольным взаимодействием [152]. Липофильный характер поверхности комплекса обеспечивает его высокую растворимость в органических растворителях.

Между комплексным ионом и анионом в растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью могут образовываться ионные пары. Стабильность калий-валиномицинового комплекса уменьшается с возрастанием полярности среды, и в воде такие комплексы не существуют. По данным рентгеновского анализа ион металла в зависимости от его природы в комплексе связывается с 5—8 кислородными атомами и входит в комплекс негидратированным. Комплекс заряжен положительно. Ионы K^+, в отличие от катионов меньшего размера (Li^+, Na^+), плотно заполняют полости в структуре валиномицина, имеющие диаметр 2,7—3,3 Å (диаметр иона $K^+ \approx 2{,}7$ Å). По избирательности комплексообразования с ионом K^+ по сравнению с ионом Na^+ валиномицин, как лиганд, во много раз превосходит все известные макроциклы, связывающие эти ионы (табл. II.4).

Ко второй группе важных для ионометрии антибиотиков относятся антибиотики макротетралиды (тетралактоны, производные нонактиновой кислоты): нонактин, монактин, дипактин, тринактин, тетранактин.

Структурную формулу нактинов можно представить в следующем виде:



Для нонактина	$R_1=R_2=R_3=R_4-CH_3$
монактина	$R_1=R_2=R_3-CH_3$; $R_4-C_2H_5$
динактина	$R_1=R_3-CH_3$; $R_2=R_4-C_2H_5$
тринактина	R_1-CH_3; $R_2=R_3=R_4-C_2H_5$
тетранактина	$R_1=R_2=R_3=R_4-C_2H_5$

Установлено [153], что нактины способны к комплексообразованию с катионами щелочных и щелочноземельных металлов. Наиболее прочные комплексы дает ион NH_4^+ в соответствии со следующим рядом катионов по уменьшению их констант устойчивости:

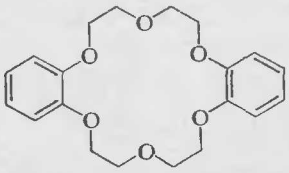
$$NH_4^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+ > Ba^{2+}$$

Таблица II.4

Константы устойчивости $K_{уст}$ валиномициновых комплексов [148]

Ион	Метанол	Этанол	Ион	Метанол
Li^+	< 5	—	Ag^+	8 000
Na^+	4,7	< 50	Tl^+	5 400
K^+	80 000	2 600 000	Mg^{2+}	< 5
Rb^+	180 000	2 900 000	Ca^{2+}	500
Cs^+	26 000	650 000	Sr^{2+}	170
NH_4^+	47	—	Ba^{2+}	2 200

Следующим классом макроциклических соединений с селективной способностью связывать ионы щелочных металлов являются полиэфиры, открытые Педерсеном [154]. К их числу относится соединение, названное Педерсеном дициклогексил-18-корона-6 (18 означает число членов в кольце, 6 — число гетероциклических кислородов):



Комплексы (например, с ионом K^+) образуются за счет ион-дипольного взаимодействия между эфирными кислородами и центральным атомом. Прочность комплекса зависит от диаметра полостей в полиэфире.

Различного строения полиэфиры для катионоселективных мембран изучены в работах [154, 155].

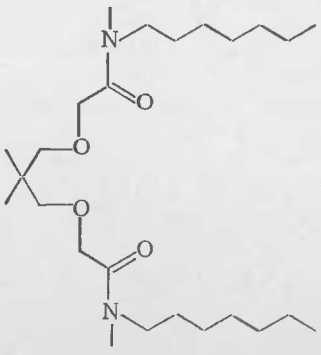
Комплексы ионов щелочных металлов с полиэфирами имеют отношение лиганда к катиону 1 : 1. Для ионов Cs^+ и Rb^+ в случае дибензо-18-корона-6 эти отношения равны 1 : 2 и 2 : 3.

Среди изученных полиэфиров наибольшей комплексообразующей способностью к иону K^+ по

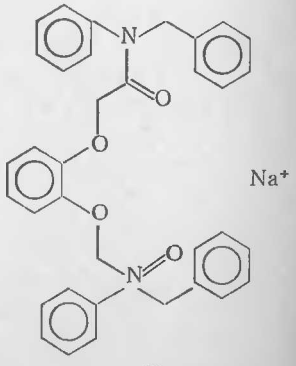
сравнению с ионом Na^+ обладают дибензо-30-корона-10, дициклогексил-18-корона-6, дибензо-18-корона-6, бензо-15-корона-5. Исследование [155, *G. Rechnitz*] мембранных жидкостных электродов на основе этих соединений, растворенных в нитробензоле, показало, что коэффициенты электродной селективности находятся в соответствии с константами прочности соответствующих комплексов. Пленочные поливинилхлоридные мембраны, полученные Рибой с сотр. [155] на основе диметилдициклогексил-18-корона-6 и дипропил-дициклогексил-18-корона-6 в дипентилфталате, достаточно селективны по отношению к иону K^+ ($K_{K/Na} = 1{,}0 \cdot 10^{-2}$ и $K_{K/Na} = 1{,}8 \cdot 10^{-2}$).

Из 11 полиэфиров, синтезированных Рибой, особо выделяется по электродным характеристикам диметилбензо-30-корона-10 [155]. Электроды на основе этого эфира в миниатюрном варианте успешно применены для определения иона K^+ в сыворотке [145]. Они обладают теоретической K^+-функцией в интервале концентраций ионов K^+ $10^{-1{,}5}$—10^{-5} *m*.

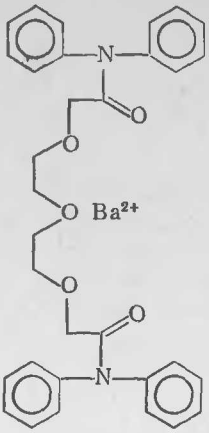
Развитые Симоном с сотр. теоретические представления [149—151, 156] позволили им синтезировать различные ациклические МАК. Всего описано более 150 соединений (диамиды диоксооктандикарбоксильной кислоты), среди которых лучшую селективность по отношению к катионам Li^+, Na^+, Ca^{2+}, Ba^{2+} обнаруживают вещества I—IV, имеющие следующие структуры [15, 156, 157]:



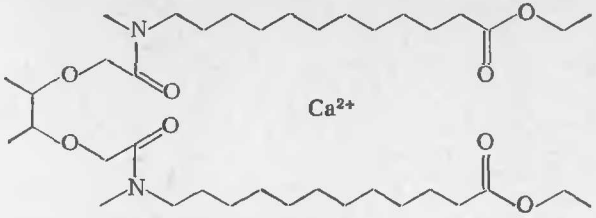
I



II



III



IV

Во всех случаях образующиеся соединения — это металл-лигандный комплекс в отношении 1 : 1 [157, *R. Büchi*].

Наиболее важными требованиями для таких МАК являются:

молекула МАК должна быть полидентатным лигандом, который может дать стабильную конформацию с образованием полости из имеющихся полярных групп, необходимых для окружения катиона; неполярные группы образуют липофильную оболочку вокруг координационной сферы;

для катионов щелочных и щелочноземельных металлов предпочтительны группы, содержащие атомы кислорода;

координационные центры должны быть построены так, чтобы образовывать пятичленные хелатные кольца с центральным атомом;

увеличение дипольного момента полярных групп должно увеличивать стабильность комплекса и обеспечивать преимущество в избирательности двузарядного катиона относительно однозарядного того же размера.

Антибиотики валиномицин и макротетралиды в наибольшей степени соответствуют перечисленным требованиям к параметрам МАК для ионов K^+ и NH_4^+ и поэтому являются основой для создания калиевого и аммонийного электродов.

Избирательность макроциклических соединений к катионам была обнаружена также у бимолекулярных фосфолипидных мембран [65, с. 48]. Теория переноса и потенциалов для всех этих мембран впервые дана в работах Эйзенмана, Сиани, Сабо [43, гл. 1]. В соответствии с этой теорией ток в мембране переносят комплексные частицы, образуемые катионом и молекулой МАК. Авторы приняли маловероятное условие отсутствия аниона в мембране, т. е. возможность нарушения электронейтральности. В рамках этих допущений было выведено следующее уравнение для мембранного потенциала [знаки заряда (+) у частиц опущены]:

$$\varphi = \frac{RT}{F} \ln \frac{a'_A + \left(\frac{\bar{u}_{BS}}{\bar{u}_{AS}} \frac{k_{BS}}{k_{AS}} \frac{K_{BS}}{K_{AS}}\right) a'_B}{a''_A + \left(\frac{\bar{u}_{BS}}{\bar{u}_{AS}} \frac{k_{BS}}{k_{AS}} \frac{K_{BS}}{K_{AS}}\right) a''_B} \qquad \text{(II. 35)}$$

Здесь φ — разность потенциалов между двумя растворами, разделенными мембраной и содержащими два катиона A и B; $\bar{u}_{BS}$ и $\bar{u}_{AS}$ — подвижность комплексных частиц; k_{BS} и k_{AS} — коэффициенты распределения комплексов между двумя фазами; K_{BS} и K_{AS} — константы образования комплексов катионов A и B с нейтральной молекулой МАК (S).

Если предположить изостерность комплексных частиц, т. е. сходство свойств, определяемых размерами комплексной частицы, то отношение $\bar{u}_{BS}/\bar{u}_{AS} = 1$ и селективность мембраны определяется только равновесным фактором. Тогда коэффициент электродной селективности равен

$$K_{A-B} = \frac{k_{BS}}{k_{AS}} \frac{K_{BS}}{K_{AS}} \qquad \text{(II. 36)}$$

В уравнении (II.36) K_{A-B} соответствует константе равновесия следующей обменной реакции:

$$\overline{AS}^+ + B^+ \rightleftarrows \overline{BS}^+ + A^+ \qquad \text{(II.37)}$$

Из (II.35) получается при этих условиях

$$\varphi = \frac{RT}{F} \ln \frac{a'_A + K_{A-B} a'_B}{a''_A + K_{A-B} a''_B} \qquad \text{(II.38)}$$

Уравнение (II.38) полностью соответствует ранее приведенному (I.13). Константа обмена K_{A-B} интерпретируется здесь, по существу, через константы равновесия процессов экстракции электролитов AX и BX (X — анион экстрагируемой соли) в органическую фазу, содержащую МАК (S)

$$A^+ + \overline{S} + X^- \rightleftarrows \overline{AS}^+ + \overline{X}^- \qquad \text{(II.39)}$$

$$B^+ + \overline{S} + X^- \rightleftarrows \overline{BS}^+ + \overline{X}^- \qquad \text{(II.40)}$$

Эти уравнения соответствуют предположению, что в мембрану должны входить в эквивалентных отношениях катион и анион. Однако мембранные электроды на основе МАК показывают как правило, полную катионную функцию, т. е. оказываются проницаемыми только для катиона, а транспорт аниона практически отсутствует или очень сильно заторможен.

Предполагают, что затруднение в переносе анионов возникает на межфазной границе [158]. С равным основанием, однако, можно предположить, что лимитирующей стадией является перенос аниона во внутреннем объеме гидрофобной органической фазы. В работе [53, с. 64] Стефановой предложен метод концентрационных цепей для выявления лимитирующей стадии ионного транспорта. По предварительным данным для мембраны на основе валиномицина в дибутилфталате второе предположение является более вероятным.

Калий-селективный электрод

Впервые валиномициновый K^+-электрод описан в работах Симона с сотр. [159]. Торговые жидкостные электроды этого типа выпускают некоторые фирмы в разных странах.

Валиномициновые электроды пленочного типа были независимо разработаны Петранеком и Рибой [155] и Никольским, Матеровой с сотр. [160]. Мембраны в последней работе получены из раствора поливинилхлорида в циклогексаноне с добавлением валиномицина, растворенного в дибутилфталате.

В работе [148, с. 14] приведены константы образования комплексов валиномицина с ионами K^+, NH_4^+, Rb^+, Na^+ в водно-метанольных растворах и показано, что отношение коэффициентов селективности K^+-электрода определяется соответствующим отношением констант образования комплексов.

Проведенные эксперименты [161] с замороженным раствором валиномицина в дифениловом эфире (при 5 °С) показали, что перенос K^+ в жидком валиномициновом электроде осуществляется в форме комплексов иона K^+ с валиномицином, поскольку «замороженный» электрод потерял полностью ионную калиевую чувствительность и селективность. Симон с сотр. [161, 162] наблюдали для пленочных мембран с нонактином — монактином или валиномицином в электрическом поле селективный перенос ионов K^+ с молекулой макроциклического соединения. Такой же результат получен для мембран с нигерицином и монеизином при транспорте ионов K^+ [163].

Подробно изучен K^+-электрод с жидкой мембраной, представляющей собой раствор валиномицина в дифениловом эфире [44, 165]; он имеет следующие селективные характеристики:

Влияющий ион B	$K_{B/K}$	Влияющий ион B	$K_{B/K}$
Rb^+	1,9	Na^+, Ca^{2+}	$2{,}6 \cdot 10^{-4}$
NH_4^+	$1{,}2 \cdot 10^{-2}$	Li^+	$2 \cdot 10^{-4}$
H^+	$5{,}4 \cdot 10^{-4}$	Mg^{2+}	$1{,}8 \cdot 10^{-4}$

Данный электрод обладает K^+-функцией в интервале концентраций 10^{-1}—10^{-5} M и имеет сопротивление $\sim$1 МОм.

Лал и Кристиан [165] нашли, что коэффициент селективности этого электрода $K_{K/Na}$ зависит от относительных концентраций ионов Na^+ и K^+ в растворе. В присутствии таких анионов, легко перехо-

дящих в органическую фазу (липофильных), как перхлоратный, тиоцианатный, бензоатный, пикратный, бензолсульфатный и другие, характеристики K^+-электродов ухудшаются (уменьшается угловой коэффициент, концентрационный интервал функционирования).

В работах [166] предложена теория влияния липофильных анионов на селективность K^+- и Ca^{2+}-мембран на основе МАК. Авторы исходят из следующих предпосылок: мембрана содержит неспособные пересекать границу раздела мембрана — раствор частицы R^-, S (S-валиномицин или другой МАК), BS^+ (комплекс катиона с валиномицином) и способные переходить границу ионы B^+ и X^- (где X^- — липофильный анион). Авторы получили следующее выражение для разности потенциалов на границе мембрана — раствор (знаки зарядов опущены):

$$\varphi = \text{const} + \frac{u_{BS} - u_X}{u_{BS} + u_X} \frac{RT}{F} \ln a_B - \\ - \frac{2u_{BS}}{u_{BS} + u_X} \frac{RT}{F} \ln \left[\left(1 + \frac{1}{4} \frac{K a_B^2}{C_S^{\text{общ}}} \right)^{1/2} + \left(\frac{1}{4} \frac{K a_B^2}{C_S^{\text{общ}}} \right)^{1/2} \right] \quad \text{(II. 41)}$$

где $C_S^{\text{общ}}$ — общая концентрация всех форм МАК (S) внутри мембраны; $a_B = a_X$ — активности ионов в растворе; K — константа равновесия реакции:

$$B^+ + X^- + \overline{S}^- \rightleftarrows \overline{BS}^+ + \overline{X}^- \quad \text{(II. 42)}$$

Теория приводит к следующим подтверждаемым экспериментально выводам относительно влияния липофильных анионов на K^+-функцию:

угловой коэффициент калибровочной кривой α при малых значениях активности катиона (a_B)

$$\alpha = \frac{u_{BS} - u_X}{u_{BS} + u_X} \cdot 59{,}2 \quad (25\ ^\circ C) \quad \text{(II. 43)}$$

при высокой активности a_B появляется анионная чувствительность электрода;

кривая $E = f(\lg a_B)$ имеет максимум при средних значениях a_B.

Авторы этой теории показали, что влияние липофильных анионов может быть элиминировано прак-

тически полностью путем добавления в мембранную фазу компонента MR (например, тетрафенилбората натрия), в котором анион R^- не способен переходить через границу мембрана — раствор. При этом для малых a_B экспериментальная калибровочная кривая совпадает с нернстовской, а максимум на кривой смещается в сторону больших a_B (расширяется область K^+-функции).

В работе [167] исследовано влияние различных органических и неорганических ионов на K^+ функцию валиномицинового электрода. Наиболее сильновлияющими катионами являются тяжелые щелочные ионы (Rb^+, Cs^+), а также ионы NH_4^+, Tl^+, Fe^{2+}. Заметное влияние оказывают положительно заряженные ПАВ (например, цетилтриметилбромид). Отрицательно заряженные и нейтральные ПАВ не изменяют электродных характеристик валиномицинового электрода.

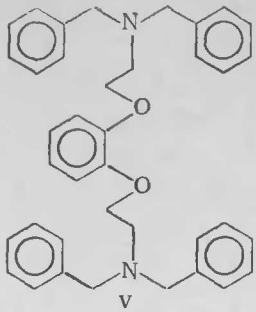
Исследование [155, *G. Rechnitz*] жидких мембран на основе полиэфиров в нитробензоле позволило сопоставить коэффициенты электродной селективности ($K_{K/M}$) для четырех эфиров (дициклогексил-18-корона-6, дибензо-18-корона-6, бензо-15-корона-5, дибензокорона-10) и четырех ионов M^+ (NH_4^+, Na^+, Rb^+ Cs^+). Оказалось, что селективность корон по отношению к иону K^+ в ряду однозарядных ионов несущественно зависит от их структуры. Коэффициенты селективности составляют: $K_{K/CS(Rb)} \approx 1$; $K_{K/NH_4} = (0{,}5-2) \times \times 10^{-1}$; $K_{K/Na} = (1{,}5-5{,}0) \cdot 10^{-2}$. Так же как для валиномицинового электрода, коэффициенты селективности электродов на основе корон определяются константами образования комплексов [155, *G. Rechnitz*].

Особо следует выделить диметилбензо-30-корона-10 [155, *O. Ryba*], электроды на основе которого применяли для определения K^+ в сыворотке крови [168]. Описан также миниатюрный электрод этого типа [169].

Натрий-селективный электрод

Описан [157, *D. Ammann*] жидкостный мембранный электрод на основе синтетического МАК, селективный по отношению к ионам Na^+. Этот МАК имеет

следующую структуру:



V

В качестве растворителей применены дибензиловый эфир и *о*-нитрофенил-*н*-октиловый эфир. Раствор МАК в этих растворителях вводят в поливинилхлоридную матрицу. Полученная мембрана содержит 2,4—2,6% (масс.) комплексона при соотношении растворителя и поливинилхлорида 2 : 1. Обе электродные системы, различающиеся природой растворителя, показали линейную зависимость потенциала от $-\lg a_{Na}$ в интервале концентраций 10^{-1}—10^{-4} M и высокую селективность по отношению к иону Na^+ в присутствии других ионов щелочных, а также щелочноземельных металлов.

Из табл. II.5 следует, что электрод с дибензиловым эфиром обладает более высокой селективностью по отношению к ионам Na^+ (в присутствии щелочно-

Таблица II.5

Значения коэффициентов селективности $K_{Na/M}$ мембрано-активного Na^+-электрода

Влияющий ион М	Дибензиловый эфир	*о*-Нитрофенил-*н*-октиловый эфир	Влияющий ион М	Дибензиловый эфир	*о*-Нитрофеиил-*н*-октиловый эфир
Li^+	$3{,}6 \cdot 10^{-2}$	$4{,}8 \cdot 10^{-2}$	Mg^{2+}	$3{,}5 \cdot 10^{-4}$	$8{,}2 \cdot 10^{-4}$
Na^+	1	1	Ca^{2+}	$5{,}6 \cdot 10^{-3}$	$3{,}4 \cdot 10^{-1}$
K^+	$1{,}9 \cdot 10^{-1}$	$2{,}1 \cdot 10^{-1}$	Sr^{2+}	$1{,}2 \cdot 10^{-2}$	$2{,}0 \cdot 10^{-1}$
Rb^+	$6{,}7 \cdot 10^{-2}$	$9{,}5 \cdot 10^{-2}$	Ba^{2+}	$4{,}4 \cdot 10^{-2}$	$8{,}1 \cdot 10^{-1}$
Cs^+	$3{,}6 \cdot 10^{-2}$	$7{,}3 \cdot 10^{-2}$	H^+	1	$7{,}2 \cdot 10^{-1}$
NH_4^+	$3{,}9 \cdot 10^{-3}$	$6{,}0 \cdot 10^{-3}$	Zn^{2+}	$1{,}1 \cdot 10^{-1}$	$1{,}3 \cdot 10^{-1}$

земельных ионов). В предыдущих работах школы Симона было показано, что чем меньше диэлектрическая проницаемость мембранного растворителя, тем выше селективность по отношению к однозарядным ионам по сравнению с двузарядными. В этом отношении электрод с дибензиловым эфиром ($\varepsilon = 4{,}0$) обладает преимуществом перед электродом с *о*-нитрофенил-*н*-октиловым эфиром ($\varepsilon = 24$). Однако время жизни электродов первого типа невелико (примерно две недели) из-за несовместимости дибензилового эфира с поливинилхлоридом. Электроды второго типа функционируют два месяца. Время установления потенциала зависит от концентрации ионов Na^+ в растворе и составляет от 30 с до 10 мин.

С помощью Na^+-электродов данного типа определяли содержание ионов Na^+ в сыворотке крови. При этом обнаружено, что они не уступают стеклянному электроду по чувствительности к иону Na^+.

В работе [170] исследованы свойства электродов, изготовленных на основе того же МАК, но с применением иных растворителей, поскольку электродные свойства, как видно из вышеизложенного, определяются не только природой активного ингредиента мембраны, но и типом растворителя, который может являться экстрагентом ионных компонентов. В качестве растворителей взяты дибутилфталат ($\varepsilon = 6{,}6$) и *о*-нитро-*п*-цимол ($\varepsilon = 20$). Электроды исследовали при 20 и 40 °С. Оказалось, что электроды с дибутилфталатом обладают лучшими характеристиками, чем с *о*-нитро-*п*-цимолом. Область функционирования электродов составляет от 10^{-3} *М* до 3 *М*, а селективность та же, что приведена в табл. II.5 для электрода с *о*-нитро-*н*-октиловым эфиром. Из числа исследованных растворителей дибутилфталат дает электроды с наибольшей стабильностью потенциала. Срок жизни этих электродов составляет $\sim$6 месяцев.

Изучено [47, с. 179] поведение пленочных мембранных электродов, изготовленных на основе того же состава, но с добавлением соли с липофильным анионом (NaCNS). В результате сопротивление мембранного электрода снизилось на порядок и повысилась сопротивляемость электродной мембраны проникновению анионов из раствора.

Лиганд II (стр. 76) изучен [171, 172] в системах с растворителями разной природы с целью выяснения оптимального состава мембраны для Na^+-электрода для анализа сыворотки крови. Наиболее пригодным оказался электрод с дибутилсебацинатом.

Аммоний-селективный электрод

Селективность по отношению к иону NH_4^+ проявляют, как уже отмечалось, группа нактиновых антибиотиков (см. стр. 74). В работах [44; 173, с. 63] исследована избирательная проницаемость этих мембранных систем, причем установлен следующий ряд катионной селективности

$$NH_4^+ > K^+ > Rb^+ > H^+ > Cs^+ > Li^+ > Na^+ > Ca^{2+}$$

показывающий, что проницаемость мембран, включающих нактины, изменяется (как и для других МАК) от катиона к катиону так же, как способность к комплексообразованию. Явно выраженная селективность нактинов к иону NH_4^+ положена в основу создания NH_4^+-электрода.

Предложен [173] электрод, мембрана которого представляет насыщенный раствор нонактина (72%) и монактина (28%) в три(2-этилгексил)фосфате. Коэффициенты селективности, равные $K_{NH_4/K} = 1{,}2 \cdot 10^{-1}$ и $K_{NH_4/Na} = 2{,}0 \cdot 10^{-3}$, позволяют применять эти электроды для определения концентрации ионов NH_4^+ в ряде биологических жидкостей (моче, крови) [173]. Устойчивость комплексов нактинов зависит от природы растворителя; она выше в средах с низкой диэлектрической постоянной [148, с. 64].

Литий-селективный электрод

Симон с сотр. [174] предложили жидкостный мембранный Li^+-электрод на основе лиганда I (стр. 76) в три(2-этилгексил)фосфате, внедренного в поливинилхлорид. Электрод позволяет измерять активность иона Li^+ в интервале концентраций 10^0—

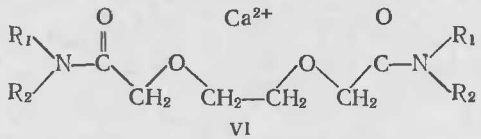
10^{-5} *M*. Селективность по отношению к литию характеризуется следующими коэффициентами:

Влияющий ион M	$K_{Li/M}$
Na^+	$5 \cdot 10^{-2}$
K^+	$7 \cdot 10^{-3}$
Ca^{2+}	$5 \cdot 10^{-4}$
Mg^{2+}	$1{,}7 \cdot 10^{-4}$

Электродная мембрана имеет следующий состав, в % (масс.): МАК — 5,8; три(2-этилгексил)фосфат — 62,8; поливинилхлорид — 31,4. Благодаря высокой липофильности Li-комплексона время жизни электрода составляет более 8 месяцев. Li^+-Электрод находит важное применение для определения ионов Li^+ в биологических средах (например, при психиатрических исследованиях).

Кальций-, барий- и стронций-селективные электроды

Электроды на основе нейтральных лигандов, предложенных Симоном с сотр. [15, 149, 156, 157] для ионов щелочноземельных металлов, имеют ряд существенных преимуществ по сравнению с ранее нами описанными, включающими ионообменные мембраны (см. стр. 49). Высокая электродная селективность здесь достигается благодаря высокой способности к комплексообразованию этих лигандов, введенных в мембрану. Синтезированные Симоном с сотр. [149, 156] лиганды с избирательностью к ионам щелочноземельных металлов имеют следующие структуры:



VI

а. $R_1 = CH_3$; $R_2 = (CH_2)_{10}COOC_2H_5$

б. $R_1 = CH_3$; $R_2 = (CH_2)_6 - CH_3$

в. $R_1 = R_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3$

г. $R_1 = CH_2 - CH_2 - CH_3$; $R_2 = CH_2 - C(CH_3)_3$

д. $R_1 = CH_3$; $R_2 = CH_2 - COO - CH_2 - CH_3$

Исследование мембран, содержащих эти лиганды, показало, что селективность к ионам Ca^{2+} по сравне-

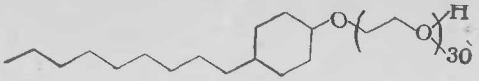
нию с ионами Na^+ возрастает с увеличением диэлектрической проницаемости примененного растворителя. Ca^{2+}-Электроды с жидкой мембраной [10—20% (масс.) лиганда] на основе лиганда со структурой VIa в *n*-нитробензоле ($\varepsilon = 21$) — растворителе с достаточно высокой диэлектрической проницаемостью — дали следующие коэффициенты электродной селективности:

Влияющий ион M	$K_{Ca/M}$	Влияющий ион M	$K_{Ca/M}$
Ca^{2+}	1	Na^+	$5{,}6 \cdot 10^{-3}$
NH_4^+	$1{,}7 \cdot 10^{-1}$	Li^+	$2{,}3 \cdot 10^{-3}$
Rb^+	$1{,}6 \cdot 10^{-1}$	Cu^{2+}, Zn^{2+}	10^{-3}
Ba^{2+}	$8{,}0 \cdot 10^{-2}$	UO_2^{2+}, Al^{3+}	
K^+	$7{,}3 \cdot 10^{-2}$	Mg^{2+}	$3{,}0 \cdot 10^{-5}$
H^+	$4{,}1 \cdot 10^{-2}$		
Sr^{2+}	$1{,}0 \cdot 10^{-2}$		

Пленочные Ca^{2+}-электроды [состав мембраны в % (масс.)]: лиганда VIa — 3; поливинилхлорида — 30 и *о*-нитрофенилоктилового эфира — 67] обнаружили несколько меньшую избирательность, чем электроды с жидкой мембраной. Однако оба типа электродов имеют явное преимущество по электродной селективности (в сравнении с ионами Mg^{2+}, H^+ и Zn^{2+}) перед электродами фирмы Orion с жидкой ионообменной мембраной [43, гл. 2]. Особо необходимо подчеркнуть высокую чувствительность Ca^{2+}-электродов на основе указанного выше лиганда VIa. Электрод с этим комплексоном применим до $pCa = 7$, в то время как электрод фирмы Orion и пленочные (с ТТА) сохраняют Ca^{2+}-функцию только до $pCa = 4$, а электрод Ружички [76, 247] до $pCa = 5{,}5$. То обстоятельство, что лигандный Ca^{2+}-электрод Симона дает Ca^{2+}-функцию в присутствии ионов H^+ и Mg^+ в относительно высоких концентрациях, позволяет применять его для определения ионов Ca^{2+} в сыворотке крови [156]. Остальные лиганды (б, в, г, д) дают комплексы с ионами Ca^{2+}, сходные с лигандом VIa.

Электрод, избирательный к ионам Ba^{2+} и Sr^{2+}, может быть получен на основе соединения со следую-

щей структурой:



VII

Впервые такой электрод был описан в работе Левинса [176]. Наиболее стабильный электрод для ионов Ba^{2+} и Sr^{2+} с хорошей воспроизводимостью был получен на основе этого лиганда, растворенного в ди-2-нитрофенолэфире и введенного в поливинилхлорид [177].

Для Ba^{2+}-электрода применяли также лиганд III (стр. 77), который дает более прочный комплекс с ионами Ba^{2+}, чем с ионами Na^{+}, K^{+}, Ca^{2+} и др., за исключением ионов Sr^{2+}, Cs^{+} и Mg^{2+}. Электрод более года не изменяет своих характеристик [150].

На основе лиганда VII также получен жидкостный чувствительный к Sr^{2+} электрод [156, с. 22; 178]. Однако он теряет Sr^{2+}-функцию в присутствии ионов Ba^{2+}. Если сравнить ионоселективные электроды с катионными функциями на основе жидких ионитов, с одной стороны, и хелатов (МАК) — с другой, то можно прийти к заключению, что второй тип электродов имеет более высокие характеристики. Не говоря уже о калиевом валиномициновом электроде, высокочувствительные Ca^{2+}-электроды, а также электроды с NH_4^{+}- и Li^{+}-функциями, созданные на основе нейтральных лигандов, особенно указанных выше структур (см. стр. 76, 77, 86, 88), характеризуются высокими показателями по селективности и чувствительности. В эту новую область ионометрии неоценимый вклад внесли упоминавшиеся выше работы швейцарской школы химиков во главе с Симоном. Однако механизм возникновения катионных функций у мембран с нейтральными комплексонами выяснен еще далеко не полностью. Поэтому дальнейшее изучение связи структуры нейтральных лигандов с взаимодействием их с центральным ионом, роли полярных и неполярных групп, а также транспорта катионов и анионов через соответствующие мембраны чрезвычайно желательно.

Глава III

ЭЛЕКТРОДЫ С ТВЕРДЫМИ МЕМБРАНАМИ

III.1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

В этой главе мы рассмотрим свойства ионоселективных электродов, мембраны которых 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. Примерами кристаллических электродов могут служить в первую очередь системы с мембранами из солей галогенидов серебра, которые, как известно, обладают ионной проводимостью, осуществляемой ионами серебра. Поведение этих мембран, по крайней мере в простейших случаях, идентично поведению соответствующих электродов второго рода (хлорсеребряного, каломельного). Тонкая пластинка из монокристалла, например, хлорида серебра, может быть мембраной электрода, обратимой по отношению к иону Cl^-, который закреплен в кристаллической решетке. В то же время такой электрод обладает и катионной Ag^+-функцией за счет постоянства произведения растворимости $ПР_{AgCl}$.

Рассмотрим электрохимическую систему, состоящую из мембраны — пластинки кристалла труднорастворимой соли BX, которая разделяет два раствора с разной концентрацией соли AX

Стандартный раствор AX, BX	1	Мембрана BX $\bar{\psi}$	2	Раствор BX, AX ψ	(I)

Вследствие незначительной растворимости соль BX присутствует в обоих растворах, образуя насы-

щенные растворы. За счет различия в активностях аниона X^- и катиона B^+ в двух растворах между последними возникает разность потенциалов, выражение для которой можно получить из условий равновесия ионов в системе. Мембранная фаза, содержащая соль BX, имеет постоянный состав, т. е. диффузионный потенциал внутри мембраны равен нулю. Запишем условия равновесия для второй границы мембрана — раствор (равенство электрохимических потенциалов ионов в обеих фазах):

$$\tilde{\mu}_X = \bar{\tilde{\mu}}_X \quad \text{и} \quad \tilde{\mu}_B = \bar{\tilde{\mu}}_B \tag{III. 1}$$

Раскрывая выражение для электрохимических потенциалов, получим:

$$\mu_X^\circ + RT \ln a_X - F\psi = \overline{\mu_X^\circ} - F\bar{\psi} \tag{III. 2}$$

$$\mu_B^\circ + RT \ln a_B + F\psi = \overline{\mu_B^\circ} + F\bar{\psi} \tag{III. 3}$$

Введем обозначения:

$$\varphi_X^\circ = \frac{\overline{\mu_X^\circ} - \mu_X^\circ}{F} \quad \text{и} \quad \varphi_B^\circ = \frac{\mu_B^\circ - \overline{\mu_B^\circ}}{F} \tag{III. 4}$$

Граничный потенциал мембрана — раствор равен:

$$\varphi = \bar{\psi} - \psi \tag{III. 5}$$

Из уравнений (III. 2)—(III. 5) находим:

$$\varphi = \varphi_X^\circ - \vartheta \lg a_X = \varphi_B^\circ + \vartheta \lg a_B \tag{III. 6}$$

Следовательно, потенциал мембраны относительно раствора должен отвечать на изменение активности любого из ионов труднорастворимой соли BX. Разница значений стандартных потенциалов φ_X° и φ_B° зависит от произведения растворимости соли, из которой сделана мембрана:

$$\varphi_X^\circ - \varphi_B^\circ = \vartheta \lg \text{ПР}_{BX} \tag{III. 7}$$

Селективность электродов, включающих мембрану такого типа, должна в первую очередь определяться произведением растворимости соли, из которой состоит мембрана.

Рассмотрим случай мембраны из AgCl и исследуемого раствора, содержащего ионы Cl^- и в малом количестве ионы I^-:

Стандартный раствор $(a'_{Cl} = \text{const})$	1	Мембрана AgCl *1*	AgI *2*	2	Исследуемый раствор (a_{Cl}, a_I)	(II)

До тех пор, пока не будет достигнуто произведение растворимости иодида серебра ($ПР_{AgI}$), т. е. пока активность ионов I^- будет меньше, чем отношение $\frac{ПР_{AgI}}{ПР_{AgCl}} a_{Cl}$, присутствие ионов I^- не будет влиять на потенциал хлоридного электрода. Поскольку $ПР_{AgCl} \gg ПР_{AgI}$ (отличается на 6 порядков), то уже очень малая примесь ионов I^- будет влиять на хлоридную функцию.

Таким образом, на поверхности мембраны хлорид серебра превратится в иодид серебра, если $a_I > \frac{ПР_{AgI}}{ПР_{AgCl}} a_{Cl}$. При дальнейшем увеличении активности ионов I^- процесс превращения AgCl в AgI может затормозиться, так как осадок иодида серебра нарушит контакт хлорида серебра с раствором; в результате возникнет система, представленная схемой II.

На фазовых границах этой системы установится равновесие, условием которого являются равенства:

$$\tilde{\mu}'_{Ag} = \tilde{\mu}_{Ag(1)} = \tilde{\tilde{\mu}}_{Ag(2)} = \tilde{\mu}_{Ag} \qquad \text{(III. 8)}$$

Разность потенциалов между стандартным и исследуемым растворами, равная разности мембранных потенциалов мембран $2e$ (φ_2) и $1e$ (φ_1), может быть выражена уравнением:

$$\Delta\varphi = \varphi_2 - \varphi_1 = \vartheta \lg \left(\frac{ПР_{AgI}}{ПР_{AgCl}} \frac{a'_{Cl}}{a_I} \right) \qquad \text{(III. 9)}$$

$(a'_{Cl} = \text{const})$.

В этом случае мембранный потенциал φ_2 определяется активностью ионов I^- в исследуемом растворе.

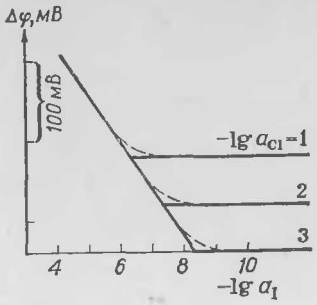


Рис. III. 1. Зависимость $\Delta\varphi = f(-\lg a_I)$ для смешанных иодид-хлоридных растворов при $a_{Cl} = \text{const}$.

Сплошная прямая — теоретическая зависимость; штриховая — экспериментальная.

Зависимость $\Delta\varphi = f(-\lg a_I)$ при различных активностях ионов хлора иллюстрирует рис. III. 1.

В качестве приближенной меры коэффициента селективности твердых ионоселективных электродов с мембранами из труднорастворимых солей принимают отношение соответствующих произведений растворимости. Так, для иодидного электрода с мембраной из AgI коэффициент селективности будет:

$$K_{I/Cl} = \frac{ПР_{AgI}}{ПР_{AgCl}}.$$

Мембранный потенциал правой части электрохимической системы II можно выразить приближенным уравнением, по форме аналогичным уравнению (I. 16а):

$$\varphi = \varphi_I^{\circ} - \vartheta \lg (a_I + K_{I/Cl} a_{Cl}) \qquad \text{(III. 10)}$$

Посторонние ионы (NO_3^-, ClO_4^-, SO_4^{2-} и многие другие), не дающие осадков с ионом Ag^+, практически не влияют на потенциал такого электрода.

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.

Теория функционирования твердых кристаллических электродов разрабатывается и совершенствуется уже много лет школой Бака [179], который детально рассматривает особенности твердых электродных мембран (главным образом, в кинетическом аспекте). Аналогия между мембранными электродами из AgX (где X — Cl^-, Br^-, I^-) и электродами второго рода вполне очевидна, но кинетика достижения равновесия для них может существенно различаться.

III.2. ЛАНТАНФТОРИДНЫЙ ЭЛЕКТРОД

Наиболее совершенным и высокоселективным электродом является монокристаллический лантанфторидный, поэтому описание свойств электродов с твердой мембраной целесообразно начать именно с него. У этого электрода F^--функция сохраняется до концентрации ионов $F^- \sim 10^{-5}$—10^{-7} M, т. е. значительно меньшей, чем рассчитанная из литературных данных о растворимости фторида лантана. Это свойственно и другим электродам на основе моно- и поликристаллов.

Произведения растворимости монокристалла и свежеосажденного LaF_3 различаются: для первого $ПР_{LaF_3} = 10^{-24,5}$, а для второго $ПР_{LaF_3} = 10^{-17,9}$ при ионной силе 0,08 [180, с. 23]. Такое расхождение в растворимости определяется различием в энергии кристаллической решетки, которая выше для поликристаллического материала, полученного осаждением, чем для монокристалла. Монокристалл LaF_3 имеет гексагональную решетку, состоящую из окруженных ионами F^- слоев LaF_3; пять ионов F^- находятся в непосредственной близости, а шесть — в следующей координационной сфере. В такого рода решетке ионы F^- отличаются высокой подвижностью [43, гл. 2].

Перенос заряда в кристаллической решетке происходит по механизму Френкеля:

$$LaF_3 + \text{Вакансия (дырка)} \longrightarrow LaF_2^+ + F^-$$

Электрическое сопротивление в зависимости от толщины монокристаллической мембраны составляет

от 0,1 до 5 МОм. Добавка в чистую LaF_3-электродную мембрану двузарядного Eu^{2+} ($\sim 1\%$) заметно снижает ее сопротивление.

Потенциал LaF_3-электрода подчиняется теории (уравнению Нернста) в интервале концентраций 10^0—10^{-6} M:

$$\varphi_F = \varphi_F^\circ - \frac{RT}{F} \ln a_F \qquad \text{(III. 11)}$$

Для 25 °С:

$$\varphi_F = \varphi_F^\circ - 0{,}059 \lg a_F$$

Селективность LaF_3-электрода в присутствии многих других анионов может быть охарактеризована возможностью определения активности ионов F^- при более чем 1000-кратных избытках галоген-ионов, NO_3^-, PO_4^{3-}, HCO_3^- и других анионов. Существенно мешают определению a_{F^-} только катионы, дающие комплексы с фторидами (такие, как Al^{3+}, Fe^{3+}, Ce^{4+}, Li^+, Th^{4+}) и анионы OH^-.

Как и для всякого кристаллического электрода, поверхность LaF_3-электрода может изменяться в результате реакций с веществами исследуемого раствора. Например [180, с. 13], в растворах, содержащих карбоксильные кислоты (муравьиную, уксусную, ацетилуксусную, пропионовую, масляную, молочную, малоновую, лимонную), поверхность электрода и, соответственно, потенциал изменяются за счет образования смешанных солей фторида и анионов карбоксильных кислот. Однако поверхность можно вернуть к первоначальному состоянию выдерживанием электрода в буферном и чистом растворах фторида натрия. При сильном загрязнении поверхность электрода предварительно должна быть отполирована.

Применяя монокристаллический LaF_3-электрод, следует иметь в виду два обстоятельства. Во-первых, вследствие равновесия в растворе между связанными и свободными ионами в соответствии с уравнением

$$H^+ + 3F^- \rightleftarrows HF + 2F^- \rightleftarrows HF_2^- + F^- \rightleftarrows HF_3^{2-}$$

в кислых и слабокислых растворах (pH < 5—6) активность свободных ионов F^- существенно отличается

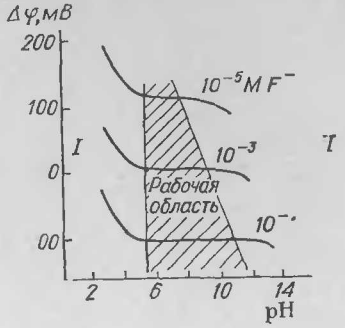


Рис. III. 2. Зависимость $\Delta\varphi = f(pH)$ для элемента с LaF_3-электродом при $C_{F^-} = const$.

Области реакций: $H^+ + F^- \rightarrow HF$ (*I*); $LaF_3 + 3OH^- \rightleftarrows La(OH)_3 + 3F^-$ (*II*)

от общей концентрации даже в сильно разбавленных растворах.

Во-вторых, при высоких pH на поверхности электрода образуется слой $La(OH)_3$ по реакции:

$$LaF_3 + 3OH^- \rightleftarrows La(OH)_3 + 3F^-$$

Растворимости $La(OH)_3$ и LaF_3 близки, в результате чего ионы OH^- оказывают существенное влияние на F^--функцию кристаллического электрода за счет освобождения определенного количества ионов F^- с поверхности мембраны (рис. III. 2). Поскольку pH в щелочной области существенно влияет на F^--функцию, pH анализируемого раствора поддерживают постоянным в интервале 5—5,5 за счет буферного раствора. Франт и Росс [181] рекомендуют в качестве последнего при работе с LaF_3-электродом так называемый БРОИС *, содержащий 0,25 *M* CH_3COOH + 0,75 *M* CH_3COONa + 1,0 *M* NaCl + + 10^{-3} *M* Na_3Cit (цитрат натрия). Добавление цитрата обеспечивает маскировку Al^{3+} и Fe^{3+}, которые образуют комплексы с ионами F^-. Значение $K_{F/OH}$ по неизвестным причинам сильно меняется в зависимости от концентрации ионов F^-. В работе [182] сделано предположение, что влияние ионов OH^- на F^--функцию проявляется в уменьшении токов обмена между раствором и мембраной из-за адсорбции ионов OH^-, приводящей к блокировке поверхности мембраны

* БРОИС — буфер регулирования общей ионной силы.

и уменьшению ее активной поверхности, участвующей в обмене.

Потенциал в концентрированных растворах ионов F^- устанавливается менее чем за 0,5 с [183], а при низких концентрациях — до 3 мин. Стабильность потенциала F^--электрода достаточна для длительной работы без периодических калибровок (изменение потенциала приблизительно ± 2 мВ в неделю).

Предложен [184] LaF_3-электрод гетерогенного типа из LaF_3 в силиконовом каучуке. Запатентован селективный по отношению к иону F^- электрод с мембраной из фторида висмута.

За 12 лет, прошедших со времени открытия монокристаллического LaF_3-электрода, число областей его применения чрезвычайно увеличилось; приводимые ниже данные далеко не охватывают все работы этого направления:

определение констант стабильности различных комплексов [183, 185];

определение произведений растворимости [186];

изучение кинетики образования комплексных ионов и механизмов реакций [183, 187];

исследование свойств фторидов Th^{4+}, U^{4+} [188];

определение ионов F^- в различных жидких средах и твердых веществах (стекло, окислы металлов) [189];

анализ [190]

минерального сырья (фосфатов, горных пород, почв, удобрений и т. д.) [191];

воздуха и дымовых газов [192];

атмосферных осадков и сточных вод [193];

морской воды [194];

биологических материалов [195];

сыворотки [196];

мочи [197];

растений [180, с. 23; 198];

фармацевтических веществ [199];

пищевых веществ [200].

Важную роль LaF_3-электрод играет в потенциометрическом титровании, основанном на методах осаждения и комплексообразования. Систематическое изучение потенциометрического титрования фторидов с применением LaF_3-электрода проведено в работе

Бака и Стрекера [201] методом осаждения солями лантана, тория или сульфатом тетрафенилларсония и комплексообразования (например, с ионами алюминия). Рассматриваемые электроды успешно применяют в неводных средах.

Поляризационные явления LiF_3-электрода изучены недостаточно. В одной из работ [202] исследованы процессы переноса заряда в мембране LaF_3 при ее поляризации. Авторы пришли к заключению, что для мембраны из кристаллического LaF_3, находящейся в контакте с раствором NaF, при наложении напряжения характерны две реакции: переход иона F^- через границу фаз мембрана — раствор (без заметного перенапряжения этого перехода); разрыв связей в решетке ионного кристалла с отводом ионов F^- с поверхности в толщу мембраны и переходом ионов La^{3+} с поверхности мембраны в раствор. Существенным выводом из работы [202] является утверждение о нечувствительности LaF_3-мембраны к иону La^{3+}, что объясняется чрезвычайно низкой скоростью растворения кристалла LaF_3 при нулевом токе из-за малой плотности тока обмена ионов La^{3+} между раствором и поверхностью мембраны. В работе [203] стандартная плотность тока обмена найдена равной 10^{-5} А/см^2.

Лантанфторидные электроды выпускает в Советском Союзе завод в Верхней Пышме (марка электрода ЭЕ-91).

III.3. СУЛЬФИДСЕРЕБРЯНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ

Сульфид серебра для электродов с твердой мембраной представляет собой универсальный материал. С одной стороны, Ag_2S является основой одного из первых гомогенных кристаллических электродов с высокой избирательностью по отношению к ионам Ag^+ и S^{2-}, с другой — Ag_2S оказался превосходной инертной матрицей для кристаллических галогенидов серебра и многих сульфидов двузарядных металлов. Такая универсальность сульфида серебра определяется его предельно малой растворимостью ($ПР_{Ag_2S} \approx 10^{-51}$), низким электрическим сопротивлением и устойчивостью по отношению к окислителям и восстановителям.

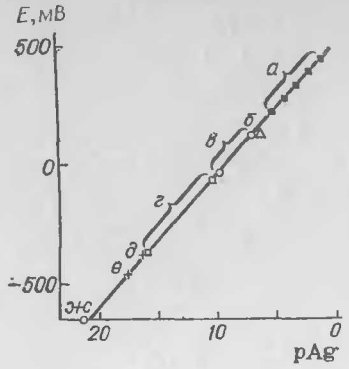


Рис. III. 3. Калибровочная кривая для твердого мембранного Ag_2S-электрода, селективного к ионам Ag^+.

Области, реализуемые в системах: $AgNO_3$ (*а*), $AgCl + (1-10^{-3})$ *M* Cl^- (*в*); $AgI + (0{,}1-10^{-6})$ *M* I^- (*г*).

Точки, реализуемые в системах: $Ag_3PO_4 + 0{,}1$ *M* Na_3PO_4 (*б*), CuS + + 1*M* NaOH + Аскорбиновая кислота (*д*); PbS + 1*M* NaOH + Аскорбиновая кислота (*е*), 10^{-6} *M* Na_2S + + 1*M* NaOH + Аскорбиновая кислота (*ж*).

Сульфид серебра существует в двух модификациях: кубической (α-Ag_2S), которая является электронным проводником и стабильна выше 176 °С, и моноклинной (β-Ag_2S) с ионной проводимостью, стабильной при низких температурах [204].

Ag_2S-Электрод в растворах $AgNO_3$ обладает полной Ag^+-функцией в интервале концентраций 10^0—10^{-7} *M* Ag^+. Нижний концентрированный предел обусловлен нестабильностью растворов при концентрациях ниже 10^{-7} *M* Ag^+.

Однако можно измерить очень низкие концентрации свободных ионов Ag^+ в присутствии комплексообразователей или осадителей, которые создают буферность раствора относительно измеряемого иона. Из рис. III. 3 видно, что Ag^+-функция рассматриваемого электрода следует уравнению Нернста до 10^{-20} *M* [412] (несколько иона серебра в 1 мл измеряемого раствора). На рис. III. 3 отмечены точки на прямой или ее области, реализуемые с помощью тех или иных растворов или гетерогенных систем.

Из равновесия для электродно-активного материала

$$Ag_2S \rightleftarrows 2Ag^+ + S^{2-}$$

определяемого $ПР_{Ag_2S}$, следует, что потенциал Ag_2S-электрода можно выразить через активность ионов S^{2-}

$$\varphi = \varphi^\circ_S - \frac{\vartheta}{2} \lg a_S$$

S^{2-}-Функция экспериментально выполняется в соответствии с уравнением Нернста ($dE/d\lg a_S = = 29{,}6$ мВ при 25 °С) в интервале от 10^{-2} до 10^{-7} M в сильнощелочных сульфидных растворах. В растворах же с избытком HS^- и H_2S активность ионов S^{2-} может быть измерена до 10^{-19} M.

Время отклика потенциала Ag_2S-электрода составляет не более нескольких секунд. На потенциал рассматриваемого электрода влияют ионы Hg^{2+} и CN^- (только при высоких концентрациях) [205]. Влияние ионов CN^- обусловлено реакцией:

$$6CN^- + Ag_2S \rightleftarrows S^{2-} + 2Ag(CN)_3^{2-}$$

Приближенно оцененный коэффициент селективности $K_{S/CN}$ равен $\sim 10^{-2}$, что указывает на заметное влияние ионов CN^- только при достаточно высоких концентрациях цианида. В отсутствие ионов Ag^+ Ag_2S-электрод ведет себя как обратимый к ионам Hg^{2+} и используется (при титровании раствором Hg^{2+}) для определения тиосульфата в присутствии сульфида, для одновременного определения сульфида, тиосульфата и фенилмеркаптана и для определения полисульфидов.

В настоящее время имеется три главных типа Ag_2S-электродов, основу которых составляют:

I. спрессованная поликристаллическая мембрана Ag_2S [выпускается многими крупными фирмами (Orion и др.)];

II. монокристалл Ag_2S (выпускается в Чехословакии фирмой Crytur);

III. мембрана, полученная из осадка Ag_2S, внедренного в силиконовый каучук [206] (выпускается в Венгрии фирмой Radelkis).

Перед употреблением эти электроды необходимо вымачивать 1—2 ч в 10^{-3} M растворе $AgNO_3$. Материал для приготовления электродов следует тщательно очищать. Осаждать Ag_2S рекомендуется избытком сульфида или газообразным H_2S, что обеспечивает лучшие условия получения материала стехиометрического состава, особенно после тщательной очистки [205]. Приводим некоторые случаи применения Ag_2S-электрода:

определение анионов (CN^-, Cl^-, Br^-, I^-), тиомочевины, *n*-уразина, тиоацетатамида, тиольных групп титрованием с $AgNO_3$, прямое определение ионов Ag^+ [207];

определение сероводорода и сульфидов в воздухе, воде, бумаге, коже, пиве и других материалах [208, 209].

В обычной конструкции ионоселективного электрода с твердой мембраной внутренняя поверхность мембраны контактирует со стандартным раствором электролита, в который погружен вспомогательный электрод, чаще всего хлорсеребряный, создающий обратимый переход от ионной проводимости в электролите к электронной проводимости в металлическом проводнике. Однако гораздо удобнее внутренний контакт создавать с помощью твердых веществ (графита, металлов и др.). Такие электроды носят название твердофазных (или полностью твердофазных) (см. гл. VI). Токоотводящий контакт в них механически присоединен к внутренней поверхности мембраны.

Камманн и Речниц [203] измеряли плотность тока обмена для твердофазного Ag_2S-электрода и показали, что лимитирующим процессом является перенос на границе мембрана — Ag, в то время как процесс обмена между раствором и поверхностью мембраны протекает очень быстро. Поскольку рассматривается сульфидный раствор, авторы считают, что на границе мембрана — Ag протекает процесс: $2Ag^+ + S^{2-} \rightleftarrows \rightleftarrows Ag_2S$ (кристаллическая решетка).

III.4. ГАЛОГЕНСЕРЕБРЯНЫЕ И НЕКОТОРЫЕ ДРУГИЕ ЭЛЕКТРОДЫ НА ОСНОВЕ СОЛЕЙ СЕРЕБРА

Прежде чем начать описание свойств этой группы электродов, укажем, что гомогенные электроды с твердыми мембранами, т. е. со спрессованными таблетками-мембранами или монокристаллами, принципиально не отличаются от так называемых гетерогенных, мембраны которых содержат такие же труднорастворимые соли, внедренные в пластическую (парафин, силиконовый каучук и др.) матрицу.

Наиболее удачными во всех отношениях системами для создания электродов с функциями галоген-

ионов оказались смеси твердых электролитов AgX (X — Cl, Br, I) с Ag_2S. При изготовлении AgX — Ag_2S-электродов AgX в виде тонкого порошка диспергируют в Ag_2S. Последний из-за значительно меньшей растворимости (по сравнению с галогенидами серебра, а также роданидом и цианидом) выполняет роль химически инертной матрицы. Следует отметить, что Ag_2S относится к полупроводникам нестехиометрического состава, у которых электрические характеристики зависят от условий получения образца и его чистоты. Однако эти особенности Ag_2S сказывается главным образом на электропроводности мембран.

Первым попытался создать электроды с твердыми мембранами из AgX в 1908 г. Габер [210]. Он исследовал разность электрических потенциалов на границе фаз твердый AgX — водный раствор AgX и установил, что эта разность потенциалов подчиняется уравнению Нернста. Позже изучение твердых мембран из AgX выполнили Кольтгофф и Сандерс [211], а также Никольский и Вдовенко [212]. Однако из-за высокого сопротивления, наличия фотоэффекта и влияния окислителей и восстановителей электроды с твердыми мембранами из чистых AgX не нашли применения в ионометрии.

Проводимость в AgX-мембранах осуществляется ионами Ag^+ по дырочному механизму Френкеля. Мембранная фаза имеет постоянный состав, и диффузионный потенциал внутри мембраны равен нулю. Потенциал галогенсеребряных электродов подчиняется уравнению Нернста.

В настоящее время имеется три типа AgX-электродов:

I. Основу мембраны составляет смесь AgX и Ag_2S [43, гл. 2] (электроды этого типа выпускают многие фирмы). Как уже отмечалось, такой состав мембран устраняет недостатки монокристаллических AgCl- и AgBr-электродов и, что особенно важно, позволяет получить AgI-электрод, так как мембраны из чистого AgI механически неустойчивы и легко растрескиваются. Это обусловлено тем, что твердый AgI в зависимости от температуры и давления может находиться в различных модификациях. Иодид серебра

в мембране, приготовленной спеканием или прессованием, возвращается к модификации, устойчивой при комнатной температуре, в результате чего в мембране могут образоваться трещины и другие дефекты. Из смеси AgI — Ag_2S получаются вполне устойчивые в механическом отношении электроды, возможно, благодаря образованию определенного соединения.

II. Основу мембраны составляет смесь монокристаллов AgCl и AgBr (электроды этого типа выпускают фирмы Crytur и Philips). Для AgI-электродов применяют смесь поликристаллических AgI и Ag_2S.

III. Основу мембраны составляют осадки галогенидов серебра, внедренные в силиконовый каучук. Этот тип электродов является самым старым; он предложен Пунгором с сотр. [206] (выпускает фирма Radelkis, Венгрия). Качество мембран зависит от физической природы и количества осадка, введенного в мембрану, и от способа образования мембранной поверхности. Предложено [213] смешивать силиконовый каучук, вулканизированный при нормальной температуре, с порошком AgX и прессовать между полиэтиленовыми или поливинилхлоридными пластинками.

Перед употреблением электроды необходимо вымачивать в соответствующем растворе галогенида. Эти электроды обычно дают функцию несколько ниже теоретической ($\partial E/\partial \lg a_X \approx 56$ мВ вместо 59 мВ). Сопротивление электродов ~ 10 МОм. Электроды, изготовленные фирмой Coleman на полимерной матрице, имеют сопротивление много ниже 10 МОм.

С AgCl-электродом можно определять ионы Cl^- в интервале концентраций $10^{-5} - 6\,M$ [214]. Для AgI-электрода нернстовская зависимость потенциала наблюдается до $10^{-6}\,M$ I^-. С помощью последнего можно титровать смеси галогенидов. Потенциометрическое определение с галогенсеребряными электродами осложняется присутствием в исследуемом растворе сульфида, тиосульфата и цианата или восстановителей. Ион Hg^{2+} можно определять титрованием его раствором NaI с AgI-электродом.

Кроме галогенсеребряных электродов в практике электродов с мембранами на основе солей серебра нашли применение ионоселективные CN^-- и SCN^--электроды. CN^--Электрод можно получить из AgI-электрода, так как последний является селективным для ионов CN^-.

Электроды гетерогенного типа с SCN^--функцией получены на основе смеси Ag_2S с AgSCN [215]; их применяют для определения констант стабильности роданидных комплексов. Для определения ионов SCN^- можно применять также $AgBr^-$-электрод [216].

Данные табл. III. 1 позволяют судить о мешающем действии различных ионов при определениях с AgX- и AgCN-электродами.

Таблица III 1

Коэффициенты селективности $K_{Y/X}$ для AgCl-, AgBr-, AgI- и AgCN-электродов фирмы Philips
(Y—Cl^-, Br^-, I^- и CN^-)

Влияющий ион X	AgCl	AgBr	AgI	AgCN
Cl^-	1	$6 \cdot 10^{-3}$	$6{,}6 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-5}$
Br^-	1,2	1	$6{,}5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$
I^-	86,5	20	1	3
CN^-	400	25	0,34	1
OH^-	$2{,}4 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	—	—
CO_3^{2-}	$3 \cdot 10^{-3}$	$2{,}3 \cdot 10^{-3}$	$1{,}2 \cdot 10^{-4}$	$3{,}6 \cdot 10^{-4}$
CrO_4^{2-}	$1{,}8 \cdot 10^{-3}$	$1{,}6 \cdot 10^{-3}$	$3{,}7 \cdot 10^{-3}$	$1{,}4 \cdot 10^{-2}$
$S_2O_3^{2-}$	60	1,5	$7{,}1 \cdot 10^{-4}$	$2{,}2 \cdot 10^{-3}$

Приводим некоторые литературные ссылки, в которых описаны применения AgCl-электрода для определения Cl^--ионов:

молоко [217]; фруктовый сок [218]; водно-спиртовые смеси [219];

минеральные фосфаты и силикаты [220]; гидроокись алюминия [221]; соединения иттрия [222]; пестициды [223];

сахарное [224] и фармацевтическое [225] производства;

гальванические ванны [226].

Кроме того, AgCl-электрод служит для определений Cl^--иона при анализе:

гидроокиси калия [227];

хлористого водорода в газовых смесях [206];

хлоридных комплексов Zn, Cd и Mg [228];

на микросодержание в органических соединениях и аминогруппах [229];

равновесных смесей [230]

III.5. ЭЛЕКТРОДЫ НА ОСНОВЕ СУЛЬФИДОВ (ХАЛЬКОГЕНИДОВ) НЕКОТОРЫХ ДВУЗАРЯДНЫХ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ

Мембраны для электродов этого типа получают из смесей сульфида серебра и сульфида (халькогенида) соответствующего металла. Наибольшее значение для практики имеют медный, свинцовый и кадмиевый поликристаллические электроды, поскольку именно для этих ионов получены поликристаллические электроды с хорошими электродными характеристиками.

Функционирование таких электродов основано на следующих равновесных процессах. Обозначим двузарядный ион металла через M^{2+} и запишем реакции диссоциации:

$$MS \rightleftarrows M^{2+} + S^{2-} \quad \text{и} \quad Ag_2S \rightleftarrows 2Ag^+ + S^{2-}$$

Постоянство активностей a_{MS} и a_{Ag_2S} позволяет выразить активность ионов серебра через произведения растворимости $ПР_{Ag_2S} = a_{Ag}^2 a_{S^{2-}}$ и $ПР_{MS} = a_M a_S$

$$a_{Ag} = \sqrt{\frac{ПР_{Ag_2S} a_M}{ПР_{MS}}} \qquad \text{(III. 12)}$$

Подставляя выражение (III. 12) в уравнение Нернста для электрода с Ag^+-функцией, получим выражение для потенциала

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{\vartheta}{2} \lg a_M$$

т. е. электрод в отсутствие избытка ионов Ag^+ обратим к ионам M^{2+} (Cu^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+} и др.). Чтобы электрод с мембраной, состоящей из тонкоизмельченного сульфида двузарядного иона металла в матрице сульфида серебра, обладал соответствующей M^{2+}-функцией, необходимо выполнение условия

$ПР_{MS} \gg ПР_{Ag_2S}$, но в то же время $ПР_{MS}$ должно быть достаточно малым, так как нижний концентрационный предел чувствительности электрода определяется растворимостью соответствующего сульфида.

Медь-селективный электрод

Электроды с твердой мембраной, обратимые к ионам Cu^{2+}, впервые получены Россом [231]. Для выяснения условий стабильности работы электрода поверхность мембраны исследовали микроскопически. В результате работы электрода были обнаружены заметные изменения поверхностного слоя, что сказывалось на потенциале электрода. Для восстановления свойств мембраны предложено полировать ее поверхность. Для Cu^{2+}-электрода в проспекте фирмы Orion приводятся следующие характеристики: концентрационный интервал раствора — от насыщенных до 10^{-8} *M*, температурный интервал 0—80 °C, максимальное содержание мешающих ионов (S^{2-}, Ag^{+}, Hg^{2+}) $\leqslant$ $\leqslant 10^{-7}$ *M*. Исследуемый раствор не должен содержать больших количеств ионов Cl^{-}, Br^{-}, Fe^{3+}, Cd^{2+}. Интервал pH, в пределах которого могут функционировать электроды, зависит от концентрации Cu^{2+} в растворе и лежит в области 2—8.

Электрод создан на основе сульфидов меди и серебра. Ионы Cl^{-} (и Br^{-}) влияют на потенциал электрода из-за реакции, которая может протекать на поверхности мембраны:

$$Ag_2S + Cu^{2+} + 2Cl^{-} = 2AgCl + CuS$$

Обратимый к ионам Cu^{2+} электрод может быть изготовлен также из низшего окисла меди Cu_2S [232].

Твердые Cu^{2+}-электроды применимы при изучении систем, содержащих окислители и восстановители [233]. В случае очень высокого содержания ионов Cl^{-}(Br^{-}) электрод приобретает Cl^{-}(Br^{-})-функцию [234]. Подробно эти электроды исследованы в работах [235].

Аналогичные по свойствам электроды, содержащие вместо сульфидов селениды и теллуриды меди, предложены Хирата [236]. Чехословацкая фирма

Crytur изготовляет электроды для определения ионов Cu^{2+} на основе монокристаллической мембраны с эмпирическим составом кристалла $Cu_{1,8}S$. Эти электроды успешно применяют для потенциометрического титрования [237].

Кроме кристаллического на основе $Ag_2S - CuS$ получены [238] два других электрода: один с мембраной из CuS, внедренного в медный порошок, а другой с мембраной из Cu_2S — внедренного в силиконовый каучук. У этих электродов исследована электродная функция по отношению к ионам Cu^{2+} в зависимости от pH, присутствия влияющих ионов, температуры и типа матрицы. В литературе обсуждаются различные модификации Cu^{2+}-электрода. Представляет интерес, в частности, так называемый электрод с керамической мембраной.

Подробно изготовление поликристаллического Cu^{2+}-электрода описано Ковингтоном [239]. Власов с сотр. [240] предложили поликристаллический электрод на основе смеси $Cu_2S - Ag_2S$ с твердым внутренним медным или ртутным контактом. Они нашли, что мембраны, содержащие 70% Cu_2S и полученные прессованием при 200 °C, дают электроды, пригодные для определения ионов Cu^{2+} в пределах концентраций 10^{-1}—10^{-6} *M*.

Рядом исследователей описано использование полупроводника Cu_2S как материала для Cu^{2+}-электрода (оптимальный состав $Cu_{1,79}S$) [241]. Электроды с Cu^{2+}-функцией хорошо зарекомендовали себя при определении констант стабильности комплексов Cu(II) с различными органическими лигандами [242]. Эти электроды широко используют в потенциометрическом титровании.

Cu^{2+}-Электрод 94-29 фирмы Orion применен для потенциометрического определения меди в морской воде [243]. Применение ЭДТА для титрования с Cu^{2+}-электродом позволяет определять в водах содержание Ca^{2+} и Mg^{2+} [244]. Рассматриваемые Cu^{2+}-электроды использовали для определения конечной точки в хелатометрическом титровании металлических ионов в водной и неводных средах [245], для непосредственного потенциометрического определения ионов Cu^{2+}, комплексометрического титрования ионов Cu^{2+}

и Th^{4+} и в других случаях потенциометрического титрования [246].

Предложены электроды с твердым внутренним контактом — графитовым стержнем (так называемые селектроды) на основе различных препаратов Cu^{2+}: CuS, $CuS - Ag_2S$, $CuS - HgS$. Наибольшим интервалом чувствительности к ионам Cu^{2+} обладают селектроды состава $CuS - Ag_2S$. В работе [247] этот электрод применен для определения констант стабильности комплексов Cu^{2+} с глицином и ЭДТА. Cu^{2+}-селектрод использован для непрерывного контроля активности ионов Cu^{2+} в почвах.

Электрод с мембраной из смеси $CuS - Ag_2S$ оказался применимым [248] для определения железа (III); метод просто и быстро позволяет определять железо в концентрационном интервале 10^{-2}—10^{-5} *M* Fe(III). Изучено влияние на определение железа ряда катионов и анионов, а также pH:

Влияющий ион M	$K_{Fe/M}$	Влияющий ион M	$K_{Fe/M}$
Cu^{2+}	6	Fe^{2+}	$2 \cdot 10^{-3}$
Cu^{2+} (+6 мл салицилальдоксима)	10^{-1}	K^+, NH_4^+, Ca^{2+}, Ba^{2+}, Cd^{2+}	10^{-3}
Ni^{2+}	$5 \cdot 10^{-2}$	Na^+	$< 10^{-3}$
Pb^{2+}	$3 \cdot 10^{-3}$		

Свинец-селективный электрод

Поликристаллическая мембрана свинцового твердого электрода получена из смеси PbS и Ag_2S путем прессования [249]. Фирма Orion выпускает PbS-электроды со следующими характеристиками: концентрационный интервал 10^0—10^{-7} *M*, электрическое сопротивление 1 МОм, температурный интервал 0—80 °C, допустимое содержание ионов Ar^+, Hg^{2+}, Cu^{2+} — не более 10^{-7} *M*. Высокое содержание ионов Cd^{2+} и Fe^{3+} приводит к нарушению Pb^{2+}-функции электрода. Свойства этих электродов подробно см. [232, 236, 249].

Электроды с поликристаллическими мембранами описаны также в работе [250] (мембраны с PbS,

введенным в силиконовую матрицу, также функционируют как Pb^{2+}-электроды).

Время отклика свинцовых гетерогенных поликристаллических электродов менее 2 мин; интервал pH, в котором их можно применять, 2,8—7,0. Нернстовская зависимость потенциала от активности ионов Pb^{2+} выполняется во всем интервале его функционирования.

Предложен также способ термической обработки смеси $PbS - Ag_2S$ с полимером для формирования мембраны свинцового электрода [251], который показал удовлетворительные характеристики.

В работе [252] изучено влияние условий прессования смеси PbS и Ag_2S на электродные свойства мембраны. Наилучшим оказалось давление 1 кПа (10 т/см^2) при 350—500 °С в течение 3 ч. Такой электрод обладает полной электродной функцией в концентрационном интервале ионов Pb^{2+} 10^{-1}—10^{-6} M.

Отметим, что разработан также селектрод [253], обладающий Pb^{2+}-функцией в интервале концентраций 10^{-2}—10^{-11} M Pb^{2+}. Для свинцовых электродов применяли также селениды и теллуриды свинца [252]. Чувствительность к ионам свинца уменьшается в ряду $PbS \approx PbSe > PbTe$, а чувствительность к pH соответствует иному ряду: $PbS < PbSe \ll PbTe$.

Халькогенидные электроды мало пригодны в прямых измерениях, но их используют при потенциометрическом титровании свинца. Ионами, влияющими на потенциал свинцового сульфидного (халькогенидного) электрода гомогенного и гетерогенного типа, являются Ag^{2+}, Hg^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{3+}, S^{2-} и I^-. В прямых потенцио- и титриметрических определениях эти ионы должны практически отсутствовать.

Очень высокая селективность рассматриваемого электрода обеспечила широкое применение его при анализе растворов, содержащих любые ионы, кроме перечисленных выше.

Среди ионоселективных электродов пока не имеется чувствительного и достаточно избирательного к ионам SO_4^{2-}, если не считать ртутносульфатного, малопригодного для практики. Поэтому Pb^{2+}-электрод используют при титровании сульфатов [254]. В одном из методов рекомендуют проводить титрование в при-

сутствии 50% диоксана. При этом должны отсутствовать фосфаты (и хлориды в больших концентрациях). Кроме потенциометрического титрования сульфатов Pb^{2+}-электроды можно применять для определения ионов $C_2O_4^{2-}$, CrO_4^{2-}, $Fe(CN)_6^{4-}$, WO_4^{2-} и некоторых других. Предложен метод определения микроколичеств ортофосфатов потенциометрическим титрованием перхлоратом свинца с твердым Pb^{2+}-электродом в качестве индикаторного в забуференном растворе (pH $\approx$ $\approx$ 8,5) [255]. Важное применение нашли Pb^{2+}-электроды при определении свинца в случаях отравлений [256], а также в газах [257], морской воде [258], крови, слюне, моче [259].

Кадмий-селективный электрод

Электрод с твердой мембраной, селективный по отношению к ионам Cd^{2+}, получают прессованием смеси CdS и Ag_2S [43, гл. 2]. Для промышленного Cd^{2+}-электрода 94-48 фирма Orion в проспектах сообщает следующие характеристики: концентрационный интервал 10^0—10^5 *M* Cd^{2+}, электрическое сопротивление 1 МОм, температурный интервал 0—80 °С. Приводим коэффициенты электродной селективности Cd^{2+}-электрода фирмы Orion [260]:

Влияющий ион X	$K_{Cd/X}$	Влияющий ион X	$K_{Cd/X}$
Fe^{2+}	196	Mg^{2+}	$1{,}6 \cdot 10^{-4}$
Tl^{+}	122	SO_3^{2-}	$7 \cdot 10^{-5}$
Pb^{2+}	6,1	CrO_4^{2-}	$5{,}1 \cdot 10^{-5}$
Mn^{2+}	2,7	CO_3^{2-}	$1{,}7 \cdot 10^{-5}$
H^{+}	2,41	I^{-}	$6{,}1 \cdot 10^{-6}$
Cd^{2+}	1,0	OH^{-}	$1{,}5 \cdot 10^{-6}$
Al^{3+}	$1{,}3 \cdot 10^{-1}$	K^{+}	$6{,}7 \cdot 10^{-8}$
Ni^{2+}	$3{,}2 \cdot 10^{-2}$	Na^{+}	$3{,}2 \cdot 10^{-8}$
Fe^{3+} (в $HClO_4$)	$3 \cdot 10^{-2}$		
Co^{2+}	$2 \cdot 10^{-2}$		
F^{-}, Cl^{-}, Br^{-}, SO_4^{2-}, ClO_4^{-}	$\sim 10^{-2}$		
Zn^{2+}	$4{,}1 \cdot 10^{-4}$		
Ca^{2+}	$2{,}2 \cdot 10^{-4}$		

Cd^{2+}-Электроды на основе сульфидов получают различными способами. Например, к смеси $CdS - Ag_2S$ добавляют Cu_2S и формируют мембрану. В работе [261] подробно исследованы способы приготовления сульфидов и горячего прессования смеси $CdS - Ag_2S$ с полиэтиленом. Наилучшие результаты (нернстовская зависимость потенциала) получены при горячем способе получения мембраны и соосаждения $CdS - Ag_2S$ из кислых растворов при пропускании в смесь сероводорода.

Кадмиевый электрод имеет ограниченную область pH, в которой он работает как строго обратимый к ионам Cd^{2+}. В щелочных растворах ограничение функции электрода связано с образованием гидроокиси кадмия. Предложен Cd^{2+}-электрод на основе графитового контакта — кадмиевый селектрод [262]. Калибровку Cd^{2+}-электродов производят в буферных растворах с pH = 6, 7 и 9. В этих растворах растворимость CdS меньше, чем в кислых. Калибровочная прямая захватывает область низких концентраций ионов Cd^{2+}.

Cd^{2+}-Электроды используют при потенциометрическом титровании [262] и для определения сульфидов в жидкостях бумажного производства.

Железо-селективный халькогенидный электрод

Кроме электродов описанного типа распространены и электроды из халькогенидных стекол. Например, на основе халькогенидного стекла (60% Se, 28% Ge, 12% Sb) с добавкой железа, кобальта или никеля создан Fe^{3+}-электрод [264], функционирующий в интервале 10^{-5}—10^{-1} M Fe^{3+}. Отмечена высокая селективность электрода к ионам Fe^{3+} в присутствии Fe^{2+}-ионов.

Такого типа электроды обладают скорее механизмом окислительно-восстановительного потенциала, чем ионообменным. Окислительный потенциал Fe^{3+}-электрода может быть описан уравнением:

$$\varphi = \varphi^\circ + \vartheta \lg \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}}$$

С другой стороны, потенциал ионообменного электрода равен

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{\vartheta}{3} \lg \frac{a_{Fe^{3+}}}{\bar{a}_{Fe^{3+}}}$$

Экспериментально найден угловой коэффициент зависимости φ от $\lg a_{Fe^{3+}}$ (при $a_{Fe^{2+}} = \text{const}$); он оказался равным 60 мВ, что отвечает уравнению для редокс-механизма.

Предложен и другой мембранный электрод с Fe^{3+}-функцией из того же халькогенидного стекла $Fe_nSe_{60}Ge_{28}Sb_{12}$ ($n = 1{,}3$—2), испытанный в перхлоратных, хлоридных и нитратных растворах. Угловой коэффициент оказался равным 57,6 мВ в интервале концентрации 10^{-2}—10^{-5} M Fe^{3+} [264].

Электрод, также обратимый к иону Fe^{3+} в концентрационном интервале 10^{-1}—10^{-4} M, был выполнен на платиновой проволоке, покрытой электродноактивной пастой, состоящей из соли тетрахлороферрата(III), трикаприлметиламмония в поливинилхлоридной матрице; он оказался селективным в присутствии Cu^{2+}, Al^{3+}, NO_3^-, F^- и SO_4^{2-}. Fe^{3+}-функцию электрода нарушают катионы Sn^{2+}, Hg^{2+}, Fe^{2+}, Zn^{2+}. Электрод применяют при анализе железных руд.

Полностью твердофазные электроды

В последние годы применительно к электродам с твердыми мембранами обсуждаются вопросы чувствительности их при низких активностях. Морф, Кар и Симон [265] наблюдали отклонения от нормального значения в разбавленных сульфидных растворах потенциала для Ag_2S-электрода и в иодидных растворах для AgI-электрода. Эти отклонения связаны с различными процессами, в частности с адсорбцией общего с солью иона. Поведение электрода из Ag_2S в сильной степени зависит от метода приготовления материала мембраны [205].

Получили развитие работы по созданию электродов с мембранами с твердым внутренним контактом, так называемых полностью твердофазных [266]. Морф и сотр. [265] развивают теоретические пред-

ставления о влиянии дефектов в твердой фазе галогенидов и сульфида серебра на зависимость электродного потенциала от активности электродно-активных ионов. Основная идея заключается в том, что концентрация серебряных ионов вблизи мембраны в случае селективности ее к последним определяется суммой

$$[Ag]_M = [Ag^+]_{доб} + [Ag^+]_{раст} + [Ag^+]_{деф}$$

где $[Ag^+]_{доб}$, $[Ag^+]_{раст}$ и $[Ag^+]_{деф}$ — концентрации ионов серебра, добавленных к раствору, возникших за счет растворения мембраны и перенесенных в раствор из дефектных мест решетки.

В результате небольших преобразований для потенциала мембранного электрода получается уравнение

$$\varphi = \varphi^{\circ}_{Ag^+/Ag} + \frac{RT}{F} \ln \left([Ag^+]_{доб} + [Ag^+]_{деф} \right)$$

или для аниона X:

$$\varphi = \varphi^{\circ}_{Ag^+/Ag} + \frac{RT}{F} \ln ПР_{AgX} - \frac{RT}{F} \ln \left([X^-]_{доб} - [Ag^+]_{деф} \right)$$

Для $[Ag^+]_{деф} - [X]_{доб} \gg 2(ПР_{AgX})^{1/2}$ имеем:

$$\varphi = \varphi^{\circ}_{Ag^+/Ag} + \frac{RT}{F} \ln \left([Ag^+]_{деф} - [X^-]_{доб} \right)$$

Из полученных Морфом уравнений для мембранного потенциала следует, что значение φ зависит от дефектов кристаллической решетки AgX. Форма и смысл этих уравнений для мембранного потенциала отличаются от обычных за счет осложнений, возникающих в полностью твердофазном электроде

Полностью твердофазные электроды подробно изучаются Баком [266], который и предложил их название (all solid) [266, с. 28].

В последнее время в литературе появились предложения создавать полностью твердофазные электроды путем контакта мембраны не с собственным, а посторонним металлом. В качестве материалов предложены гидрофобизированный графит, платина и ртуть [268]. В случае контакта мембраны с посторонним проводником (с электронной проводимостью)

вряд ли можно ожидать установления равновесия на границе раздела фаз мембрана — проводник.

В общем случае контакт мембраны с посторонним электронным проводником может ухудшать характеристики электрода по сравнению с жидким внутренним заполнением. В работе [269] проведено сравнительное исследование полностью твердофазных электродов с мембраной из Ag_2S и показано, что Ag^+-функция электрода Ag/Ag_2S близка к таковой обычного электрода с внутренним жидкостным заполнением, в то время как функция электрода с внутренним контактом из гидрофобизированного графита получается неполной.

Для многих твердых мембран создать контакт с металлом, входящим в виде иона в состав мембранной труднорастворимой соли, без существенного ухудшения их характеристик по ряду причин очень трудно. Поэтому перспективность полностью твердофазных электродов является дискуссионной. Особенно сложными в отношении обратимого перехода от ионной к электродной проводимости мембраны к металлической проводимости внутреннего контакта являются монокристаллические LaF_3-мембраны с анионной функцией. Для последних не подходит в качестве проводника ни металлический лантан, ни контакты, применяемые в галогенсеребряных электродах, а желателен внутренний контакт с анионной проводимостью. В работе [268] испытаны металлические слои, нанесенные на монокристаллическую мембрану напылением металлов Ag, Au, Al, Pb; изучены также слои, полученные путем заливания внутрь мембраны низкотемпературных сплавов (олово и свинец). Использовали также и ртутный контакт.

Удовлетворительных результатов, однако, получить не удалось. Потенциал существенно изменялся во времени и обнаруживал гистерезисные изменения при изменении концентрации [268].

Предложено [202, 268] вводить в твердый материал, заменяющий внутренний жидкий раствор сравнения, определенное количество ионов F^-, относительно которых мембрана обратима. Фторид вносили в коллоидное высокодисперсное серебро для обеспечения высокого содержания фторида на

поверхности контакта. Устойчивые и воспроизводимые результаты были получены для электродов, твердофазный внутренний контакт которых представляет коллоидный фторсеребряный осадок, полученный смешением растворов электролитов KF, $AgNO_3$. По своим характеристикам твердофазный LaF-электрод с внутренним заполнением фторсеребряным компаундом не уступает фторидному электроду с жидким внутренним раствором. Предложенный способ может найти применение и для других полностью твердофазных электродов.

Приводимые в *Приложениях II* и *III* сведения о наиболее важных в практическом отношении моно-, поликристаллических гомогенных и гетерогенных электродах показывают, что гомогенные электроды с Ag^{+}-, Cd^{2+}-, Cu^{2+}-, Pb^{2+}-, Cl^{-}-, Br^{-}-, SCN^{-}- и CN^{-}-функциями на основе Ag_2S-матрицы и монокристаллов (LaF_3, Ag_2S) *по основным параметрам* существенно не отличаются от электродов с гетерогенными мембранами с тем же электродно-активным веществом, внедренным в полимерную матрицу (например, силиконовый каучук). Электроды с моно- и поликристаллическими мембранами отличаются высокой селективностью к определенному иону, которая зависит от произведения растворимости соответствующей соли [сульфидов металлов или галогенидов (цианидов, роданидов) серебра]. Применение вместо сульфидов селенидов, теллуридов не привело к электродным системам с новыми или улучшенными свойствами. Помехи в работе электродов с твердыми мембранами создают различные процессы, связанные с образованием твердых растворов, содержащих основной и мешающие ионы, дающие более растворимые соли. Возможны также реакции образования менее растворимой соли серебра на поверхности мембраны. При этом ион, образующий соль серебра с меньшим ПР, при определенной концентрации его в растворе резко нарушит первоначальную электродную функцию (поверхность мембраны покрывается полностью менее растворимым соединением). Помехи при применении твердых электродов могут быть вызваны присутствием в растворе лигандов, образующих растворимые комплексы. Например, ионы лан-

тана образуют очень прочные растворимые цитратные комплексы, что приводит к растворению LaF_3-мембраны в соответствии с реакцией:

$$LaF_3 + Cit^{3-} \rightleftarrows LaCit + 3F^-$$

В достаточно разбавленных растворах образующиеся таким путем ионы F^- могут существенно изменить концентрацию их в растворе.

В целом электроды с твердой мембраной менее подвержены воздействию посторонних ионов, чем электроды с жидкими мембранами. Дальнейшее развитие электродов с твердыми мембранами требует детальных исследований физико-химических свойств чистых и смешанных твердых электролитов, например AgX и Ag_2S. Выбор материала мембраны в существенной степени зависит от установления связи структуры ее с типом проводимости и от соотношения в мембране электронной и ионной составляющей, а также от механизма переноса зарядов. Параллельное изучение электрических и электродных свойств таких мембран — первоочередная задача в области исследований твердокристаллических ионоселективных электродов.

III.6. СТЕКЛЯННЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ

Стеклянные электроды — старейшие и наиболее распространенные ионоселективные мембранные электроды [5, *M. Cremer, F. Haber*]. Начальная стадия их разработки была связана с задачами измерения pH растворов. «Стеклянные pH-метры» начали выпускаться промышленностью многих стран и достигли высокого совершенства, а сам стеклянный электрод стал одним из самых распространенных контрольно-измерительных приборов. Современный стеклянный электрод для измерения pH является высокоселективным прибором. Его коэффициент селективности $K_{H/M}$ для ионов водорода относительно почти всех ионов характеризуется значениями $\sim 10^{-15}$.

В середине нашего столетия были разработаны и начали выпускаться в разных странах стеклянные электроды с металлическими функциями (Na^+, K^+, Ag^+ и др.). Наконец, с 1972 г. на Гомельском ЗИП начался выпуск разработанных кафедрой физической

химии ЛГУ стеклянных электродов для измерения окислительного потенциала (табл. III. 2) [270, 271].

Таблица III.2

Стеклянные электроды, изготавливаемые Гомельским ЗИП

Марка электрода и измеряемая величина	Пределы измерения	Интервал температур °С	Сопротивление электродов, МОм (20 °С)
ЭСЛ-ИГ, pH	—0,5—12,7	15—100	500±250
ЭСЛ-41Г, pH	0—12,7	—5—40	50±40
ЭСЛ-43, pH	0—12	0—50	50±40
ЭСЛ-63, pH	0—14	25—100	700±300
ЭСЛ-51Г, pNa	0—3	0—60	50±30
ЭСЛ-51, pNa	—0,5—4	0—100	50±30
ЭСЛ-51, pAg	0—5		
ЭСЛ-91, pK	0—3,5	0—80	20±15
ЭСЛ-91, pNH_4	0—3,5	0—80	20±15
ЭО-01 (стеклянный, редоксметрический)	—	0—90	0,05—1,0
ЭСП-01, pH	0—14	25—100	700±400
ЭСП-04, pH	0—12	0—40	50±40
ЭСП-06, pH	0—14	25—100	
ЭСП-31, pH	0—11,5	70—150	1300±300
ЭСП-05, pNa	—0,5—4	5—100	120±70

В основе теории стеклянного электрода лежит представление о том, что стекло — это ионообменник, который может вступать в ионообменное взаимодействие с раствором [18]:

$$\overline{A}^+ + B^+ \rightleftarrows A^+ + \overline{B}^+$$

Стекло при этом рассматривают как твердый электролит (ионный).

Приведенный процесс был рассмотрен в гл. I как причина установления разности потенциалов между стеклом и раствором, зависящей от активностей обменивающихся ионов в растворе. Выведенные там уравнения (I. 12), (I. 13) и явились количественной основой теории стеклянного электрода [18], которая впоследствии была распространена на другие мембранные электроды. Из этой теории и из экспериментальных работ следует, что стекла, состоящие из

окислов натрия, кальция и кремния, обладают резко выраженным специфическим сродством к ионам H^+. Вследствие этого при соприкосновении с водными растворами в поверхностном слое стекол образуется слой, в котором ионы Na^+ оказываются почти полностью замещенными на ионы H^+. Поэтому мембранный электрод, изготовленный из такого стекла, обладает H^+-функцией, т. е. его потенциал подчиняется уравнению (I. 12), в котором $A - H^+$, а $B - Na^+$. Так как коэффициент селективности очень мал ($K_{H/Na} \approx \approx 10^{-12}$), то это уравнение для несильнощелочных растворов принимает форму:

$$\varphi = \varphi^\circ + \vartheta \lg a_H = \varphi^\circ - \vartheta \, pH$$

Только при очень высоких значениях pH, при которых $a_H \ll K_{H/Na} a_{Na}$, электрод приобретает Na^+-функцию:

$$\varphi = \varphi^\circ + \vartheta \lg K_{H/Na} + \vartheta \lg a_{Na}$$

Введение в состав стекла окислов бария, цезия, лантана и замена натрия на литий значительно расширяет диапазон H^+-функции стеклянного электрода. В настоящее время имеется набор составов стекла, позволяющий проводить измерения pH со стеклянными электродами в диапазоне от —2 до 14 (и даже выше) и при температурах до 100—150 °С (см. табл. III. 2).

Введение в состав стекла окислов алюминия и бора в сильной степени снижает H^+-функцию стеклянного электрода ($K_{H/Na}$ возрастает до значений 10^{-2}—10^{0}). Таким путем удалось создать ионоселективные стеклянные электроды для ионов Na^+, K^+, NH_4^+, Li^+, Ag^+, Tl^+. Подобные электроды выпускаются рядом иностранных фирм, а в Советском Союзе Гомельским ЗИП под марками ЭСЛ-51Г и ЭСЛ-91.

В аналитической химии и в других областях науки, а также в народном хозяйстве за последнее время нашли применение стеклянные электроды для измерения окислительных потенциалов растворов. Они позволяют контролировать ход процессов в микробиологической промышленности, в виноделии, при анализе сточных вод целлюлозно-бумажной промышленности,

в анилинокрасочной промышленности и во многих других областях науки и техники. Особенность этих редокс-электродов — их нечувствительность к растворенным газам — кислороду и водороду, а также к веществам, отравляющим платиновый электрод. В состав стекол, из которых изготавливаются такие электроды, входят окислы железа (III и II) или титана (IV и III), которые обусловливают электронный характер проводимости стекол.

Теория и практическое применение различных стеклянных электродов описаны в ряде монографий и обзоров [21, 273, 321], к которым и следует обратиться за более подробными сведениями в этой области.

Глава IV

ГАЗОВЫЕ И ФЕРМЕНТНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ

Особое место в потенциометрических методах анализа занимают газовые (газочувствительные) и ферментные электроды. Существенное отличие последних от ионоселективных — использование промежуточной реакции; в результате последней из молекул определяемых веществ образуются ионы, концентрация которых может быть измерена соответствующим ионоселективным электродом. Таким образом, газовые и ферментные электроды позволяют определять содержание газов и многочисленных классов органических веществ.

IV.1. ГАЗОВЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ

Принцип действия

Газовый электрод включает ионоселективный электрод и сравнительный электрод, контактирующие с небольшим объемом вспомогательного (приэлектродного) раствора, который отделен от исследуемого раствора газовой прослойкой или гидрофобной газопроницаемой мембраной. В основе действия газовых электродов лежат реакции с участием газов, например:

$$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H^+ + HCO_3^- \qquad \text{(IV. 1)}$$

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^- \qquad \text{(IV. 2)}$$

$$SO_2 + H_2O \rightleftarrows H^+ + HSO_3^- \qquad \text{(IV. 3)}$$

$$2NO_2 + H_2O \rightleftarrows NO_3^- + NO_2^- + 2H^+ \qquad \text{(IV. 4)}$$

$$H_2S \rightleftarrows H^+ + HS^- \qquad \text{(IV. 5)}$$

$$X_2 + H_2O \rightleftarrows 2H^+ + XO^- + X^- \qquad \text{(IV. 6)}$$

(X — Cl, Br, I)

и т. д.

Таблица IV.1

Газовые электроды

Определяемый газ	Индикаторный электрод	Фильтр	Состав раствора, смачивающего электрод, *М*	Предел чувствительности, *М*	Оптимальное значение pH в исследуемом растворе
CO_2	pH-Стеклянный электрод	Микропористый (1,5 мкм)	$10^{-2}NaHCO_3 + 10^{-2}NaCl$	$\sim 10^{-5}$	< pH 4
NH_3	То же	Микропористый (тефлон, 0,1 мм)	$10^{-2}NH_4Cl + 0{,}1\ KNO_3$	$\sim 10^{-6}$	> pH 12
SO_2	»	Силиконовый каучук (0,025 мм)	$10^{-3}NaHSO_3$ pH = 5	$\sim 5 \cdot 10^{-6}$	< pH 0,7
NO/NO_2	»	Микропористый (полипропилен, 0,025 мм)	$0{,}02NaNO_2 + 0{,}1KNO_3$	$\sim 10^{-6}$	< pH 0,7
HF	LaF_3-электрод	Микропористый (тефлон)	$1H^+$	$\sim 10^{-5}$	< pH 2
H_2S	Ag_2S-электрод	То же	Цитратный буфер pH = 5	$\sim 10^{-8}$	< pH 5
HCN	То же	»	$10^{-2}KAg(CN)_2$	$\sim 10^{-7}$	< pH 7

Образующиеся ионы регистрируются соответствующим ионоселективным электродом (табл. IV. 1). Поскольку в реакциях (IV. 1)—(IV. 6) появляются или исчезают ионы водорода, то наибольшее применение в газовых электродах для измерения pH нашли стеклянные электроды.

Для реакции (IV. 1) константа равновесия записывается так

$$K_1 = \frac{a_{HCO_3} a_H}{a_{CO_2} a_{H_2O}}$$

и

$$a_H = K_1 \frac{a_{CO_2} a_{H_2O}}{a_{HCO_3}} = K_1 \frac{K' P_{CO_2} a_{H_2O}}{a_{HCO_3}} \qquad \text{(IV. 7)}$$

(K' — коэффициент растворимости, или константа закона Генри).

Следовательно, при $a_{HCO_3} = \text{const}$ и $a_{H_2O} = \text{const}$ в пределах выполнимости закона Генри будет наблюдаться пропорциональность между a_H и P_{CO_2}. Это условие определяет состав электролита, смачивающего стеклянный электрод. В CO_2-электроде применяют раствор, содержащий 10^{-2} M $NaHCO_3$ и 10^{-2} M NaCl (см. табл. IV. 1). Наличие нейтрального электролита обеспечивает постоянство ионной силы раствора.

Для гальванического элемента с переносом, включающего CO_2-электрод:

Сравнительный электрод	H_2O, CO_2 $NaHCO_3$ NaCl	pH-Стеклянный электрод	(I)

э. д. с. равна:

$$E_I = \text{const} + \vartheta \lg P_{CO_2}$$

В общем виде для реакции

$$bB + lL \rightleftarrows qQ + sS$$

где B — определяемый газ; Q — ион, фиксируемый индикаторным электродом; L — растворитель (вода) и S — второй продукт реакции (электродно-неактивный), можно записать:

$$K = \frac{a_Q^q a_S^s}{a_B^b a_L^l}$$

$$a_Q = \left[K \frac{a_B^b a_L^l}{a_S^s} \right]^{1/q} = \left[K \frac{a_L^l}{a_S^s} \right]^{1/q} a_B^{b/q}$$

При a_L и $a_S = \text{const}$ с учетом $a_B = K'P_B$ получим:

$$a_Q = K'' P_B^{b/q}$$

Отсюда э. д. с. элемента (II)

Сравнительный электрод	Раствор B, L, Q, S	Индикаторный электрод	(II)

описывается выражением:

$$E_{II} = \text{const} + \frac{b}{q} \vartheta \lg P$$

Таким образом, при условии соблюдения закона Генри E_{II} является нернстовской функцией от давления газа с угловым коэффициентом $\vartheta b/q$.

Конструкция

В настоящее время известно два типа газовых электродов различной конструкции. Первый тип из них (рис. IV. 1, *а*) предложен Стоу [274] и Северингхаузом с сотр. [275]. При данной конструкции ионоселективный электрод и сравнительный электрод погружены в небольшой объем раствора определенного состава, отделенного от исследуемого раствора гидрофобной газопроницаемой мембраной.

Основные усилия при разработке этого типа газового электрода направлены на улучшение свойств газопроницаемой мембраны. Имеется два вида мембран — гомогенные, представляющие пленку полимера, в которой растворяется диффундирующий газ, и гетерогенные, микропористые, в которых газ диффундирует фактически через воздух, заполняющий поры. В качестве мембран использовали такие различные материалы, как силиконовый каучук [274], тефлон [276], полипропилен, ацетилцеллюлоза, поливинилхлорид, поливинилфторид, полиэтилен и др. [277]. Микропористые мембраны обладают лучшими диффузионными характеристиками по сравнению с гомогенными. Самым удачным мембранным материалом оказался микропористый поливинилиденфторид [278], который используется в газовых электродах фирм Electronic Instrument Ltd (EIL) и Orion.

Второй тип конструкции газового электрода (рис. IV. 1, *б*) отличается от первого тем, что газо-

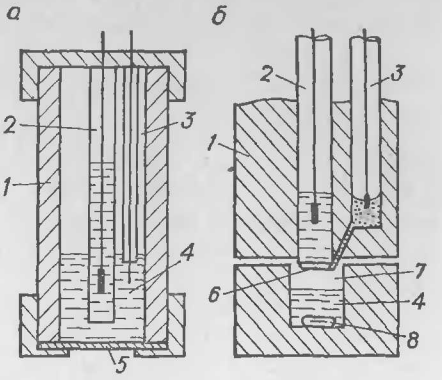


Рис. IV. 1. Устройство газовых электродов с газопроницаемой мембраной (*а*) и газовым зазором (*б*):

1 — корпус электрода; *2* — стеклянный электрод; *3* — внешний сравнительный электрод; *4* — исследуемый раствор; *5* — газопроницаемая мембрана; *6* — слой электролита на чувствительной поверхности pH-электрода; *7* — воздушный зазор; *8* — магнитная мешалка

проницаемая мембрана заменена здесь газовой прослойкой (зазором). Эту конструкцию, предложенную Хансеном и Ружичкой [279], называют электродом с газовым зазором. В данной конструкции для удержания электролита на поверхности индикаторного электрода и создания стандартной по толщине пленки в электролит вводят ПАВ [279] или весь раствор впитывается слоем геля [280].

Оба описанных варианта газового электрода имеют свои достоинства и недостатки. Так, в электроде с гидрофобной мембраной [274, 275]:

не требуется обновлять слой электролита на мембране индикаторного электрода после каждого измерения;

электрод можно использовать для измерений в условиях протока;

на показания электрода практически не влияют возможные внешние механические помехи (толчки, сотрясения и т. д.);

можно изменять толщину слоя электролита, изменяя давление головки электрода на полимерную мембрану;

полимерная пленка защищает электролиты от воздействия воздуха.

В свою очередь электрод с газовым зазором имеет следующие преимущества:

диффузия газа в воздушной прослойке происходит гораздо быстрее, чем в мембране из полимера;

слой электролита на индикаторном электроде очень тонок, что значительно сокращает время отклика электрода;

значительно возрастает время жизни электрода и воспроизводимость показаний, так как электрод не имеет прямого контакта с образцом и, соответственно, не подвержен влиянию его состава (в отличие от первого типа, мембрана которого быстро отравляется ПАВ);

один и тот же электрод может быть использован для измерения разных газов путем простой замены одного электролита другим;

конструкция электрода проста.

Установлено, что в обеих конструкциях перенос газа как через мембрану, так и через воздушный зазор контролируется диффузией.

Росс с сотр. [277] установили, что на время отклика электрода τ влияют:

геометрические факторы — чем толще мембрана (или газовый зазор) и слой внутреннего электролита, тем больше τ;

коэффициенты диффузии газа в мембране и распределения газа между раствором и мембраной;

состав раствора.

Время отклика у электрода с газовым зазором значительно меньше (1—3 мин), чем у электрода с газопроницаемой мембраной (3—10 мин).

Методика работы

При работе с газовыми электродами необходимо выполнять следующие требования. При заполнении электродов с газопроницаемыми мембранами надо следить, чтобы в раствор не попали пузырьки воздуха. Нельзя трогать мембрану, а в электроде с газовым зазором — и поверхность стеклянного pH-электрода. Обновление раствора на поверхности электрода с газовым зазором производят, касаясь его полиуретановой губкой, смоченной стандартным раствором.

Хранить электроды первого типа следует погруженными в изотонический раствор, так как при хранении на воздухе происходит испарение воды через

газовую мембрану, приводящее к концентрированию внутреннего раствора и выпадению кристаллов соли в порах мембраны.

Электроды второго типа рекомендуется хранить в соприкосновении с полиуретановой губкой, насыщенной стандартным раствором.

При измерениях калибровочные и исследуемые растворы не должны сильно различаться по составу и должны подчиняться закону Генри (обычно концентрация изменяется в пределах 10^{-1}—10^{-5} M).

Все измерения необходимо проводить при постоянной температуре, оптимальном значении pH (см. табл. IV. 1) и постоянной скорости перемешивания, что особенно важно для газового электрода второго типа. При работе с электродами обоих типов следует избегать (в противном случае — учитывать) потерь исследуемого газа при создании оптимального значения pH для измерений (следить за герметичностью сосуда).

Применение

Приведенные в табл. IV. 1 некоторые газовые электроды, выпускаемые зарубежными фирмами (Orion, EIL и др.), находят широкое применение для анализа природных, сточных и морских вод [281], биологических жидкостей [274—276], промышленных газов и дымов. Первый газовый электрод для определения углекислого газа давно уже применяют для ана́лиза сыворотки и плазмы крови [274, 275]. Разработан миниатюрный вариант этого электрода для биохимических измерений. Для определения парциального давления углекислого газа предложен газовый электрод, в котором индикаторный стеклянный pH-электрод заменен на хинонхингидронный.

Большое распространение получил газовый электрод для определения аммиака и ионов аммония, например, в морской воде [282], природных [281] и сточных [283] водах, табаке и дыме. Отметим, что для определения NH_3 оптимальное значение $pH \geqslant 12$ (см. табл. IV. 1), но газопроницаемая мембрана начинает портиться (изменяется структура пор) при $pH > 13$, так что при работе следует строго придерживаться указанных значений pH. Кроме того, при

определении NH_3 мешают ионы металлов, дающие комплексы с молекулами NH_3 (Cu^{2+}, Zn^{2+}, Sn^{2+} и т. д.). Их влияние уменьшают добавлением ЭДТА, маскирующей эти ионы [284]. В анализируемых пробах должны отсутствовать летучие амины.

Применение электродов с газовым зазором в значительной мере сняло проблему мешающих компонентов (за исключением летучих веществ, испаряющихся из раствора при том же значении pH, что и определяемый газ). Ружичка и Хансен [279] применили электрод с газовым зазором для определения содержания NH_3 в природных водах, общего неорганического и общего органического углерода в воде [285], сероводорода в вине и т. д.

Замена вспомогательного раствора в газовом электроде первого типа позволяет использовать один электродный корпус для изготовления разных газовых электродов. Бэйли и Райли [284] на основе промышленных NH_3- и SO_2-электродов разработали электрод для определения NO.

IV.2. ФЕРМЕНТНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ

Газовые электроды обоих типов неоднократно применяли для изготовления ферментных электродов. В связи с употреблением газовых электродов в качестве индикаторных для ферментных нельзя не упомянуть кислородный электрод, предложенный Кларком. Этот электрод нами не рассматривается, так как является не потенциометрическим, а амперометрическим датчиком. Описание кислородного электрода Кларка и некоторых его модификаций можно найти в работах [286].

Ферментные электроды — новый тип электрохимических систем в ионометрии. Они сочетают селективность и чувствительность энзимных методов анализа со скоростью и простотой измерений ионометрического метода. Понятие «ферментный электрод» появилось в 1967 г. после выхода из печати работы Апдайка и Хикса [287] с описанием такого электрода для определения глюкозы.

По номенклатуре IUPAC ферментный электрод определяется как датчик, «в котором ионоселективный электрод покрыт слоем, содержащим фермент,

вызывающий реакцию органического или неорганического вещества (субстрата) с образованием частиц (ионов), обусловливающих отклик электрода» [288]. В настоящее время понятие «ферментный электрод» несколько расширилось, так как в него включают электрохимические системы с ферментом, иммобилизованным не только на чувствительном элементе ионоселективного электрода, но и на носителе, расположенном на некотором расстоянии от него, или даже в растворе.

Ферментный электрод можно использовать для определения концентрации не только продуктов ферментативной реакции, но любого участвующего в этой реакции вещества, что особенно важно для многостадийных реакций, а также для определения активности фермента, концентраций его ингибиторов и активаторов. Применение ферментных электродов существенно расширило рамки ионометрии, позволив определять концентрацию недиссоциированных соединений и проводить анализ водных растворов многих органических соединений.

Важное свойство ферментов, обеспечивающее их применение в ионометрии, — уникальная специфичность по отношению к ферментативной реакции и к субстрату. Каждый фермент катализирует только один тип реакции; каталитическая активность фермента максимальна для определенных условий среды — оптимальных значений pH, температуры, окислительного потенциала, ее химического состава. Субстратная специфичность ферментов, выделяющая их из всех катализаторов неферментного происхождения, столь четко выражена, что фермент катализирует реакцию только одного стереоизомера или одного члена гомологического ряда, оставаясь инертным по отношению ко всем другим веществам. Таким образом, применение ферментов для создания ионометрических датчиков в первую очередь определяется их высокой селективностью.

Устройство

Ферментный электрод, специфичный по отношению к определенному субстрату, как правило, можно выполнить в нескольких вариантах, различающихся

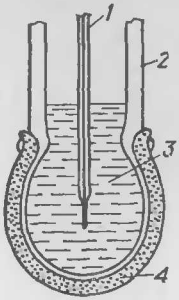


Рис. IV. 2. Ферментный электрод:
1—внутренний сравнительный электрод; *2*—стеклянный индикаторный электрод; *3*—внутренний раствор стеклянного электрода; *4*—слой фермента

типом индикаторного датчика, который регистрирует в процессе реакции изменение либо потенциала, либо тока и способом введения фермента (в растворимом или иммобилизованном виде) (рис. IV. 2). В качестве электрохимических датчиков чаще всего применяются: платиновый электрод (амперометрический); различные ионоселективные электроды; газовые электроды.

Широкое применение в качестве электрохимических датчиков, входящих в состав ферментных электродов, получили многие ионоселективные электроды: стеклянный для измерения pH [289], стеклянный катионочувствительный [290, 291], поликристаллический цианидный [292], аммониевый с жидкой и пленочной мембранами [293] и др. Из газовых использованы CO_2-электроды [294] и NH_3-электроды с мембраной [295, 296] и газовым зазором [297].

Обычно фермент в ферментном электроде присутствует в иммобилизованном состоянии. Используют один из следующих способов иммобилизации: ковалентное связывание с поверхностью электрода; внедрение фермента в сетку геля или полимера; ковалентную сшивку молекул фермента друг с другом при помощи би- или полифункционального реагента; адсорбцию на ионитах. Чаще всего применяют первые три способа.

Иммобилизация фермента, как правило, стабилизирует его, т. е. фермент дольше сохраняет активность в иммобилизованном состоянии, чем в растворенном. Однако в процессе иммобилизации часть ак-

тивности теряется, и поэтому очень важно для конкретного фермента выбрать способ и условия проведения иммобилизации, обеспечивающие наибольшую активность. Из многочисленных работ по иммобилизации ферментов укажем на [298, *О. Орлиевская и др.*]

Среди электрохимических датчиков, применяемых для ферментных электродов, особое место занимают газовые электроды. По существу, газовые электроды — это гальванические элементы, содержащие не только индикаторный электрод (как правило, pH-стеклянный), но и сравнительный электрод. Например, NH_3-газовый электрод можно записать в виде схемы:

Ag	**AgCl**, KCl нас.	NH_4Cl, NH_4OH Газопроницаемая мембрана $NH_3\uparrow$	pH-Стеклянный электрод

Иммобилизованный фермент располагается непосредственно на мембране датчика. Диффундирующий в ферментный слой субстрат вступает в реакцию, превращаясь в продукт (NH_3), проникающий во внутренний раствор газового электрода. Непроницаемость газовой мембраны по отношению к ионам обеспечивает селективность определения. Поэтому оказалось рациональным создание ферментных электродов на основе газовых. В качестве примеров можно привести электроды для определения мочевины [295, 296], аминокислот, мочевой кислоты, уксусной и муравьиной кислот и т. д. (см. табл. IV. 2).

Газовые электроды с мембраной имеют существенный недостаток: газопроницаемая пористая мембрана быстро засоряется, особенно, если в растворе имеются ПАВ (присутствующие в биологических жидкостях). Электрод с газовым зазором не подвержен таким влияниям. В этом случае мешающими могут быть только летучие компоненты раствора, которые можно замаскировать, например, подобрав соответствующие значения pH исследуемого раствора.

Для удержания пленки вспомогательного раствора на поверхности pH-стеклянного электрода к нему добавляют ПАВ. В данном случае применяют фер-

мент или растворенный, или иммобилизованный на поверхности дна (стенок) сосудика для измерений (или мешалки).

Примером различных конструктивных решений ферментного электрода могут служить электроды для определения глюкозы. Ферментативная реакция окисления глюкозы может быть записана так:

$$\text{Глюкоза} + O_2 + H_2O \xrightarrow{\text{Глюкозо-оксидаза}} \text{Глюконовая кислота} + H_2O_2 \qquad \text{(IV. 7)}$$

Ферментный электрод Апдайка и Хикса [287] основан на амперометрическом кислородном датчике, регистрирующем уменьшение стационарного тока при потреблении кислорода по реакции (IV. 7).

Уильямс с сотр. [299] предложил в качестве окислителя в реакции (IV. 7) вместо кислорода использовать хинон, применив платиновый электрод в качестве индикаторного:

$$\text{Глюкоза} + \text{Хинон} + H_2O \xrightarrow{\text{Глюкозо-оксидаза}} \text{Глюконовая кислота} + \text{Гидрохинон}$$

$$\text{Гидрохинон} \xrightarrow{Pt} \text{Хинон} + 2H^+ + 2e$$

Нильсон с сотр. [289] определяли глюкозу ферментным электродом на основе водородного стеклянного электрода по изменению концентрации глюконовой кислоты. В работе [300] основой для ферментного электрода на глюкозу послужил ионоселективный I^--электрод с поликристаллической мембраной. В данном случае использованы сразу два фермента — глюкозо- и пероксидаза:

$$\text{Глюкоза} + O_2 \xrightarrow{\text{Глюкозо оксидаза}} \text{Глюконовая кислота} + H_2O_2$$

$$H_2O_2 + 2I^- + 2H^+ \xrightarrow{\text{Пероксидаза}} 2H_2O + I_2$$

Это не единственный пример сочетания двух ферментов в ферментном электроде. Так, в работе [137, с. 69] на платиновый электрод нанесены щелочная фосфатаза и глюкозооксидаза, обеспечивающие селективную реакцию электрода на изменение концент-

рации гидрофосфат-ионов, ингибирующих реакцию:

$$\text{Глюкоза-6-фосфат} + O_2 \xrightarrow[\text{фосфатаза}]{\text{Щелочная}} \text{Глюкоза} + HPO_4^{2-}$$

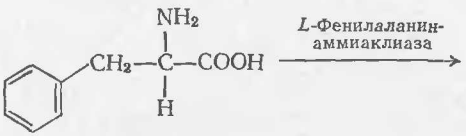
$$\text{Глюкоза} + O_2 \xrightarrow[\text{оксидаза}]{\text{Глюкозо-}} \text{Глюконовая кислота} + H_2O_2$$

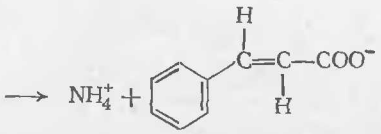
Для данного субстрата помимо индикаторного электрода можно менять природу фермента. Так, *L*-фенилаланин [304] можно определять по реакции [301]

$$2RCHNH_3^+COO^- + O_2 \xrightarrow[\text{Каталаза}]{\text{Оксидаза } L\text{ аминокислот}} \longrightarrow 2RCOCOO^- + 2NH_4^+$$

с помощью стеклянного катионочувствительного электрода, откликающегося на изменение концентрации ионов аммония.

Поскольку фермент оксидаза *L*-аминокислот не специфичен к определенной аминокислоте, а катализирует группу их, для определения индивидуальной аминокислоты, например *L*-фенилаланина, в работе [279] предложена *L*-фенилаланинаммиаклиаза. Применение электрода с газовым зазором обеспечивает высокую селективность в присутствии не только других аминокислот, но и различных катионов. Реакция протекает по схеме:





$$NH_4^+ + OH^- \longrightarrow NH_3\uparrow + H_2O$$

Основные характеристики ферментных электродов — время отклика на изменение концентрации субстрата и стабильность. Стабильность ферментного электрода — это способность его сохранять каталити-

ческую активность иммобилизованного фермента во времени; зависит она от следующих факторов [301]:

способа иммобилизации фермента и его чистоты; концентрации фермента в мембране на индикаторном электроде; толщины ферментного слоя; условий проведения ферментативной реакции (температура, pH); стабильности показаний индикаторного электрода.

На время τ — установления стационарного значения потенциала ферментного электрода — влияют:

скорость перемешивания раствора (чем больше скорость, тем меньше τ);

концентрация субстрата (τ уменьшается с ростом концентрации);

концентрация фермента в двухферментном слое;

толщина ферментного слоя (чем толще слой, тем больше τ);

условия проведения ферментативной реакции (температура, pH);

наличие полупроницаемой защитной мембраны (увеличивает τ);

время промывания электрода между измерениями;

время отклика индикаторного электрода.

Следовательно, при работе с ферментным электродом необходимо строго соблюдать условия проведения реакции — термостатирование, постоянство pH и скорости перемешивания. В интервалах между измерениями электроды следует хранить при низкой (4 °C) температуре. Кроме того, желательна защита от бактерий (при помощи целлофановой пленки, прикрывающей ферментный слой, или добавки азида натрия в раствор).

Кинетика ферментативных реакций

Для понимания функционирования ферментных электродов необходимы сведения о кинетике реакций, катализируемых ферментами.

Формальная кинетика ферментативных реакций основывается на теории Михаэлиса — Ментен [298, *И. Березин*], согласно которой фермент сначала реагирует с субстратом S с образованием фермент-субстратного комплекса ES, распадающегося затем на свободный фермент и продукт P. Предположим, что

существует только один фермент-субстратный комплекс ES и один продукт P:

$$E + S \underset{K_2}{\overset{K_1}{\rightleftarrows}} ES \underset{K_4}{\overset{K_3}{\rightleftarrows}} E + P$$

где $K_1 - K_4$ — константы скоростей соответствующих прямых и обратных реакций.

Пренебрегая скоростью образования ES из E и P, т. е. предполагая $K_4 \approx 0$, запишем выражения:

для скорости образования ES (из E и S)—

$$\frac{d[ES]}{dt} = K_1([E] - [ES])[S]$$

для скорости распада ES —

$$\frac{d[ES]}{dt} = K_2[ES] + K_3[ES]$$

Обычно начальная концентрация субстрата значительно превышает концентрацию фермента, поэтому концентрация промежуточного комплекса в стационарных условиях [ES] будет практически постоянной, т. е. соблюдается условие стационарности

$$K_1([E] - [ES])[S] = K_2[ES] + K_3[ES]$$

и

$$\frac{[S]([E] - [ES])}{[ES]} = \frac{K_2 + K_3}{K_1} = K_m$$

где K_m — константа Михаэлиса — постоянная величина для каждой данной пары фермент — субстрат и данных условий протекания реакции, моль/л.

В стационарном состоянии

$$[ES] = \frac{[E][S]}{K_m + [S]}$$

Экспериментально измеряемая начальная скорость реакции v равна:

$$v = \frac{d[P]}{dt} = K_3[ES] = K_3\frac{[E][S]}{K_m + [S]} \qquad (IV.8)$$

Анализ уравнения (IV.8) показывает, что возможны два предельных случая:

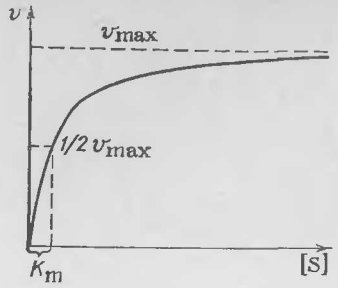


Рис. IV. 3. Зависимость скорости ферментативной реакции v от концентрации субстрата [S].

концентрация субстрата мала и, следовательно, $[S] \ll K_m$; тогда

$$v = \frac{K_3 [E] [S]}{K_m}$$

т. е. относительно и субстрата и фермента реакция имеет первый порядок;

концентрация субстрата велика, т. е. $[S] \gg K_m$; тогда

$$v = K_3 [E] = v_{max}$$

т. е. относительно фермента реакция имеет первый порядок, а относительно субстрата — нулевой. Скорость реакции при этом становится максимальной. Теперь уравнению (IV. 8) можно придать форму:

$$v = v_{max} \frac{[S]}{K_m + [S]} \qquad \text{(IV. 9)}$$

При $v = \frac{1}{2} v_{max}$ получаем

$$K_m = [S]$$

т. е. константа Михаэлиса равна концентрации субстрата, при которой скорость реакции составляет половину максимальной (рис. IV. 3). Уравнения (IV. 8) и (IV. 9) называются уравнениями Михаэлиса — Ментен.

Таким образом, в отношении субстрата порядок ферментативной реакции в общем случае дробный и лежит между нулевым и первым.

О принципах применения ферментных электродов

Принципиально концентрацию исследуемого вещества ферментными электродами можно определить тремя способами:

регистрируя общее изменение показаний индикаторного электрода при проведении ферментативной реакции до полного превращения субстрата (до установления в системе равновесия);

измеряя скорость изменения показаний электрода в начальный период реакции [302, 303];

регистрируя изменение показаний электрода от момента начала реакции до установления стационарного потенциала $E_{ст}$ (или тока), соответствующего установлению стационарной концентрации продукта реакции в приэлектродном слое.

Первый способ не нашел применения на практике, так как практически невозможно поддерживать достаточно высокой концентрацию фермента в приэлектродном слое, чтобы в реальные сроки проведения анализа довести реакцию до полного превращения субстрата.

Второй способ — метод «начальных скоростей» — является самым быстрым: время измерения составляет 4—12 с [137, с. 69]. Его применяют в основном в амперометрических вариантах ферментных электродов.

Обычно ферментные электроды (потенциометрические) исследуют с помощью гальванического элемента с переносом, который схематически можно записать так:

Внутренний сравнительный электрод	Внутренний раствор	Ионоселективная мембрана	Фермент	Исследуемый раствор (субстрат)	Сравнительный электрод
φ_1	φ_2		φ_4	φ_5	

Фермеитный электрод (III)

Электродвижущая сила такого элемента может быть записана в виде

$$E = E^\circ + \vartheta \lg \left(a_{\text{P}} + \sum_i K_{\text{P}/i} a_i^{1/z_i} \right)$$

$$E^\circ = \varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 \approx \text{const}$$

Здесь φ_1. φ_2 — скачки потенциала на границах фаз; φ_3 и φ_4 — диффузионные потенциалы; a_P и a_i — активности электродно-активного продукта реакции и мешающего иона в исследуемом растворе; $K_{P/i}$ — коэффициент селективности индикаторного электрода, характеризующий избирательность его по отношению к продукту P ферментной реакции (по сравнению с мешающим ионом i).

Если принять концентрацию продукта в условиях эксперимента (разбавленные растворы) равной его активности, то

$$E = E^{\circ} + \vartheta \lg \left([P] + \sum_i K_{P/i} a_i^{1/z_i} \right)$$

Для определения начальной концентрации субстрата в растворе $[S]_0$ необходимо знать связь между $[S]_0$ и $[P]$ — концентрацией продукта у поверхности электрода.

В случае второго способа — метод начальных скоростей — измеряют величину:

$$\frac{dE}{dt} = \frac{RT}{F} \frac{1}{[P]} \frac{d[P]}{dt}$$

Если предположить, что в период предстационарной кинетики (4—12 с от начала процесса) $1/[P]$ изменяется медленнее, чем $d[P]/dt$, то:

$$\frac{dE}{dt} \sim \frac{d[P]}{dt} = -\left(\frac{d[S]}{dt} \right)_{[S]=[S]_0}$$

Построив калибровочную кривую $\frac{\Delta E}{\Delta t} = f[S]_0$, можно получить значение $[S]_0$ неизвестных растворов.

В случае измерения стационарного $E_{ст}$ отклика электрода (третий способ) строят зависимость

$$E_{ст} = f(-\lg [S]_0)$$

На рис. IV. 4 изображена типичная калибровочная кривая ферментного электрода, полученная по способу измерения стационарного отклика электрода. S-Образный вид этой кривой хорошо согласуется с теоретическими исследованиями зависимости между стационарным электродным потенциалом и начальными концентрациями субстрата и иммобилизованного фермента (с учетом диффузионных факторов).

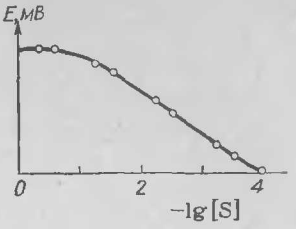


Рис. IV. 4. Типичный вид калибровочной кривой ферментного электрода на мочевину.

Анализ [304] стационарного состояния приэлектродного слоя показал, что стационарная концентрация продукта прямо пропорциональна $[S]_0$ только при условии $[S]_0 \ll K_m$ и при постоянстве таких факторов, как коэффициенты диффузии субстрата и продукта в ферментном слое, коэффициенты массопередачи, активность фермента в ферментном слое, коэффициенты распределения субстрата и продукта между раствором и ферментным слоем, толщина мембраны. Все эти факторы в общем случае непостоянны — они зависят от состава исследуемого раствора и времени жизни иммобилизованного фермента. Этим, по-видимому, можно объяснить отклонения углового коэффициента калибровочных кривых от теоретического значения для некоторых ферментных электродов. По мере потери активности ферментом наблюдается уменьшение углового коэффициента калибровочных кривых и изменение абсолютных значений э. д. с.

Тран-Минх и Браун [291] проанализировали зависимость концентрации продукта ферментативной реакции [P] на поверхности электрода-датчика от концентрации субстрата [S] и сделали следующие выводы:

[P] линейно зависит от [S] при условии $[S] \leqslant \leqslant 0{,}1K_m$;

стабильность электрода возрастает с увеличением активности фермента;

время отклика электрода пропорционально отношению l^2/D_S, где l — толщина ферментного слоя; D_S — коэффициент диффузии субстрата в ферментном слое.

Классификация ферментных электродов по субстратам

В настоящее время известно около 50 различных ферментных электродов. Систематизировать их можно по разным признакам, например по типу индикаторного электрода-датчика, по способу иммобилизации фермента, по типу реакции, катализируемой ферментом, по субстрату. Классификация по химической природе субстрата наиболее удобна. В табл. IV. 2 собраны литературные данные, включая работы, появившиеся в печати до декабря 1977 г. Приводимая сводка не претендует на полноту, а лишь отражает состояние развития ферментных электродов в текущий момент. Более полные сведения о различных ферментных электродах и их применении в конкретных системах можно найти в обзорах [298, *И. Березин*; 301, 309]. Нужно особо подчеркнуть роль Гильбо в развитии ферментных электродов. Им опубликованы десятки работ и обзоры о различных электродах, в которых использованы ферментативные реакции.

К настоящему времени имеется два типа ферментных электродов: с амперометрическим и потенциометрическим способами контроля. В основе первого лежит преимущественно кислородный электрод; при потенциометрическом контроле в качестве датчика используются многие ионоселективные электроды, в том числе и газовые.

В случае глюкозы лучшим оказался амперометрический контроль с платиновым электродом, так как он характеризуется быстрым установлением стационарного значения тока.

Имеются разработки электродов для определения не только субстратов, но и ферментов. Такие электроды были предложены для определения уреазы [310], галактазы [311], аденозиндеаминазы [312].

С помощью ферментных электродов возможно изучение строения нуклеиновых кислот [313].

Интересно новое направление в развитии ферментных электродов — использование вместо очищенных ферментов живых бактериальных и микробных клеток. Так, в работе Речница с сотр. [306] предложен

Таблица IV.2

Классификация ферментных электродов

Субстрат	Фермент	Электрохимически активные частицы	Индикаторный электрод	Литература
Амигдалин	β-*Глюкозидаза*	CN^-	CN^--функция	[292]
Глюкоза	Глюкозооксидаза	H_2O_2	O_2 (полярография)	[137, с. 69; 303; 305]
		O_2	Pt	[287]
		H^+	pH-стеклянный	[289, *H. Nilsson*] [300]
Кислоты				
L-амино	Оксидаза *L*-аминокислот	H_2O_2	Pt	[305]
L-аргинин	Аргининдеаминаза	NH_3	NH_3-газовый	[306]
молочная	Лактатдегидрогеназа	$Fe(CN)_6^{4-}$	Pt	[299]
мочевая	Уриказа	O_2	Pt	[307]
		CO_2	CO_2-газовый	
муравьиная	Алкогольоксидаза	CO_2	CO_2-газовый	[137, с. 69]
тирозин	Тирозиндекарбоксилаза	CO_2	CO_2-газовый	[294]
уксусная	Алкогольоксидаза	CO_2	CO_2-газовый	[137, с. 69]
L-фенилаланин	*L*-Фенилаланинаммиаклиаза	NH_3	NH_3-газовый (с зазором)	[297, *C. Hsiung*]
Мочевина	Уреаза	NH_4^+	Стеклянный катионочувствительный пленочный с нонактином	[290, 291, 293]
		NH_3	NH_3-газовый	[295, 296]
		NH_3	NH_3-газовый (с зазором)	[297, *G. Guibault*]
		CO_2	CO_2-газовый	[291, 294]
Пенициллин	Пенициллиназа	H^+	pH-стеклянный	[289, 290]
SO_4^{2-}	Арилсульфатаза	4-Нитрокатехол	Pt	[308]
NO_2^-	Нитритредуктаза	NH_3	NH_3-газовый (с зазором)	[297, *Ch-H. Kiang*; 209]
PO_4^{3-}	Щелочная фосфатаза, глюкозооксидаза	O_2	Pt	[137, с. 69]

электрод на *L*-аргинин на основе NH_3-газового электрода. В нем на газопроницаемую мембрану нанесен слой живых бактериальных клеток. Это позволило сохранить активность фермента, образующегося непосредственно в мембране, и упразднило трудоемкую стадию выделения и очистки фермента. Время службы такого ферментного электрода можно продлить путем регенерации бактериальных клеток при хранении электрода в питательной среде.

Кобосом и Речницем [314] описан аналогичный ферментный электрод с бактериальной мембраной для определения *L*-аспаргата.

О некоторых перспективах в развитии ферментных электродов

Будущее ферментных электродов непосредственно связано с решением ряда общих биохимических и ионометрических проблем, таких, например, как:

разработка методов выделения и очистки ферментов;

разработка методов иммобилизации ферментов без потери их активности;

увеличение стабильности иммобилизованных ферментов (до нескольких месяцев и лет);

разработка новых ионоселективных электродов;

повышение селективности и чувствительности ионоселективных электродов-датчиков;

изучение свойств ферментов для выявления ингибиторов и активаторов.

Перспективы развития и совершенствования ферментных электродов заключаются не только в поисках ферментных реакций, связывающих все новые целые классы и отдельные соединения с электрохимически активными продуктами. Сейчас в лабораторных испытаниях находятся иммуноэлектроды и ставятся вопросы о возможности создания гормоночувствительных мембранных электродов [309]. Низкие концентрации гормонов в биологических жидкостях (10^{-5}—10^{-14} *M*) делают очень трудоемким и сложным их аналитическое определение. Если удастся подобрать гормоноселективные вещества (из фермен-

тов, антител и т. д.) и иммобилизовать их на поверхности соответствующего электрода, то откроются широкие возможности контроля за уровнем гормонов в организмах. Комбинирование двух и более ферментов, уже применяемое в настоящее время, позволит расширить число определяемых веществ.

Интересна задача определения следов металлов, являющихся ингибиторами или активаторами ферментов. Аналитическая чувствительность таких реакций позволит определять 10^{-9} г/л металла [315].

Глава V

ТЕХНИКА РАБОТЫ С ИОНОСЕЛЕКТИВНЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ

V.1. КОНСТРУКЦИИ ЭЛЕКТРОДОВ

Конструкции электродов прежде всего определяются типом мембраны. В твердых электродах, как уже отмечалось, мембрана либо гомогенна (монокристалл, сплав солей, стеклянная мембрана, мембрана, спрессованная из порошка соли), либо гетерогенна — кристаллическое вещество вводится в инертную матрицу, придающую мембранам прочность. Твердая, содержащая кристаллическое вещество, мембрана приклеивается к трубке из инертного материала (поливинилхлорид, полистирол, стекло и т. д.). Внутрь трубки заливается стандартный раствор с постоянной концентрацией иона, к которому обратим электрод, и вставляется внутренний вспомогательный электрод (рис. V. 1).

Удобны в конструктивном отношении электроды с твердым внутренним контактом в мембране.

Твердый металлизированный контакт впервые был предложен для стеклянных электродов [316]. Разработаны также электроды с внутренним металлическим контактом, содержащие мембраны из сульфидов тяжелых металлов [238, 240, 268]. В частности, предложены Cu^{2+}-селективные электроды, мембраны которых содержат соль Cu_2S, внедренную либо в силиконовый каучук, либо в эпоксидную смолу, а токоотводом служит либо медная, либо платиновая фольга, плотно контактирующая с мембраной [238].

Интересный и оригинальный вариант конструкции электродов с твердым контактом предложен Ружичкой. Этот тип носит название селектрода (рис. V. 2) [247, 262, 267]. Он содержит цилиндрический, спрессованный из пористого графита, гидрофобизирован-

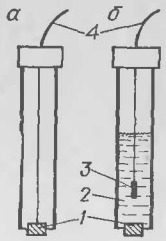


Рис. V. 1. Электроды с твердой мембраной:

а — электрод с твердым внутренним контактом; *б* — электрод со сравнительным электродом во внутреннем растворе электролита; *1* — ионоселективная мембрана; *2* — раствор электролита, *3* — сравнительный электрод, *4* — кабель

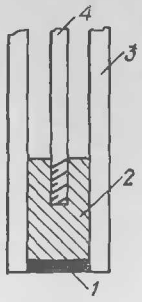


Рис. V. 2. Селектрод с твердой мембраной:

1 — электродно-активный материал; *2* — пористый графит, гидрофобизированный тефлоном; *3* — тефлоновый корпус; *4* — контакт из нержавеющей стали

ного тефлоном, стержень, который вставлен в тефлоновую трубку; последняя служит корпусом электрода. Порошкообразное электродно-активное вещество втирается в графитовую поверхность. Поверхность мембраны полируют вручную. Контакт с внешней цепью осуществляется электроизолированной проволокой из нержавеющей стали, которая ввинчивается в графитовый стержень. Селектроды содержат различные электродно-активные вещества и получены с функциями различных катионов и анионов.

В работе [317] предложены конструкции электродов с внутренним металлическим контактом, мембраны которых получаются прессованием соосажденных солей Ag_2S и сульфидов тяжелых металлов или Ag_2S и галогенидов серебра.

В принципе, «твердый контакт» может обеспечивать устойчивый постоянный потенциал только в случае наличия механизма, с помощью которого осуществляется обратимый переход от электронной проводимости металлического проводника к ионной проводимости исследуемого раствора и мембраны. Такой механизм имеется, например, в случае мембраны из $Ag_2S + AgX$ ($X = Cl^-$, Br^-, I^- и др.) в контакте с металлическим серебром, так как здесь на границе фаз

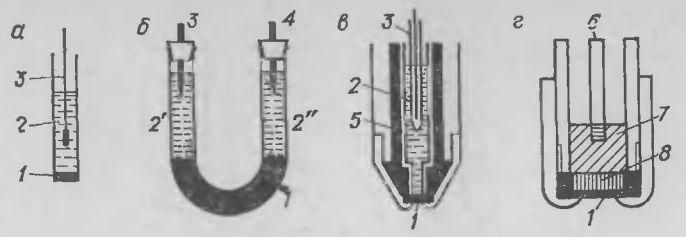


Рис. V. 8. Типы жидкостных электродов

а—электрод с пористой мембраной, пропитанной жидким ионообменником (*1*), с внутренним раствором (*2*) и внутренним сравнительным электродом (*3*); *б*—электрод с непосредственным контактом между органической и водной фазами с жидкой мембраной (*1*), со сравнительными внешним (*4*) и внутренним (*3*) электродами, с внутренним (*2'*) и исследуемым (*2''*) растворами; *в*—электрод фирмы Orion с жидкой мембраной (*1*), насыщенной жидким ионообменником, которым также заполняется пространство (*5*), с внутренним раствором (*2*) и вспомогательным электродом (*3*); *г*—электрод с жидкой мембраной с чувствительной поверхностью (*1*) и контактом из нержавеющей стали (*6*); *7*—гидрофобизированный графит; *8*—пористый графит

серебряная проволока — мембрана протекает обратимая реакция: $Ag \rightleftarrows Ag^+ + e$.

В основе ионоселективных электродов жидкостного типа лежат мембраны, электродно-активное вещество которых растворено в органическом растворителе, не смешивающемся с водой. Жидкостные электроды более, нежели твердые электроды, подвержены влиянию различных химических и физических факторов. Однако, несмотря на эти ограничения, при помощи жидкостных электродов можно измерить концентрации многих катионов и анионов, которые прежде были недоступны прямому потенциометрическому определению. Простейшая конструкция этого типа электродов представлена на рис. V. 3, *а*. Здесь нейтральная мембрана, пропитанная жидким ионообменником или хелатом, разделяет органическую и водную фазы.

Для научных целей можно пользоваться конструкцией без каких-либо перегородок или пористых подложек в контакте жидкой мембраны с водным раствором (рис. V. 3, *б*). В подобной конструкции водная фаза наслаивается на органическую (плотность органической должна быть больше водной). Однако для практических целей конструкция непригодна: из-за большого слоя органического раствора электрод имеет

высокое сопротивление, а потенциал его устанавливается медленно.

В промышленном оформлении жидкостных электродов (фирма Orion) принята конструкция (рис. V. 3, *в*), в которой органической жидкостью заполнены миллипоры ($\phi \approx 0{,}1$ мкм) тонкого (0,076 мм) диска. Если диск изготовлен из материала, обладающего гидрофобными свойствами, то органическая жидкость легко проникает в поры из резервуара. Центральная камера электрода заполнена стандартным водным раствором электролита, в котором находится вспомогательный электрод. Жидкостный мембранный электрод этой конструкции обладает всеми преимуществами электродов с твердыми мембранами и, кроме того, способен выдержать давление более 0,1 МПа (1 атм) без механического разрушения мембраны или вытеснения из нее органической жидкости. Для такого типа электродов равновесное значение потенциала устанавливается быстро; смещение его во времени невелико, и он хорошо воспроизводится. Электроды имеют длительный срок жизни при периодической перезарядке жидким ионитом. В жидкостных электродах фирмы Corning пористым материалом служат гидрофобизированные обожженные керамические диафрагмы.

Осложнения при работе с жидкостными электродами с диафрагмами из различных пористых материалов обусловлены главным образом постепенным растворением ионообменника во внешнем растворе. Кроме того, не просто достичь полного заполнения пор диафрагмы органическим раствором. Эти трудности удалось преодолеть, когда были предложены так называемые пленочные электроды, в которых мембрана представляет собой полимерную пластифицированную пленку с введенным в нее раствором жидкого ионита или хелата в органическом растворителе, несмешивающемся с водой. Этот растворитель одновременно служит и пластификатором. Такого типа мембраны впервые были предложены Шатки с сотр. [45].

В пленочных электродах в качестве матрицы чаще всего используют поливинилхлорид, однако применяют и другие материалы, в частности ацетилцеллюлозу.

Методика изготовления пленочных мембран на основе жидких ионообменников и поливинилхлорида подробно описывается в работах [17].

В последних работах предлагается следующая методика изготовления электродной мембраны: в стеклянный бюкс вносят 6 г пластификатора и 2 г порошка поливинилхлорида и перемешивают их в течение 2—5 мин магнитной мешалкой, затем вносят 15—20 мл циклогексанона; растворение проводится при нагревании до 60 °С. После охлаждения в полученный раствор вносят навеску электродноактивного вещества и растворяют ее при перемешивании до гомогенного состояния и отсутствия пузырьков воздуха. Полученный раствор выливают в чашку Петри диаметром 10 см. После испарения циклогексанона (3—5 сут) на воздухе получается эластичная пленка толщиной 1 мм. Мембрану следует хранить в эксикаторе в атмосфере, насыщенной парами растворителя-пластификатора, что предотвращает его испарение из мембраны.

Электроды изготавливают путем приклеивания дисков, вырезанных из мембраны, к торцу поливинилхлоридных трубок того же диаметра, что и диски. Клеем служит раствор поливинилхлорида в циклогексаноне. Готовый электрод заполняют стандартным раствором, в который погружают сравнительный внутренний электрод. Схема электрода этого типа не отличается от изображенной на рис. V. 3, *а*.

После вымачивания в 0,1*m* растворе соответствующего электролита в течение 1—2 сут электрод готов к применению. Хранить работающий электрод рекомендуется в растворе той концентрации, которая близка к концентрации определяемого иона в исследуемом растворе. Срок жизни пленочных мембран колеблется от 2 до 12 мес в зависимости от природы жидкого ионита, растворителя и условий применения.

Растворители, используемые при изготовлении пленочных мембран, должны: не растворяться в воде; иметь низкое давление пара и высокую вязкость; обеспечивать способность определяемого иона прочно удерживаться в мембране; иметь низкую диэлектрическую проницаемость и быть светостойкими.

Пластифицированные мембраны по механизму функционирования принципиально не отличаются от жидких. Однако введение жидкого ионообменника в полимерную матрицу приводит к образованию более четкой границы раздела между фазами мембрана — водный раствор и, следовательно, к более стабильной работе пленочной мембраны и более длительному сроку службы.

Конструкция жидкостного электрода с внутренним раствором и сравнительным электродом не является единственно возможной. На рис. V.3, *г* представлена схема жидкостного селектрода с твердым контактом, предложенного Ружичкой [76, 247, 267]. Жидким ионообменником пропитывается стержень из пористого графита; эти электроды недостаточно стабильны.

Другим примером жидкостных электродов без внутреннего раствора являются проволочные электроды, в которых мембрана наносится на платиновую проволоку [175, 317]. Проволоку погружают в вязкий раствор поливинилхлорида в циклогексаноне, оставляют на воздухе 30 мин для высыхания, а затем пропитывают раствором ионообменника в течение 1—2 ч. По другой методике платиновую проволоку погружают в раствор поливинилхлорида и ионообменника в циклогексаноне, затем электрод сушат в течение 1 ч. Эти электроды малоустойчивы в работе.

Для измерений в микропробах используют микроэлектроды. При измерениях внутри клеток организмов следует работать с микроэлектродами диаметром на конце ~ 1 мкм, так как при большем диаметре клеточная оболочка сильно повреждается. Электрическое сопротивление микроэлектродов значительно больше, чем обычных. Поэтому при работе с ними требуются специальные измерительные схемы.

Несмотря на сложность проблемы, в этой области за последние годы достигнуты значительные успехи. Особенное внимание уделено стеклянным микроэлектродам, позволяющим определять содержание ионов H^+, Na^+ и K^+, а также микропипеточному электроду с открытым концом, содержащему жидкий обменник в качестве активной фазы (рис. V.4). Последний



Рис. V. 4. Схема микроэлектрода:
1—жидкий ионообменник; *2*—внутренний раствор водный; *3*—вспомогательный электрод

можно рассматривать как электрод с жидкой мембраной, в котором рабочая поверхность мембраны уменьшена до возможного предела. Этот тип микроэлектродов оказался особенно полезным для определения содержания ионов K^+, Cl^-, Ca^{2+}. В работе [317] предложен K^+-селективный микроэлектрод с открытым концом диаметром 0,5 — 1 мкм, заполняемый раствором электродно-активного вещества в органическом растворителе. Этот электрод достаточно мал, поэтому может проникать сквозь стенку клетки и позволяет проводить измерения в отдельном нейроне. Эти микроэлектроды изготавливаются из стекла. Внутреннюю поверхность конца оттянутого капилляра покрывают гидрофобным силиконовым лаком. Такие электроды используют для изучения механизмов нервных импульсов путем контроля транспорта K^+- и Cl^--ионов. Однако эти электроды не позволяют проводить измерения в клетках очень малого объема, например в клетке желудочка лягушки, имеющей объем 10^{-2} мкл. В работе [319] предложена более совершенная для микроизмерений конструкция электродов. Получены электроды, диаметр конца которых меньше 0,1 мкм.

V.2. КАЛИБРОВКА ЭЛЕКТРОДОВ ПО СТАНДАРТНЫМ РАСТВОРАМ

Определение активности (или концентрации) с помощью ионоселективных электродов сводится к измерению э. д. с. гальванического элемента, составлен-

ного из индикаторного электрода, селектнвного по отношению к определенному иону A^{z+}, погруженного в исследуемый раствор, и сравнительного электрода, например каломельного, потенциал которого $\varphi_{ср}$ известен:

$\underbrace{Hg \mid Hg_2Cl_2, KCl\ нас.}_{\text{Сравнительный электрод}}$	Исследуемый раствор	Индикаторный электрод	(I)

$\varphi_{диф}$

$$E = \varphi_A^\circ + \vartheta \lg a_A - \varphi_{ср} + \varphi_{диф} \qquad (V.1)$$

По уравнению (V. 1) можно рассчитать активность ионов A^{z+} только с некоторым приближением, так как э. д. с. элемента включает диффузионный потенциал $\varphi_{диф}$ на границе двух растворов, который иногда бывает значительным. Даже при соблюдении ряда мер, предпринимаемых для его элиминирования, он может составлять несколько милливольт. При применении солевого мостика (электролитического ключа), заполненного раствором электролита с одинаковой подвижностью катиона и аниона, диффузионный потенциал можно свести к минимуму и считать его более или менее постоянным. В качестве таких электролитов могут применяться насыщенный раствор хлорида калия, концентрированные растворы нитрата аммония и трихлорацетата лития. В случае постоянства диффузионного потенциала изменение э. д. с. элемента I определяется изменением разности электрических потенциалов на границе ионоселективной мембраны электрода и исследуемого раствора, т. е. э. д. с. элемента I является функцией активности исследуемого иона в испытуемом растворе и описывается уравнением Нернста:

$$E = E^\circ \pm \frac{\vartheta}{z_A} \lg a_A \qquad (V.2)$$

(плюс — в случае катионной функции электрода, минус — анионной).

Значение постоянной (для данной температуры) величины E° зависит от выбора сравнительного электрода, внутреннего гокоотводящего электрода, актив-

ности иона во внутреннем растворе, диффузионного потенциала (принимаемого постоянным) на границе испытуемый раствор — электролитический ключ.

Расчет активности (или концентрации) по уравнению (V. 2) требует предварительного определения для каждого электрода величины E°. Следует отметить, что E° иногда смещается во времени, а угловой коэффициент электродов, как правило, несколько отличается от теоретической величины. Поэтому при практическом определении активности необходимо установить эмпирическую зависимость между э. д. с. гальванического элемента типа I и активностью определяемых ионов. Для этого ионоселективный электрод должен быть прокалиброван по растворам с известной активностью. Экспериментальные данные по э. д. с. наносят на график с полулогарифмической шкалой, что позволяет получить калибровочную прямую в координатах $E\ f(\lg a_A)$ с угловым коэффициентом, зависящим от свойств электрода.

Калибровочные прямые можно получить двумя способами. Для простых систем применяют чистые растворы полностью диссоциированной соли определяемого иона. Присутствие в анализируемых средах электролитов, которые прямо не влияют на электродный потенциал, будет сказываться на активности определяемого иона вследствие изменения ионной силы раствора. Поэтому для систем сложного ионного состава, например морская вода, рассолы, биологические жидкости, необходимо применять стандартные растворы, близкие по составу к исследуемым растворам или содержащие избыток инертного электролита, неэлектролита или буферные растворы, поддерживающие постоянство ионной силы, близкой по значению к ионной силе исследуемого раствора.

К сложным системам часто применяют метод стандартных добавок. При проведении анализа таким методом в пробу анализируемого раствора вводят одну или несколько порций (добавок) раствора с известной концентрацией определяемого иона с таким условием, чтобы добавка не вызывала значительного изменения ионной силы в системе.

При выполнении этого условия коэффициент активности, а также диффузионный потенциал можно

считать постоянным, поэтому наблюдаемые изменения э. д. с. можно связать с неизвестной концентрацией определяемого иона. Подробное описание этого метода можно найти в гл. VI.

Если же стандартный потенциал электрода смещается во времени, то рекомендуется калибровку проводить до и после измерения в анализируемых пробах и строить калибровочную кривую по средним данным.

Существенно, что относительная точность определений активности во всем рабочем диапазоне функционирования электродов остается постоянной, так как между потенциалом и активностью существует логарифмическая зависимость. Поэтому в очень разбавленных растворах определение активности (концентрации) ионов возможно с той же относительной точностью, что и в более концентрированных растворах, при условии одинаковой воспроизводимости мембранных потенциалов.

Выше речь шла об определении активности отдельного иона. Хотя активности и коэффициенты активности отдельных ионов не могут быть определены термодинамически строго, возможно установить условную шкалу коэффициентов активности для отдельных ионов, т. е. произвольно выбрать систему коэффициентов активности, удовлетворяющую всем практическим требованиям.

Впервые этот метод был использован Бейтсом и Гугенгеймом при разработке определения понятия pH. В США (Национальное бюро стандартов), а затем и в других странах были приняты стандартные шкалы активности ионов водорода [320].

На основании результатов измерений э. д. с. элементов без переноса некоторым выбранным буферным растворам были приписаны значения pH, принятые за стандартные. Упомянутые элементы состоят из водородного и хлорсеребряного электродов. Для получения значения pH из значений э. д. с. элементов необходимо было принять определенное значение для коэффициента активности иона хлора γ_{Cl}, т. е. сделать допущение, не вытекающее из термодинамики. По международному соглашению [321] принято сле-

дующее значение для γ_{Cl}:

$$p\gamma_{Cl} = -\lg \gamma_{Cl} = \frac{AI^{1/2}}{1 + 1{,}5I^{1/2}} \qquad (V.3)$$

(A — постоянная Дебая — Хюккеля; I — ионная сила раствора). Это выражение применимо при ионной силе 0,1 и ниже.

Создание ионоселективных электродов, обратимых к иным, чем ионы водорода, ионам потребовало разработки условий стандартизации для активностей различных ионов.

При вычислении активности отдельного иона в растворах, используемых для калибровки ионоселективных электродов, Бейтс и Алфенаар [43, гл. 6] предложили условие (V.3), также взяв в качестве стандартного ион хлора.

Из значений средних коэффициентов активности хлоридов, которые определяются строго термодинамически, и γ, рассчитанных по уравнению (V.3), вычислены коэффициенты активности катионов в стандартных растворах. Эти коэффициенты были использованы для расчета коэффициентов активности других анионов также с использованием значений средних коэффициентов активности соответствующих солей.

Однако при ионных силах $>0{,}1$ соотношение (V.3) утрачивает силу. В этом случае применяется метод, основанный на уравнении Робинсона и Стокса для коэффициента активности с учетом гидратации электролита.

Для растворов хлоридов предполагается, что ион хлора не гидратирован; тогда для коэффициентов активности катионов и анионов получают следующие выражения [322]

$$\lg \gamma_+ = \lg \gamma_\pm + 0{,}00782\, hmg_m \qquad (V.4)$$

$$\lg \gamma_- = \lg \gamma_\pm - 0{,}00782\, hmg_m \qquad (V.5)$$

где h — число гидратации электролита; m — моляльность раствора; g_m — осмотический коэффициент электролита.

Коэффициенты активности отдельных ионов, рассчитанные с помощью соотношений (V.4) и (V.5), приведены в табл. V.1.

Таблица V.1

Коэффициенты активности отдельных ионов для 2—1- и 1—1-зарядных хлоридов при 25 °С [321, с. 867]

m	$MgCl_2$		$CaCl_2$		$SrCl_2$		$BaCl_2$	
	γ_+	γ_-	γ_+	γ_-	$\gamma_\pm$	γ_-	γ_+	γ_-
0,0333	—	—	0,378	0,784	—	—	—	—
0,1	0,279	0,726	0,269	0,719	0,266	0,717	0,259	0,712
0,2	0,239	0,697	0,224	0,685	0,218	0,681	0,204	0,668
0,5	0,234	0,688	0,204	0,665	0,190	0,653	0,165	0,630
1,0	0,344	0,732	0,263	0,690	0,226	0,667	0,167	0,620
2,0	1,439	0,898	0,768	0,804	0,542	0,753	0,229	0,642

m	LiCl		NaCl		KCl		RbCl	
	γ_+	γ_-	γ_+	γ_-	γ_+	γ_-	γ_+	γ_-
0,1	0,799	0,781	0,783	0,773	0,773	0,768	0,766	0,762
0,2	0,775	0,739	0,744	0,726	0,722	0,714	0,712	0,706
0,5	0,786	0,695	0,701	0,661	0,659	0,639	0,640	0,628
1,0	0,882	0,680	0,697	0,620	0,623	0,586	0,594	0,572
2,0	1,233	0,688	0,756	0,590	0,610	0,538	0,568	0,525
3,0	1,893	0,706	0,870	0,586	0,627	0,517	0,569	0,505
4,0	—	—	1,038	0,591	0,659	0,506	0,584	0,496
5,0	—	—	1,272	0,600	—	—	0,606	0,492
6,0	—	—	1,594	0,610	—	—	—	—

m	CsCl		NH_4Cl		HCl	
	γ_+	γ_-	γ_+	γ_-	γ_+	γ_-
0,1	0,756	0,756	0,772	0,768	0,804	0,785
0,2	0,694	0,694	0,722	0,714	0,788	0,746
0,5	0,606	0,606	0,657	0,641	0,812	0,706
1,0	0,544	0,544	0,619	0,588	0,940	0,697
2,0	0,496	0,496	0,601	0,541	1,421	0,717
3,0	0,479	0,479	0,608	0,518	2,357	0,735
4,0	0,474	0,474	—	—	—	—
5,0	0,475	0,475	0,645	0,490	—	—
6,0	—	—	—	—	—	—

Для калибровки фторидных электродов растворы NaF непригодны, особенно при $I > 0{,}1$ из-за значительной ассоциации [43, гл. 6]. Более растворимая соль KF неассоциирована, а ионы K^+ и F^- приблизительно одинаково гидратированы. Поэтому авторы работ [321, с. 867; 322] предположили, что

$$\gamma_{K^+} = \gamma_{F^-} = \gamma_{\pm} \qquad (V.6)$$

и на этом основании рассчитали значения коэффициентов активности ионов F^- и K^+, которые были приняты в рекомендациях IUPAC (табл. V.2) [320]. В этой же таблице приведены данные для pa_{Na}, pa_K, pa_{Ca} и pa_{Cl}, которыми рекомендуется пользоваться для калибровки соответствующих ИСЭ.

Таблица V.2

Значения показателей активности отдельных ионов в стандартных растворах KF [323], NaCl, KCl, $CaCl_2$ [320]

m	KF		NaCl	
	$\gamma_{\pm}=\gamma_K=\gamma_F$	$-\lg a_F$	$-\lg a_{Na}$	$-\lg a_{Cl}$
0,01	0,903	2,044	2,044	2,045
0,05	0,820	1,387	—	—
0,1	0,775	1,111	1,106	1,112
0,2	0,727	0,837	—	—
0,5	0,670	0,475	0,455	0,481
1,0	0,645	0,190	0,157	0,208
2,0	0,658	−0,119	−0,180	−0,072
3,0	0,705	−0,325	—	—
4,0	0,779	−0,494	—	—

m	KCl		$CaCl_2$	
	$-\lg a_K$	$-\lg a_{Cl}$	$-\lg a_{Ca}$	$-\lg a_{Cl}$
0,01	2,045	2,045	2,273	1,768
0,1	1,112	1,115	1,570	0,842
0,5	0,482	0,496	0,991	0,197
1,0	0,206	0,232	0,580	−0,140
2,0	−0,086	−0,032	—	—

Метод определения активности иона A в исследуемом растворе, основанный на сравнении со стандарт-

ными растворами, для которых известны активности этих ионов (см. табл. V.1 и V.2), заключается в следующем. Измеряют э. д. с. ($E_{ст}$) элемента:

Сравнительный электрод (например, каломельный)	Стандартный раствор	Индикаторный ионоселективный электрод	(II)

Затем измеряют э. д. с. (E) того же элемента, но вместо стандартного раствора в него помещают исследуемый раствор. Активность определяемого иона в исследуемом растворе a_A находят по уравнению:

$$-\lg a_A = pA = pA_{ст} \pm \frac{E - E_{ст}}{\vartheta} \qquad (V.7)$$

В уравнении (V.7) знак «+» относится к случаю, когда определяемый ион А — катион A^+, а знак «—», если анион A^-.

При этом предполагается, что потенциал сравнительного электрода и связанный с ним диффузионный потенциал остаются постоянными при переходе от стандартного раствора к исследуемому. Если это условие не соблюдается, должна быть внесена поправка на изменение диффузионного потенциала. В некоторых случаях это можно сделать, используя известные уравнения для диффузионного потенциала. Тогда

$$pA = pA_{ст} + \frac{E - E_{ст} - \Delta\varphi_{диф}}{\vartheta} \qquad (V.8)$$

Более надежные результаты можно получить, используя не один, а два или три стандартных раствора, имеющих различную концентрацию иона, и вычисляя среднее значение pA из нескольких определений E и $E_{ст}$.

Тогда же, когда необходимо надежное и точное определение активности электролита или отношения активностей двух ионов одинакового знака заряда, а не активностей отдельных ионов, следует применять элемент без переноса. Этот же элемент должен применяться и для оценки полноты электродной функции ионоселективного электрода (определение углового коэффициента, стабильности и воспроизводимости показаний э. д. с.). В этом элементе III один из электро-

дов (например, мембранный) обратим к катиону M исследуемого электролита, а другой — к аниону X:

Внутренний сравнительный электрод	Стандартный раствор	Мембрана, селективная к иону M^{z_M+} (или X^{z_X-})	Исследуемый раствор $M_{\nu_M}X_{\nu_X}$	Электрод, обратимый к иону X^{z_X-} (или M^{z_M-})	(III)

Ионоселективный электрод

Значение э. д. с. этого элемента в общем случае строго подчиняется (при условии осуществления полной M-функции мембраны) уравнению:

$$E = E^\circ - \frac{\nu}{z}\vartheta \lg a_\pm \qquad \text{(V. 9)}$$

Здесь ν — число ионов, на которое диссоциирует молекула электролита $M\nu_M X\nu_X$, т. е. $\nu = \nu_M + \nu_X$; $a_\pm$ — средняя активность ионов электролита $\left(a_\pm^\nu = a_M^{\nu_M} a_X^{\nu_X}\right)$; $z = z_M\nu_M = z_X\nu_X$ — число эквивалентов в молекуле электролита.

В частном случае галогенсеребряных электродов и мембраны, селективной к иону $M^{z_M^+}$, получится элемент:

Ag	AgX, $mM_{\nu_M}X_{\nu_X}$	Мембрана ион $M^{z_M^+}$	Исследуемый раствор, AgX	Ag	(IV)

э. д. с. которого равна: $E = E^\circ - \frac{\nu}{z_M}\vartheta \lg a_\pm$.

Если для элемента III уравнение (V. 9) выполняется, то это свидетельствует о полной электродной функции ионоселективного электрода.

Уравнение (V. 9) может служить для расчета средней активности электролита $M_{\nu_M}X_{\nu_X}$ в любом растворе по данным для э. д. с. элемента III. Величину E° можно определить путем измерения э. д. с. этого элемента, в который помещен раствор с известным значением средней активности электролита.

Если в элементе III правый электрод обратим не к иону X, а к некоторому иону L того же знака заряда, что и мембрано-активный ион M, то э. д. с. эле-

мента выразится уравнением:

$$E_1 = E_1^\circ - \vartheta \lg \frac{a_M^{1/z_M}}{a_L^{1/z_L}} \qquad (V.10)$$

С помощью уравнения (V.10) можно вычислить отношение активностей двух ионов одного знака заряда (в соответствующих степенях), если для обоих ионов имеются отвечающие на них ионоселективные электроды. Практически измерить э. д. с. (E_1) элемента без переноса с электродами, обратимыми к ионам одинакового знака, можно и не измеряя непосредственно разность потенциалов между этими двумя электродами. Можно опустить оба ионоселективных электрода в исследуемый раствор и соединить его с помощью электролитического ключа со сравнительным (каломельным) электродом. Измерив э. д. с. двух элементов с переносом, составленных из каждого из ионоселективных электродов и сравнительного электрода, и вычтя э. д. с. одного из этих элементов из э. д. с. другого, мы получим искомую величину E. Этот прием иногда бывает удобнее, чем прямое измерение э. д. с. элемента без переноса (например, когда оба электрода имеют высокое электрическое сопротивление).

В буферных растворах с устойчивым значением pH для элемента без переноса в качестве второго электрода можно воспользоваться стеклянным водородным электродом. В общем случае в качестве второго электрода можно применять электрод, обратимый к некоторому иону A, если во все стандартные и исследуемые растворы вводить одинаковую небольшую добавку соли, в состав которой входит ион A, так что во всех растворах концентрация этого иона будет одна и та же. Так, например, при определении нитратов применяли F^--селективный электрод.

V.3. СТАНДАРТИЗАЦИЯ ИОНОМЕТРИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ И РЕКОМЕНДАЦИИ IUPAC

Проблема стандартизации в ионометрии остается пока одной из важнейших и далека от окончательного решения, поскольку коэффициенты активности

отдельных ионов не имеют строгого термодинамического смысла. Однако, как указывает Бейтс [321], концепция индивидуальных активностей ионов является безусловно полезной. Приведенные в табл. V. 2 шкалы коэффициентов активности ионов для ряда наиболее важных и распространенных электролитов предложены в качестве стандартов для ионометрических измерений комиссией IUPAC по электроаналитической химии. Эти шкалы получены на основе одного из возможных подходов к стандартизации ионометрических измерений, развитого в работах Бейтса и Робинсона с сотр. Рекомендации комиссии IUPAC опубликованы в русском переводе [320]. Как утверждают сами авторы, в дальнейшем предложенные рекомендации могут пересматриваться и подвергаться изменению. При составлении шкалы коэффициентов активности отдельных ионов в стандартных растворах авторы работы [321, с. 867] применили следующие уравнения:

$$-\ln \gamma_{\pm} = \frac{AI^{1/2}}{1 + BaI^{1/2}} + \frac{h}{2} \ln a_w + \ln [1 - 0{,}018\,(2 - h)\,m] \quad \text{(V. 11)}$$

$$-\ln \gamma_{+} = \frac{AI^{1/2}}{1 + BaI^{1/2}} + h \ln a_w + \ln [1 - 0{,}018\,(2 - h)\,m] \quad \text{(V. 12)}$$

Вычитая (V. 12) из (V. 11), получаем:

$$\ln \left(\frac{\gamma_{+}}{\gamma_{\pm}}\right) = -\frac{h}{2} \ln a_w \quad \text{(V. 13)}$$

Первые члены правой части уравнений (V. 11) и (V. 12) — выражения для коэффициента активности по Дебаю — Хюккелю; I — ионная сила раствора; A, B, a — постоянные; h — число гидратации электролита; a_w — активность воды; m — моляльность раствора.

Рассмотрим допущения и предположения теории Бейтса — Робинсона, лежащие в основе уравнения (V. 13), для оценки достоверности вычисленных условных коэффициентов активности ионов для достаточно концентрированных растворов. Прежде всего, в уравнениях (V. 11) и (V. 12) заложено предположение о применимости теории сильных электролитов Дебая — Хюккеля к достаточно концентрированным растворам. Вторые и третьи члены правой части этих

уравнений учитывают связывание воды в гидратных оболочках ионов. В уравнениях фигурируют два эмпирических параметра: a — расстояние наибольшего сближения ионов и h — число гидратации. Предполагается, что h не изменяется с концентрацией электролита и что числа гидратации аддитивны, т. е. число гидратации электролита является суммой чисел гидратации аниона и катиона. Для перехода от электролита к отдельному иону делается предположение, что число гидратации иона Cl^- равно нулю, т. е. для хлоридов $h_+ = h$.

Эти предположения не соответствуют теории Стокса и Робинсона, в которой аддитивности чисел гидратации не предполагается: напротив, значение $h_{+(-)}$ данного иона считается зависимым от природы другого иона в электролите. И, наконец, в гидратной теории Бейтса — Робинсона делается предположение о постоянстве для электролита и ионов параметров уравнения A, B и a, что в общем случае не выполняется, так как величины микроскопической диэлектрической проницаемости вблизи катиона и аниона могут быть не одинаковыми. Это особенно существенно для электролитов, состоящих из ионов, сильно различающихся по своим кристаллографическим радиусам или зарядам.

Полученные методом Бейтса — Робинсона таблицы условных коэффициентов активности ионов, рекомендуемых для целей стандартизации ионометрических измерений, носят весьма приближенный характер.

Другой метод стандартизации ионометрических измерений предложен Рабиновичем [47, с. 93] на основе значений так называемых реальных коэффициентов активности ионов одного вида γ_i^*. Последние определяются экспериментально и связаны с химическими коэффициентами активности уравнением:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^* - \frac{z_i F}{RT} \Delta\chi \qquad \text{(V. 14)}$$

где $\Delta\chi$ — разница значений поверхностного потенциала исследуемого и стандартного растворов.

Значения $\Delta\chi$ могут быть определены двумя независимыми методами [324, 325], основанными на из-

мерении компенсирующих напряжений соответствующих вольта-цепей. Зная значения $\Delta\chi$ (определенные одним из методов) и экспериментальные величины γ_i^*, по уравнению (V. 14) можно вычислить величины γ_i. Пользуясь экспериментальными значениями $\Delta\chi$ и γ_i^*, Рабинович [47, с. 93] рассчитал для водных растворов HCl при 25 °С индивидуальные коэффициенты активности ионов и сопоставил их с данными работы Бейтса и Робинсона, приведенными в табл. V. 1 (табл. V. 3).

Таблица V.3

Значения ионных коэффициентов активности в водных растворах HCl при 25 °С *

HCl, m	γ_H			γ_{Cl}		
	1	2	3	1	2	3
	(по Рабиновичу)		(по Бейтсу)	(по Рабиновичу)		(по Бейтсу)
0,5	0,67	0,65	0,812	0,82	0,86	0,706
1,0	0,82	0,76	0,940	0,81	0,88	0,697
2,0	1,06	1,06	1,421	0,92	0,92	0,712
3,0	1,41	1,78	2,357	1,21	0,96	0,735

* Столбцы 1, 2—расчет по уравнению Рабиновича (V. 14) с использованием данных для $\Delta\chi$ из работ [324] и [325].

Из табл. V. 3 следует, что γ_H и γ_{Cl} в интервале 0,5—2,0m, вычисленные из реальных коэффициентов активности (столбцы [1] и [2]), различаются несущественно, но резко отличаются от данных Бейтса и Робинсона [321, с. 867]. Причину такого расхождения Рабинович видит в существенном различии свойств ионов H^+ и Cl^-, почему и маловероятна применимость гидратационной теории к растворам HCl. Подобные же различия наблюдаются для аналогичных расчетов относительно растворов LiCl.

Гораздо лучше совпадают между собой значения γ_i, определенные по уравнению (V. 14) и методом Бейтса — Робинсона [321, с. 867], в растворах NaCl, KCl, KF. Для этих электролитов применимость метода

Бейтса — Робинсона вполне закономерна, и данные по коэффициентам активности, приведенные в табл. V.1 и V.2, могут быть признаны основой для ионометрической стандартизации.

В работе [47, с. 93] дан критический анализ метода стандартизации ионометрических измерений Бейтса и Робинсона. По-видимому, корректных результатов можно ожидать только для ионов, одинаково влияющих на диэлектрическую проницаемость среды. В связи с этим данные по индивидуальным коэффициентам активности, приведенные в табл. V.1 для растворов HCl, LiCl, $CaCl_2$ и других 2—1-электролитов могут вызвать некоторые сомнения.

Из приведенного здесь обзора следует, что необходимо дальнейшее накопление данных по проверке и сопоставлению различных теорий и подходов к выбору стандартов для ионометрических измерений.

Табл. V.1 и V.2 содержат значения коэффициентов активности некоторых ионов для растворов при *концентрациях больше 0,1m; этими данными можно* пользоваться в настоящее время. В случае разбавленных растворов обычно для калибровки электродов используют либо средние коэффициенты активностей, полагая для 1—1-электролита $\gamma_+ = \gamma_- = \gamma_\pm$, либо рассчитывают коэффициент активности иона по уравнению Дебая — Хюккеля:

$$-\lg \gamma_i = \frac{Az_i^2 I^{1/2}}{1 + BaI^{1/2}} \qquad \text{(V.15)}$$

Здесь B — функция абсолютной температуры T и диэлектрической проницаемости среды.

По Бейтсу [43, гл. 6] коэффициенты активности ионов Na^+, Ca^{2+} и Cl^- для разбавленных растворов при 25 °C можно вычислить по уравнениям:

$$\lg \gamma_{Na} = -\frac{0{,}51 I^{1/2}}{1 + 1{,}30 I^{1/2}}$$

$$\lg \gamma_{Ca} = -\frac{2{,}04 I^{1/2}}{1 + 1{,}55 I^{1/2}} + 0{,}2I$$

$$\lg \gamma_{Cl} = -\frac{0{,}51 I^{1/2}}{1 + 1{,}55 I^{1/2}}$$

Для других щелочных и щелочноземельных ионов γ_i можно рассчитать по (V. 15), приняв $A = 0{,}509$ и $B = 0{,}328$ при 25 °С; значения a для разных ионов приведены в работе Къелланда [326] (табл. V. 4).

Таблица V.4

Коэффициенты активности отдельных ионов при 25 °С, вычисленные по уравнению (V. 15) для различных значений a [272]

a, Å	Ионы	Коэффициенты активности при значениях I						
		0.001	0,0025	0.005	0.01	0,025	0,05	0.1
	Однозарядные ионы							
9	H^+	0,967	0,950	0,933	0,914	0,88	0,86	0,83
6	Li^+, $C_6H_5COO^-$	0,965	0,948	0,929	0,907	0,87	0,835	0,80
4	Na^+, HCO_2^-, CH_3COO^-	0,964	0,947	0,927	0,901	0,855	0,815	0,77
3	OH^-, F^-, SCN^-, ClO_4^-, Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-, K^+, Rb^+, Tl^+	0,964	0,945	0,925	0,899	0,85	0,805	0,755
	Двузарядные ионы							
8	Mg^{2+}, Be^{2+}	0,872	0,813	0,755	0,69	0,595	0,52	0,45
6	Ca^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}	0,870	0,809	0,749	0,675	0,57	0,495	0,405
5	Sr^{2+}, Ba^{2+}, Cd^{2+}, S^{2-}, CO_3^{2-}, $(COO)_2^{2-}$, $HCit^{2-}$	0,868	0,805	0,744	0,67	0,555	0,465	0,38
4	SO_4^{2-}, HPO_4^{2-}, Hg_2^{2+}	0,867	0,803	0,740	0,660	0,545	0,445	0,355
	Трехзарядные ионы							
9	Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, La^{3+}, Ce^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}	0,738	0,632	0,54	0,445	0,325	0,245	0,18
5	Cit^{3-}	0,728	0,616	0,51	0,405	0,27	0,18	0,115
4	PO_4^{3-}, $Fe(CN)_6^{3-}$, $Co(NH_3)_6^{3+}$	0,725	0,612	0,505	0,395	0,25	0,16	0,095

V.4. ВРЕМЯ ОТКЛИКА И ТЕМПЕРАТУРНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ ИОНОСЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

Одна из важнейших характеристик ионоселективного электрода — время отклика, под которым понимают промежуток времени между моментом погру-

жения электрода в раствор (или замены раствора) и моментом, когда потенциал достигает равновесного или стационарного значения.

Время отклика можно определить методами погружения или инъекции. Первый метод заключается в измерении потенциала (точнее — э. д. с.) ионоселективного электрода при погружении его в раствор, содержащий электродно-активный ион в некоторой концентрации. Метод инъекции заключается в мгновенном изменении концентрации в быстро перемешиваемом растворе.

Проблема теоретического обоснования времени отклика в общем виде до настоящего времени не решена, но отдельные авторы предлагают приближенные выражения для зависимости потенциала от времени. Еще Речниц в 1969 г. отметил явления изменения потенциала ионоселективных электродов в первые секунды после перемены состава среды. Поскольку потенциал зависит от нескольких процессов, происходящих на поверхности и в объеме мембраны, то время установления потенциала должно быть сложной функцией ряда кинетических параметров.

Сложные зависимости возникают при использовании электродов в потоках или в растворах с быстро протекающими реакциями (например, ионного обмена). Время отклика твердых электродов обычно составляет доли секунды, а для жидкостных электродов — десятки секунд. Если в 0,1 M (и более) растворах потенциал жидкостного электрода устанавливается за 30—60 с, то в разбавленных растворах время отклика может достигать нескольких минут. Чаще всего изменение состава раствора заметно сказывается на значении потенциала в первые 10—30 с.

В работе [327] рассматривается теория зависимости потенциала электрода (в применении к стеклянному электроду) от времени и дается определенная модель этой зависимости. Для ионоселективных электродов обычно применяются полуэмпирические уравнения

$$E_t = E_{ст} + (E_н - E_{ст}) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

$$E_t = E_н + (E_н - E_{ст}) \frac{Kt}{1 + Kt} \qquad \text{(V.16)}$$

где E_t и $E_н$ — э. д. с. элемента в момент времени t и начальная э. д. с.; $E_{ст}$ — э. д. с. по достижении стационарного или равновесного состояния; τ — время отклика (время релаксации) потенциала ионоселективного электрода; K — некоторая постоянная величина.

Время отклика электрода зависит от следующих обстоятельств. При переходе электрода [327] из одного раствора в другой на поверхности электрода остается пленка, называемая закрепленным слоем, первого раствора. Для установления нового состояния равновесия или стационарности необходимо некоторое время для миграции ионов через эту пленку. Если промывать электрод дистиллированной водой, то закрепленным слоем на поверхности будет вода.

Рассматривая транспорт вещества в мембрану и обратно, Маркович и Осборн [327] предположили, что в закрепленном слое имеется градиент концентрации, равный

$$\text{grad } C = \frac{C_2 - C_t}{\delta/2}$$

где C_2 — концентрация (постоянная) вещества в растворе; C_t — средняя концентрация в закрепленном слое в момент времени t; δ — толщина этого слоя.

Диффундирующий электролит проникает из раствора в мембрану (и обратно) через закрепленный слой. Соответствующий поток вещества характеризуется уравнением:

$$I(t) = \frac{D(C_2 - C_t)}{\delta/2}$$

(D — коэффициент диффузии).

С другой стороны

$$I(t) = \frac{dm}{S dt} = \frac{\delta\, dm}{\delta S\, dt} = \delta \frac{dC_t}{dt}$$

где dm — количество вещества, диффундирующее через поверхность S за время dt. Отсюда

$$dC_t = \frac{2D(C_2 - C_t)}{\delta^2} dt$$

Интегрируя это уравнение в пределах от $C_t = C_1$ (при $t = 0$) до C_t', получим:

$$C_t = C_2 - (C_2 - C_1)\exp\left(-\frac{2Dt}{\delta^2}\right) =$$

$$= C_1 + (C_2 - C_1)\left[1 - \exp\left(-\frac{2Dt}{\delta^2}\right)\right]$$

Морф, Линдер и Симон [330] получили аналогичное выражение, но содержащее активности

$$a_{i\,(t)} - a_{i\,(0)} = [a_{i\,(\infty)} - a_{i\,(0)}]\,[1 - \exp(-t/\tau)]$$

где $a_{i(t)}$ — активность иона i на мембранной поверхности, относящаяся ко времени t; $a_{i(0)}$ — начальная активность; $a_{i(\infty)}$ — равновесная величина активности; $\tau = \delta^2/2D$ (время релаксации).

Для E_t получаем выражение:

$$E_t - E_\infty = \frac{RT}{z_i F}\ln\left\{1 - \left[1 - \frac{a_{i\,(0)}}{a_{i\,(\infty)}}\right]\exp(-t/\tau)\right\} \qquad \text{(V. 17)}$$

где E_∞ — равновесное значение э. д. с.

Уравнение (V. 17) (зависимость E_t от отношения начальной и конечной активностей) подтвердили авторы работы [328] для электрода, селективного по отношению к кальцию. Гиперболического типа зависимость $E_t = f(t)$ [уравнение (V. 16)] показана на примере лантанфторидного электрода.

Из экспериментальных данных можно сделать следующие существенные заключения [328, 329]. Время отклика зависит от концентрации: при увеличении концентрации раствора оно уменьшается, а при уменьшении — увеличивается. Для неполярных мембран с поливинилхлоридом и валиномицином (растворитель дифенилфталат) время отклика меньше, а для аналогичных полярных (с о-нитрофенилоктиловым эфиром) — больше [330].

Иногда время отклика определяют как промежуток времени ($t_{1/2}$), необходимый для того, чтобы изменение электродного потенциала достигло половины своего предельного значения, иными словами, чтобы э. д. с. стала равной половине суммы ($E_н + E_{ст}$). Из экспоненциальной зависимости E_t от $-t/\tau$ следует, что $t_{1/2} \approx 0{,}7\tau$.

В работе [331] время отклика характеризуют интервалом, за который изменение электродного потенциала достигает 95% равновесного или стационарного значения: $t_{95} \approx 3\tau$. Для Ca^{2+}-электрода фирмы Orion время отклика, выраженное через t_{95}, в чистых растворах практически не зависит от концентрации, т. е. при переходе $10^{-4} \rightarrow 10^{-3}$ M; $10^{-3} \rightarrow 10^{-2}$ M; $10^{-2} \rightarrow 10^{-1}$ M оно одинаково и составляет $2{,}2 \pm 0{,}2$ с.

Температурная зависимость потенциала ионоселективного электрода определяется:

температурным коэффициентом стандартного потенциала электрода;

изменением коэффициентов активности ионов;

изменением $\vartheta = 2{,}3\frac{RT}{F}$ с температурой, выражаемым производной $d\vartheta/dT = 0{,}1984$ (мВ).

Последняя величина всегда одинакова и корректируется pH-метром. Изменение коэффициентов активности можно учесть при наличии табличных данных для коэффициентов активности при разных температурах. Зависимость $E°$ от температуры определяется внутренним электродом и мембранным потенциалом, который зависит от коэффициента электродной селективности $K_{A/B}$.

Глава VI

ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ИОНОСЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

В этой главе мы рассмотрим принципиальные основы применения ионоселективных электродов в химическом и физико-химическом анализе, а также в отдельных областях научной практики, внедрение в которые новых методов потенциометрического анализа принесло значительные успехи и открыло широкие перспективы для дальнейших исследований. Такими областями являются медицина и биология, почвоведение, океанология, анализ загрязнений окружающей среды.

Ионоселективные электроды нашли применение в химическом анализе, по крайней мере, двух десятков ионов, а также некоторых органических недиссоциированных соединений (с помощью ферментных электродов).

Преимущество работы с рассматриваемыми электродами — возможность без нарушения целостности объекта определять активности соответствующих ионов. Чем более селективен электрод к данному иону, тем шире область его применения в различных средах. Способность ионоселективных электродов измерять не концентрацию, а активность ионов является в большинстве случаев их важным преимуществом по сравнению с другими методами физико-химического анализа. Именно это обусловило использование электродов для изучения процессов ассоциации ионов, комплексообразования и др. Можно сказать, что в настоящее время метод изучения комплексообразования с помощью ионоселективных электродов является одним из самых важных и распространенных и включает практически все известные ионоселектив-

ные электроды. При этом применяется прямая потенциометрия, с помощью которой определяется активность данного иона в растворах в отсутствие и в присутствии комплексообразующего реагента.

Естественно, что ионоселективные электроды используют не только в указанных областях: применение их даже в обычном химическом анализе столь многочисленно и разнообразно, что по этому вопросу можно написать отдельную монографию.

VI.1. ПРЯМАЯ ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ И ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Прямая потенциометрия

В основе прямой (непосредственной) потенциометрии лежит измерение э. д. с. гальванического элемента (включающего индикаторный ионоселективный электрод), которая зависит логарифмически от концентрации (активности) исследуемого раствора. В автоматическом анализе обычно используют способ прямой потенциометрии, но в некоторых случаях можно применять и потенциометрическое титрование. Возможности прямой потенциометрии расширяет метод стандартных добавок.

Для определения активности или концентрации иона необходимо измерить э. д. с. элемента, составленного из индикаторного электрода, селективного по отношению к данному иону, и сравнительного электрода. Такой гальванический элемент можно представить следующей схемой:

Сравнительный электрод	Исследуемый раствор	Ионоселективный индикаторный электрод

В качестве сравнительного электрода чаще всего выступают насыщенные каломельный или хлорсеребряный электроды. Как уже было сказано ранее, э. д. с. этого элемента представляет собой разность потенциалов индикаторного электрода φ_1 и сравнительного φ_2, к которой нужно добавить диффузионный потенциал $\varphi_{диф}$, возникающий на жидкостной границе

исследуемый раствор — раствор соединительного электролитического ключа, например насыщенного KCl:

$$E = \varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_{диф} = E^\circ \pm \vartheta \lg a_A + \varphi_{диф}$$

Здесь A — однозарядный анион (катион) исследуемого раствора, к которому обратим индикаторный электрод; знак «+» относится к катиону, а «—» к аниону; E° включает стандартные потенциалы.

Обозначив $-\lg a_A$ через pA, получим:

$$\text{для аниона} \quad pA = \frac{E - (E^\circ - \varphi_{диф})}{\vartheta}$$

$$\text{для катиона} \quad pA = \frac{(E^\circ + \varphi_{диф}) - E}{\vartheta}$$

Потенциал $\varphi_{диф}$ нельзя вычислить или определить экспериментально с достаточной строгостью вследствие зависимости его от активности отдельных ионов. Неопределенность содержится и в E°, так как ее определение тоже включает диффузионный потенциал. Для элиминирования $\varphi_{диф}$ при не очень строгих определениях pA применяют электролитический мост между исследуемым раствором и раствором сравнительного электрода, заполненный концентрированными растворами KCl или NH_4NO_3.

В прямой потенциометрии возникают, по крайней мере, два осложнения. Во-первых, э. д. с. элемента включает неопределенный диффузионный потенциал, элиминировать который, особенно при измерениях в сложных средах, практически невозможно; во-вторых, необходимы определенные допущения о коэффициентах активности отдельных ионов при переводе получаемых значений активностей в концентрации и построении калибровочных кривых. Эти осложнения практически снимаются, если определяемый ион находится в растворе, содержащем большой и постоянный избыток индифферентного электролита.

Относительная погрешность (в %) определения активности (концентрации) в прямой потенциометрии может быть найдена при 25 °C по уравнению

$$x = 100 \frac{\Delta C_i}{C_i} = \frac{\Delta E |z_i|}{0{,}2568} \approx 4 |z_i| \Delta E$$

где C_i и z_i — концентрация измеряемого i-го иона и его заряд; ΔE — погрешность измерений э. д. с., мВ.

Таким образом, относительная погрешность определения активности ионов не зависит от объема раствора и интервала концентраций, оставаясь постоянной во всем рабочем диапазоне электродов, т. е. пока ΔE остается постоянной (табл. VI. 1). Из данных таблицы VI. 1 следует, что погрешность определения возрастает с увеличением z_i очень значительно и поэтому прямая потенциометрия для трехзарядных ионов возможна только при высокой точности измерения э. д. с. Нижний предел определения активности зависит от растворимости электродно-активного материала жидкой мембраны. Можно понизить растворимость различными методами, например добавлением органического растворителя.

Таблица VI. 1

Значения относительных погрешностей для различных значений ΔE при 25 °С

ΔE, мВ	x, %		
	$z=1$	$z=2$	$z=3$
0,1	0,4	0,8	1,2
0,5	2,0	4,0	6,0
1,0	4,0	8,0	12,0
2,0	8,0	16,0	24,0
2,5	10,0	20,0	30,0

Использование буферных растворов уменьшает влияние на измеряемую величину активности ионов H^+ и OH^- исследуемого раствора. Например, при определении F^--ионов LaF_3-электродом добавляют буфер БРОИС. Влияние ионов Br^- и I^- при определении Cl^- можно несколько уменьшить путем насыщения раствора солью AgCl.

При анализе сложных растворов (искусственных и природных), содержащих высокие концентрации посторонних ионов, широко пользуются методом стандартных добавок (порций). При проведении анализа указанным методом в анализируемый раствор вводят

одну или несколько порций раствора с известной концентрацией определяемого иона, соблюдая условие неизменности ионной силы в системе. Если это условие выполняется, то коэффициент активности и диффузионный потенциал остаются почти постоянными. Существенное условие применения метода стандартных добавок — отсутствие (в концентрационном интервале определяемого иона) посторонних ионов и выполнение хотя бы приближенно уравнения Нернста. Запишем уравнение для э. д. с. в отсутствие добавок

$$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln a = E^\circ + \frac{\vartheta}{z} \lg C\gamma$$

где C и γ — концентрация и коэффициент активности определяемого иона в исходном растворе.

Добавим к объему V исходного раствора объем $V_{ст}$ стандартного раствора постоянной концентрации $C_{ст}$. После добавления порции стандартного раствора э. д. с. изменится на ΔE

$$E + \Delta E = E^\circ + \frac{\vartheta}{z} \lg \frac{\gamma (VC + V_{ст}C_{ст})}{V + V_{ст}}$$

Если выполняется условие $\gamma = \gamma_{ст}$ (что соответствует постоянству ионной силы), то

$$\Delta E = \frac{\vartheta}{z} \lg \frac{VC + V_{ст}C_{ст}}{C(V + V_{ст})}$$

Отсюда можно определить искомую концентрацию C:

$$C = C_{ст}\left[10^{z\,\Delta E/\vartheta}\left(1 + \frac{V}{V_{ст}}\right) - \frac{V}{V_{ст}}\right]^{-1}$$

Постоянство ионной силы может быть достигнуто добавлением в исходный и стандартный раствор индифферентного электролита, например того же БРОИС.

Другая разновидность метода определения концентрации иона прямой потенциометрией заключается не в добавке, а в удалении определенного количества иона из исходного раствора путем комплексообразования или осаждения: при этом выполняется уравнение:

$$E + \Delta E = E^\circ + \frac{\vartheta}{z} \lg \frac{\gamma (VC - V_{ст}C_{ст})}{V + V_{ст}}$$

Наконец, третью разновидность метода — метод двойной добавки — применяют тогда, когда $dE/d \lg a$ для электрода существенно отличается от теоретического значения θ. При этом к исходному раствору добавляют последовательно два идентичных объема стандартного раствора и получают два уравнения

$$E + \Delta E_1 = E^\circ + s \lg \frac{\gamma (VC + V_{ст}C_{ст})}{V + V_{ст}}$$

$$E + \Delta E_2 = E^\circ + s \lg \frac{\gamma (VC + 2V_{ст}C_{ст})}{V + 2V_{ст}}$$

где s — экспериментальное значение $dE/d \lg a$.

Отсюда

$$\frac{\Delta E_1}{\Delta E_2} = \frac{\lg \dfrac{VC + V_{ст}C_{ст}}{C(V + V_{ст})}}{\lg \dfrac{VC + 2V_{ст}C_{ст}}{C(V + 2V_{ст})}}$$

(C рассчитывают на ЭВМ).

Метод добавок существенно повышает точность прямой потенциометрии, особенно при определении весьма малых количеств определяемых ионов.

Потенциометрическое титрование

В отличие от прямых потенциометрических измерений метод потенциометрического титрования отличается бóльшей точностью и воспроизводимостью результатов, хотя он и более трудоемок. Методы титрования могут быть основаны на различных реакциях, но чаще всего используют реакции комплексообразования и осаждения [43, гл. 11].

Применяют различные способы определения эквивалентной точки, так как при титровании с ионоселективными электродами потенциал вблизи конечной точки нестабилен из-за особенно резкого влияния посторонних ионов в этой области. Наиболее эффективен для повышения точности определения эквивалентной точки титрования метод Грана [332], который широко применяют в потенциометрических титрованиях с ионоселективными электродами; о теории метода Грана см. [333].

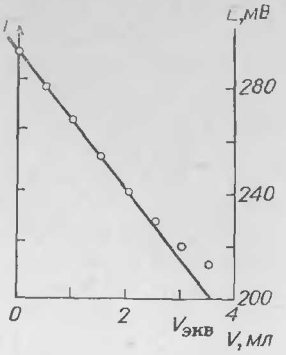


Рис. VI. 1. Кривая титрования с Ag_2S-электродом по методу Грана.

В рассматриваемом методе эквивалентную точку находят графически, откладывая по оси абсцисс объем V добавляемого титранта, а по оси ординат — параметр $\Gamma = 10^{E/\vartheta}$, пропорциональный концентрации C титруемого вещества, относительно которого обратим индикаторный электрод. Зависимость Γ от V линейна (в силу нернстовской зависимости E от C), и лишь вблизи эквивалентной точки линейность нарушается. Эквивалентную точку находят экстраполяцией прямой на ось абсцисс, т. е. на значение $\Gamma = 0$.

На рис. VI. 1 представлена кривая титрования по методу Грана. $V_{экв}$ — объем титранта в эквивалентной точке, найденный экстраполяцией. Неизвестную исходную концентрацию C определяют из соотношения

$$C = C_т (V_{экв}/V_0)$$

где $C_т$ — концентрация титранта; $V_{экв}$ — объем титранта в эквивалентной точке (найденный экстраполяцией); V_0 — исходный объем титруемого раствора. Метод Грана позволяет определить достаточно точно эквивалентную точку даже в случае пологих кривых титрования (см. рис. VI. 1).

Методика обработки данных титрования по Грану с использованием вычислительной машины описана в [335]. Флут и Хо [336] применили метод Грана для целей непрерывного анализа ионов.

Предложено несколько программ для обработки графических данных потенциометрических измерений с ионоселективными электродами. Матсушита описал применение ионоселективных электродов в нуль-потенциометрии и в дифференциальной потенциометрии [337].

С помощью потенциометрического титрования, применяя ионоселективные электроды в качестве индикаторов, получают информацию об изменении структуры полиэлектролитов [протеинов, поли-L-тирозина полиакриловой кислоты, поли(акрилогидроксамовой), полиуроновой кислоты и некоторых сополимеров, содержащих COOH- и OH-группы].

Конкретные примеры потенциометрических титрований с ионоселективными электродами приведены в соответствующих разделах гл. II и III.

VI.2. МЕТОД АНАЛИЗА В ПРОТОЧНЫХ СИСТЕМАХ

В последнее время большое значение приобрело применение ионоселективных электродов в качестве детекторов при анализе в проточных системах. Работ на эту тему в литературе уже достаточно много. В обзоре [338] дается критическая оценка аналитического метода с проточными растворами, в котором в качестве детектора применены различные ионоселективные электроды. Авторы [338] определяют место этого метода в современной аналитической химии и указывают преимущества детектирования в проточных системах с помощью ионоселективных электродов. Введение проточного метода привело к новой технике, основанной на принципе «анализа с проточным каналом». Оперативность анализа в протоке обусловлена следующими обстоятельствами:

различные процедуры с образцами (отбор пробы, добавка реагента, детектирование, промывка) проводятся автоматически последовательно в потоке; автоматизация процесса очень проста;

отпадает необходимость в предварительных манипуляциях с образцом (отмерять образец и реагент пипеткой, помещать их в измерительную ячейку, промывать ее);

все этапы анализа определяются скоростью протока.

Авторы работы [338] излагают непрерывный способ калибровки, технику титрования с определенным способом добавки реагента. В связи с рассмотрением анализатора типа «Техникон», разработанного в Венгрии, авторы предлагают несколько новых аналитических методов, основанных на измерениях скорости реакции.

VI.3. ИОНОСЕЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ В МЕДИЦИНЕ И БИОЛОГИИ

Общие положения

Ионы натрия, калия, кальция, хлора — это макроэлементы биологических сред; они принимают важнейшее участие в ряде физиологических и биохимических процессов, участвуют в образовании электрических потенциалов покоя и напряжения. Велико значение этих ионов в белковом, углеводном и фосфорном обмене.

Эфиры фосфорной кислоты и соединения адениловой системы, участвующие во внутриклеточном обмене веществ, требуют для своего действия обязательного присутствия солей калия. Дефицит ионов K^+ нарушает фосфорилирование. Подобный процесс наблюдается при хирургических вмешательствах, при тиреотоксикозе и ряде других патологических состояний. Ионы K^+, Na^+, Ca^{2+} участвуют в синтезе АТФ, ацетилхолина. Ионы Ca^{2+} являются ингибитором фермента трансфосфорилазы, принимающего участие в обмене АТФ, пировиноградной кислоты, биосинтезе никотиновой кислоты и т. д. Известна роль ионов Ca^{2+} в функциях нервной, сердечно-сосудистой систем, пищеварении, мышечном сокращении и других процессах.

Таким образом, даже небольшие изменения концентрации электролитов в биологических жидкостях, являющихся основой гомеостаза, могут повлечь за собой изменения функционального состояния многих систем организма. Однако, несмотря на важную физиологическую роль ионов K^+, Na^+, Ca^{2+}, Cl^-, динамика их в биологических жидкостях до настоящего времени остается недостаточно изученной.

В большинстве имеющихся работ изучена общая концентрация катионов в биологических жидкостях. Отметим, однако, что общая концентрация катиона не всегда характеризует его биологическую активность, т. е. способность вступать в химическое взаимодействие с биосубстратом, а именно это в итоге определяет уровень протекания физиологических реакций в организме. Если для однозарядных ионов K^+ и Na^+ понятие «общая концентрация» достаточно близко к понятию «биологически активная концентрация», что связано с существованием их в биологических жидкостях в основном в свободном (несвязанном) состоянии, то для двузарядных ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} эти понятия далеко не тождественны. Дело в том, что ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} способны вступать во взаимодействие и образовывать прочные соединения с белками, органическими кислотами и другими веществами.

Таким образом, определенная часть двузарядных ионов находится в биологических жидкостях в связанном состоянии и лишена биологической активности. В связи с этим различают три формы существования ионов Ca^{2+} и Mg^{2+}: связанную с белком (40—50%); образующую хелатные комплексы (10—15%) и ионизированную, или биологически активную (40—50%). Последние две формы объединяют под названием «диффузионноспособного» кальция или магния вследствие способности их диффундировать через полупроницаемые мембраны.

На степень связывания двузарядных катионов в биологических жидкостях влияют pH, концентрация белка и самого катиона, других ионов (ионная сила раствора), функциональная активность эндокринной системы и др. Эти вопросы имеют большое значение для клиники внутренних болезней, создавая предпосылки целенаправленного патогенетического лечения. Однако наши знания об активности ионов и факторах, их определяющих, недостаточны. Это в значительной степени обусловлено трудностями теоретического и экспериментального плана.

Определение активности ионов в биологических жидкостях стало возможным благодаря внедрению в практику метода прямого потенциометрического анализа с применением ионоселективных электродов

[43, гл. 11]. Этот метод имеет ряд преимуществ по сравнению с другими распространенными методами определения концентрации электролитов в биологических жидкостях. К таковым относятся: малая трудоемкость и продолжительность измерения, небольшое количество исследуемой жидкости, возможность использования ее для других анализов (неразрушающий метод), что особенно важно для жидкостей организма, получаемых для изучения в малых количествах (кровь). Не меньшее достоинство метода — отсутствие необходимости в предварительной обработке образца и возможность непрерывной регистрации активности иона во время исследования.

Биологические системы по составу и свойствам очень сложны, и для проведения их потенциометрического анализа необходимы высокоселективные электроды.

Впервые для медико-биологических исследований были использованы водородные и катионочувствительные стеклянные электроды. Стеклянные мембраны обладают рядом достоинств для потенциометрических измерений в биологических средах. Они нечувствительны к редокс-процессам, на них не воздействуют белки, и они индифферентны к анионам. Стеклянные pH-электроды можно считать идеальными в связи с их высокой специфичностью к ионам H^+. В настоящее время они прочно вошли в практику медико-биологических исследований [43, гл. 8].

В зависимости от того, определяется ли активность иона внутри или вне клетки, используют различные конструктивные формы ионоселективных электродов. Измерения во внеклеточных жидкостях (кровь, сыворотка и т. д.), как правило, проводят с макроэлектродами.

Определение содержания ионов натрия

Специфичность натриевого стеклянного электрода довольно высока, что и обеспечило его широкое применение в медико-биологических исследованиях. Для изготовления Na-электродов используют натриевое алюмосилікатное стекло [339]. Электроды из него обладают высокой селективностью к ионам Na^+ в присутствии двузарядных ионов (Ca^{2+}, Mg^{2+}). Ионы K^+

не влияют на Na^+-функцию этих электродов до соотношения концентраций $C_K : C_{Na} = 250 : 1$. Так как в крови содержание иона Na^+ значительно превосходит содержание всех остальных ионов (K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}), то эти электроды вполне пригодны для определения концентрации Na^+ в крови. Сопоставление [339, с. 98; 340] концентраций ионов Na^+, определяемых методом э. д. с. с помощью натриевого стеклянного электрода и пламенной фотометрией, показало хорошее совпадение результатов: расхождение не превышает 2,5%. Аналогичный результат получен в работе [340] по определению содержания ионов Na^+ в сыворотке крови с помощью Na^+-электродов марки ЭСЛ-51Г-04 (Гомельский ЗИП). Подробное изучение поведения натриевых стеклянных электродов в крови, выполненное Райскиной с сотр. [339, с. 98], показало, что в крови устойчивые значения потенциалов электродов устанавливаются через 3—4 мин.

В настоящее время появилась возможность в медико-биологических исследованиях применять пленочный Na^+-электрод, мембрана которого в качестве электродно-активного вещества содержит МАК, способный к специфическому связыванию ионов Na^+. Соединение это было получено Симоном с сотр. [157, с. 23], его структурная формула приведена на стр. 76.

Симон с сотр. [157, с. 23] выполнили и первые исследования электродных свойств ионоселективных мембран на основе этого лиганда; ими сообщается также, что электрод может функционировать в сыворотке крови, хотя соответствующих результатов они не приводят. Но описанный электрод оказался недолговечным — время жизни его от двух недель до двух месяцев.

В работе [172] изучены электроды на основе того же МАК, но содержащего иные — сравнительно с применявшимися в [157, с. 23] — растворители-пластификаторы: дибутилсебацинат, ди-2-этилгексилсебацинат, ди-2-этилгексиладипинат, ди-2-этилгексилфталат. Однако исследования с этими электродами сыворотки не дали воспроизводимых результатов.

В ЛГУ подробно изучено поведение пленочного Na^+-электрода, изготовленного на основе лиганда,

предложенного в работах [15; 157, с. 23] с использованием в качестве растворителя дибутилфталата [170, 171]. Мембраны электродов имели следующий состав [в % (масс.)]: поливинилхлорид — 24; дибутилфталат — 72,1; лиганд — 3,9. Определены основные зависимости, характеризующие электродное поведение пленочных Na^+-электродов в водных растворах, содержащих NaCl, а также выявлена принципиальная возможность применения этих электродов в качестве инструмента для измерения концентрации ионов Na^+ в биологических средах. Всестороннее изучение воспроизводимости электродных характеристик натрий-селективных мембран во времени, большой статистический материал привели к заключению о возможности применения этих электродов для анализа сыворотки и цельной крови.

При перенесении электрода из водного раствора NaCl в сыворотку значения потенциалов устанавливаются за 5—7 мин и в течение первых часов сохраняются с точностью 1—2 мВ, а за 18 ч изменения достигают 4—6 мВ. В специальных опытах были получены данные по воспроизводимости калибровочных прямых для исследованных электродов по водным растворам NaCl после их контакта с сывороткой. На основании результатов серии опытов обнаружено, что уже после первых 5—10 мин контакта электродов с сывороткой происходит смещение калибровочной прямой на 1—2 мВ. В дальнейшем при увеличении времени контакта это смещение медленно нарастает и по истечении 18 ч достигает 5—7 мВ; после возвращения электродов в водный раствор NaCl первоначальная калибровка восстанавливается приблизительно за сутки.

В той же последовательности, что и при работе с сывороткой, были проведены опыты по выяснению возможности применения Na^+-электродов для анализа крови, консервированной гепарином. Поскольку никаких изменений потенциала в процессе оседания эритроцитов не происходит, результаты могут быть в равной степени отнесены как к цельной крови, так и к плазме. При перенесении электродов из водного раствора NaCl в кровь потенциал устанавливается за 5 мин и в течение 2 ч сохраняется с точностью до

1 мВ (более длительные опыты не имеют смысла из-за начинающегося гемолиза эритроцитов). Воспроизводимость калибровки по водным растворам контролировалась при изменении времени контакта с кровью от 5 мин до 2 ч. Как и для сыворотки, смещения калибровочных прямых составляли 1—1,5 мВ за несколько часов.

Проведенное исследование позволяет рекомендовать следующую методику определения содержания ионов Na^+ в сыворотке и крови: электрод необходимо выдержать в порции сыворотки или крови в течение 20—30 мин, затем откалибровать его по водным растворам NaCl с концентрацией 0,05; 0,1 и 0,2*m*. По полученным данным построить зависимость $E = f(\lg m_{NaCl})$, затем измерить потенциал в сыворотке или крови против насыщенного хлорсеребряного электрода и с помощью калибровочной прямой «перейти» от значений э. д. с. к концентрации ионов Na^+ в сыворотке и крови.

При расчете концентрации ионов Na^+ в сыворотке и крови было принято, что коэффициенты активности в исследуемой среде и соответствующем водном растворе одинаковы. При такой методике расхождения между значениями концентрации ионов Na^+ в сыворотке или крови, определенные методом э. д. с. и пламенной фотометрии, не превышают 6%.

Пленочный Na^+-электрод не обладает особыми преимуществами по сравнению с натриевыми стеклянными, но может быть успешно применен в условиях, которые исключают использование последних.

Определение содержания ионов калия

Содержание ионов K^+ в крови — одна из важнейших характеристик ее, так как отклонение от нормы в 10—20% свидетельствует о серьезной патологии, а изменения в его содержании порядка 30—40% могут привести уже к гибели организма.

Первые попытки потенциометрического контроля содержания ионов K^+ в биологических средах связаны с использованием в качестве ионометрического датчика калиевого стеклянного электрода. Однако применение последнего осложнено низкой селектив-

ностью по ионам K^+ в присутствии ионов Na^+ (в сыворотке крови, например, концентрации Na^+ в 30 раз превосходит концентрацию K^+). Поэтому при исследовании биологических сред приходится независимо определять содержание ионов Na^+ и при расчете концентрации ионов K^+ вводить соответствующие поправки. Метод оказывается трудоемким, а точность его невысока [339, с. 98].

Проблему потенциометрического определения ионов K^+ в крови удалось решить с появлением K^+-электродов на основе МАК. Впервые Мюллер и Рудин [342], изучая катионообменные свойства бимолекулярной фосфолипидной мембраны с валиномицином, обнаружили ее преимущественную селективность к иону K^+ по сравнению с другими ионами щелочных металлов.

Электроды с K^+-функцией успешно применяли некоторые авторы при анализе ионного состава биологических сред, в частности крови [343, 344]. Сотрудниками ЛГУ [47, с. 191, 208; 160, 344] изучена возможность применения высокоселективного K^+-электрода, мембраны которого имеют состав [в % (масс.)]: поливинилхлорид — 24,95, дибутилфталат — 73,92 и валиномицин — 0,13. Высокая специфичность электрода в присутствии посторонних ионов, стабильность в работе, функционирование при повышенной температуре (до 50 °С) открывают большие возможности для применения его в медицинских исследованиях [344].

Перед использованием в биологических средах K^+-электроды калибровали по смешанным растворам KCl и NaCl, ионный состав которых близок к ионному составу крови ($0{,}01m$ KCl + $0{,}15m$ NaCl; $0{,}005m$ KCl + $0{,}155m$ NaCl; $0{,}002m$ KCl + $0{,}158m$ NaCl). Постоянство ионной силы в серии смешанных растворов позволило принять неизменность ионных коэффициентов активности.

При перенесении электродов из водного раствора в сыворотку, плазму или кровь (консервированную гепарином) равновесные значения потенциалов устанавливались за 5—10 мин и в дальнейшем с точностью до 0,5 мВ сохранялись в сыворотке и плазме в течение 10—15 ч, а в крови — в течение 1—2 ч, причем оседание и взбалтывание осевших эритроцитов

не сказывалось на показаниях электродов. При более длительных контактах с кровью наблюдался значительный сдвиг потенциала, вызванный изменением концентрации ионов K^+ вследствие гемолиза эритроцитов.

После контакта электродов с сывороткой и кровью контролировали воспроизводимость калибровки электродов по смешанным растворам. Сдвиг калибровочной прямой при контакте электрода с сывороткой или кровью до 16 ч оказывался в пределах 1 мВ, т. е. пребывание валиномицинового K^+-электрода в сыворотке и крови не нарушает его K^+-функции и не деформирует существенно калибровочную прямую.

Сравнение результатов определения содержания в биологических средах ионов K^+, полученных методами потенциометрии и пламенной фотометрии, показало удовлетворительное соответствие. Для сыворотки лишь в двух случаях из 37 расхождение между результатами превосходило 5% от измеряемой величины; для исследованных шести порций крови расхождения не выходили за пределы 4%. При этом во всех случаях потенциометрический метод — сравнительно с пламенно-фотометрическим — давал более низкие значения концентрации ионов K^+. Причина этого, возможно, состоит в том, что небольшая часть ионов K^+ в сыворотке и крови находится не в свободном, а в связанном состоянии.

Проведено также несколько опытов по потенциометрическому определению содержания ионов K^+ в сыворотке с использованием разных способов калибровки электродов: по модельным растворам и по сыворотке, в которой искусственно изменяли содержание ионов K^+. В последнем случае или добавляли в сыворотку определенное количество KCl, или ионы K^+ частично извлекали из нее с помощью фосфорносурьмяного катионообменника в форме мембраны [345]. Для шести определений расхождения в результатах оказались в пределах $\pm 3\%$ для этих двух способов калибровки. При этом, как и следовало ожидать, в случае калибровки электродов по сыворотке потенциометрический метод сравнительно с пламенно-фотометрическим уже не приводил систематически к более низким значениям концентрации ионов K^+.

Скорее всего, в этом случае причина расхождения результатов, обусловленная возможным различием в степени связанности ионов K^+ в калибровочных растворах и исследуемой среде, а также возможным специфическим воздействием этой среды на электрод, практически устраняется и точность метода определяется в основном точностью анализа калибровочных растворов сыворотки.

Проведенное исследование применимости валиномициновых K^+-электродов в сыворотке, плазме и крови позволяет рекомендовать их для прямых потенциометрических определений одного из важных компонентов биологических сред.

Ниже приведены литературные сведения о применимости макро- и микрокалиевого электрода в медицине и биологии:

использование макроэлектродов для определений в сыворотке [344], растительных клетках и экстрактах [347], моче [348];

использование микроэлектродов для определения внутриклеточных [349] и внеклеточных [350] ионов K^+, появившихся в результате депрессии [350], во время анодной деполяризации [351], обусловленных периферической стимуляцией [352], выделившихся вблизи почечных каналов [353] и в других случаях [352, с. 265; 354].

Определение содержания ионов хлора

Протекание многих патологических процессов в живом организме сопровождается изменением концентрации хлоридов. Применение электродов, обратимых к ионам Cl^- и устойчивых в этих средах, позволило бы измерять активности ионов Cl^- в условиях патологии.

Для определения содержания ионов Cl^- в биологических средах в ряде работ применяли хлорсеребряный электрод второго рода; это позволило находить концентрацию ионов Cl^- в поте. Однако отмечается, что в крови этот электрод не дает устойчивых во времени значений потенциалов.

Жидкостные Cl^--электроды 99-17 фирмы Orion и ОР-711 фирмы Radelkis рекомендованы для работ с сывороткой и кровью. Получено удовлетворительное

совпадение концентраций ионов Cl^- в сыворотке и крови, определенных методами э. д. с. и титрометрическим. Для определения содержания хлоридов в сыворотке и «цитратной» крови кроликов успешно применен Cl^--электрод на основе сильноосновного анионита АСД-3 [355].

Сотрудниками ЛГУ изучена возможность применения в сыворотке и цельной крови трех типов Cl^--электродов [341]:

поликристаллических (50% Ag_2S + 50% AgCl);

пленочных на основе тетрадециламмонийхлорида с использованием в качестве растворителя дибутилфталата;

ионообменных на основе сильноосновных анионитов АВ-17 × 20, АСД-4 × 8, АВ-17 × 20.

Обнаружено влияние белковой среды на абсолютные значения потенциалов как пленочных, так и поликристаллических электродов. В качестве калибровочных растворов целесообразным оказалось использовать биологические жидкости, в частности сыворотку, изменяя в ней содержание хлоридов. Найденные по этим калибровочным кривым концентрации ионов Cl^- совпадают с определенными независимым аналитическим методом в пределах 3—5%. В случае ионообменных электродов в качестве калибровочных использованы растворы, содержащие помимо NaCl некоторые минеральные компоненты крови (Ca^{2+} Mg^{2+}, K^+, HCO_3^-, SO_4^{2-}) в той концентрации, в которой они присутствуют в крови здорового человека. При такой методике значения концентрации ионов Cl^- в сыворотке и крови, консервированной гепарином, совпадают с найденными объемным титрованием в пределах 5—10%.

Определение содержания ионов кальция

В настоящее время в медико-биологических исследованиях широко применяются Ca^{2+}-электроды на основе как нейтральных лигандов, так и диалкилфосфатов [43, гл. 2; 156, с. 22]. Подробно этот вопрос изложен в [43, гл. 7 и 8].

Использование Ca^{2+}-электродов позволило определять концентрацию биологически активной части

кальция в жидкостях, содержащих белковые и другие органические вещества, обладающие высокой способностью связывать ионы Ca^{2+}.

В ЛГУ исследован Ca^{2+}-электрод [17, *Е. Матерова*] с жидким ионообменником — раствором теноилтрифторацетона в тригексилфосфате. Выбор ионообменника основывался на имеющихся литературных данных, согласно которым теноилтрифторацетон представляет собой селективный МАК, способный образовывать устойчивый комплекс с ионами Ca^{2+}. Устойчивость последнего можно значительно повысить за счет растворителя — тригексилфосфата. Мембрана электрода имеет следующий состав [в % (масс.)]: поливинилхлорид — 20; тригексилфосфат — 60 и теноилтрифторацетон — 20.

Высокая селективность электрода к ионам Ca^{2+} в присутствии ионов H^+, Na^+, K^+, Mg^{2+} и стабильность в работе позволили рекомендовать этот электрод для измерения активности ионов Ca^{2+} в сложных по составу растворах, в частности в крови. Как и для пленочных Na^+-электродов, перед использованием Ca^{2+}-электрода в сыворотке или крови необходимо некоторое время его выдержать в этой среде, а затем уже калибровать по модельным растворам. В качестве калибровочных рекомендуются смешанные растворы $CaCl_2 + NaCl$ с общей ионной силой $\sim 0{,}16$. Для заполнения электролитического ключа следует использовать раствор следующего состава: $2 \cdot 10^{-3} m$ $CaCl_2 + 5 \cdot 10^{-3} m$ KCl + 0,149 m NaCl.

Отметим, что мембраны пленочных электродов в той или иной степени подвержены влиянию белков и проявляется это особенно заметно при длительном контакте электрода с кровью, о чем свидетельствует изменение потенциала электрода во времени. Особенно заметно влияние белков на Cl-электроды. Тем не менее на современном этапе эти электроды могут быть рекомендованы для определения содержания минеральных компонентов крови в отдельных пробах. Для проведения многих медико-биологических исследований необходим непрерывный контроль ионного состава крови непосредственно in vivo, который не может быть проведен без наличия разнообразных по конструкции микроэлектродов, разработка которых

еще не достигла желательного уровня. Ниже приведены сведения о применимости Ca^{2+}-электродов в различных медико-биологических исследованиях:

методологические и общего типа работы по определению кальция в сыворотке [356];

различные частные вопросы по определению кальция в сыворотке при расстройстве метаболизма [357, 358]; в случае обменной трансфузии [358, 359]; при гиперопаратироидизме [360]; при обработке путем гемодиализа [361];

определение кальция в цельной крови [362].

VI.4. АНАЛИЗ ЗАГРЯЗНЕНИЙ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Контроль загрязнений воздуха и окружающей среды — актуальнейшая проблема нашего времени [363]. Обзор по этому вопросу в Analytical Chemistry (USA) охватывает более 500 работ по методам анализа загрязнений воздуха (колориметрический, спектроскопический, хроматографический, хемилюминесцентный, кондуктометрический, флуоресцентный). Хотя потенциометрический метод для анализа окружающей среды применяют давно, имеется только одна обзорная статья по этому вопросу.

Рассмотрим применение ионоселективных электродов для анализа некоторых наиболее важных загрязнений атмосферы.

Определение содержания ионов фтора

Фториды проникают в окружающую среду в виде отходов различных промышленных предприятий, и их анализ наиболее рационально проводить электродом, обратимым к ионам F^-. Для этой цели пригоден высокоспецифичный монокристаллический ионоселективный F^--электрод.

В одной из первых работ [364] по применению F^--электрода для определения водорастворимых фторидов, содержащихся в воздухе и сбросных газах, был использован электрод марки 94-99 фирмы Orion. Пробы из воздуха отбирали фильтрацией и хемосорбцией на фильтре, пропитанном раствором формиата натрия. Этот метод позволяет определять концентрации фторидов в воздухе менее 1 мкг/м^3.

Новая аналитическая техника для определения растворимых фторидов в дождевой воде, снеге, во льду и аэрозолях предложена в работе [365]. С электродом фирмы Orion авторы определили концентрацию ионов F^- 0,28 млрд$^{-1}$. Для этих же целей применяли и F^--электрод, выпускаемый фирмой Radelkis.

Дальнейшее развитие прямого потенциометрического метода шло по пути автоматизации. Так, фтористый водород в воздухе определяли следующим образом [366]: газ из воздуха поглощался тонким слоем карбоната натрия в спиралеобразном поглотителе, через каждый час показания электрода регистрируются после промывки поглотителя цитратным буфером. Определяемая область концентраций фторидов 0,1—15 мкг/м^3.

В заключение отметим, что в настоящее время наиболее признанный метод определения фторидов в атмосфере — потенциометрическое титрование с применением LaF_3-электрода.

Определение содержания циан-ионов

Циан-ион даже в небольших количествах чрезвычайно токсичен. Для его потенциометрического определения применяют Ag_2S — AgI-электрод. Недавно [367] показано, что с помощью CN^--электрода можно определять концентрацию HCN в воздухе от 5 до 500 млн$^{-1}$ после поглощения HCN из воздуха раствором NaOH.

В литературе описаны методы определения ионов CN^- в дыме табака, выхлопных газах и т. д. с применением CN^--электрода. Ион S^{2-} — единственный, мешающий определению ионов CN^-, но его можно легко удалить. Другие анионы (I^-, $S_2O_3^{2-}$) влияют тогда, когда присутствуют в больших количествах, но эти ионы не типичны для атмосферного воздуха.

Определение содержания окислов азота и нитрат-ионов

Все возрастающее внимание уделяется определению окиси азота, так как ее роль стала очевидной в образовании высокотоксичных продуктов. Необходимо также определять содержание окислов азота на

заводах по выпуску азотной кислоты и, кроме того, вообще в окружающем воздухе, а нитратов — в пылевых частицах воздуха. Для этих целей успешно применяют NO_3^--электрод [368, 369].

В работе [368] предложено окислять окислы азота озоном и превращать в NO_3^- путем гидролиза, последние определяют в растворе NO_3^--электродом 92-07 фирмы Orion. Нижний предел определения $1{,}4 \cdot 10^{-8}$ M NO_3^-.

Для определения окиси азота в окружающем воздухе применяли также проволочный NO_3^--электрод.

Успешное применение NO_3^--электрода для определения содержания нитратов в атмосферных аэрозолях описано в работе [369]: частицы аэрозолей поглощались аэрозольным аппаратом, и растворенные в воде нитраты определяли электродом 92-07 фирмы Orion.

Определение содержания аммиака и ионов аммония

Описано определение ионов NH_4^+ в пыльном воздухе [370]. Образцы последнего собирают в большую емкость, содержащую стеклянные волокнистые фильтры, которые затем обрабатывают экстрагентом, после чего экстракт анализируют. Авторами получено удовлетворительное соответствие в показаниях стеклянного NH_4^+-электрода фирмы Beckman и газового NH_3-электрода фирмы Orion. В объеме 2000 м³ содержание ионов NH_4^+ может быть определено с точностью до 0,03 мкг/м³.

Описан [371] простой метод определения аммиака в табаке и табачном дыме с помощью электрода 95-10 фирмы Orion. Этим методом обнаружено 0,1—0,5% аммония в различных табаках.

Определение содержания сероводорода, летучих сульфидов и двуокиси серы

Высокотоксичный сероводород редко загрязняет городской воздух. Для определения H_2S разработаны различные методы. Так, предлагается [372] техника

определения сероводорода в воздухе в растворном варианте с использованием электродов. Газ адсорбируют водным раствором гидроокиси натрия и аскорбиновой кислоты. Содержание ионов S^{2-} определяют титрованием раствором сульфата кадмия с использованием в качестве индикаторного S^{2-}-электрода 94-16 фирмы Orion. Примеси NO_2 и SO_2 не мешают определению.

В работе [372] определяли также содержание меркаптанов и сульфидов. Образец обрабатывали раствором нитрата серебра, и непрореагировавшие ионы Ag^+ определяли с Ag^+-электродом.

В работе [373] описан способ определения SO_2 в пыли воздуха: SO_2 абсорбируется 3%-ным раствором H_2O_2; затем проводят потенциометрическое титрование 0,01 *М* раствором $Pb(NO_3)_2$ с Pb^{2+}-электродом в качестве индикаторного. Содержание SO_2 в воздухе изменялось от 10 до 1000 млн$^{-1}$ в зависимости от типа производства, загрязняющего окружающую среду.

Определение содержания оксидантов

Наиболее полно вопрос об определении оксидантов в окружающем воздухе с использованием I^--электрода освещен в работе [374]. Оксиданты из воздуха поглощаются на стеклянном волокне раствором иодида калия в ортофосфатном буфере ($5 \cdot 10^{-5}$ *М*), а выделяющийся иод определяют I^--электродом. Этим методом удается определить очень малые количества оксидантов в воздухе.

VI.5. АНАЛИЗ ПОЧВ И ВОД

В отличие от медицины и биологии, где биологические жидкости часто воздействуют на поверхность электродной мембраны и искажают показания электрода, почвы и почвенные растворы являются более простыми объектами для применения различных типов электродов. Экспрессность, надежность, возможность определений без нарушения целостности объекта привлекли внимание почвоведов к прямому потенциометрическому методу с применением нового типа ионоселективных электродов.

Потенциометрический метод позволяет провести ряд определений за короткий промежуток времени (несколько минут) и в большинстве случаев без предварительного разделения компонентов. Необходимо также отметить, что в природных объектах (в частности, в почвах) для различных процессов обычно решающую роль играет не концентрация ионов (или молекул), а их активность, которая отражает реальное участие ионов в почвообразовании и питании растений.

Применение водородного стеклянного электрода в почвоведении началось в 30-х гг. [375]. Некоторые исследователи использовали водородные и натриевые стеклянные электроды, а также кальциевые с мембранами из ионообменных смол для определения активностей ионов в вытяжках из почв и суспензиях почва — раствор для изучения обменных процессов в почвах и их засоленности. В последние годы широко применяют ионоселективные электроды с жидкой и пленочной мембранами при определении обменного кальция и магния в почвах [376], в вытяжках из почв и природных водах.

В анализе вытяжек из почв и природных вод нашел применение также поликристаллический Cl^--электрод. Большой интерес у почвоведов и агрохимиков вызвало появление NO_3^--электрода. Для определения ионов калия (такого же биофила, как и азот) в тех же объектах используют и K^+-электрод.

Особое значение имеет возможность применения электродов в живых объектах (in vivo, in situ), что позволяет выяснить характер реально протекающих природных процессов. Уже в 30-х гг. появились [377] первые работы по применению стеклянного электрода и попытки измерения pH и окислительных потенциалов в образцах почв с естественной влажностью. В почвах естественного залегания впервые ионоселективные электроды были применены в работах Корзума, Ламма, Хансена, Ружички, а также Крюкова и Горбуновой [378] для определения ионов Na^+, H^+, Cl^-. Нейр и Талибуден [379] с помощью K^+- и NO_3^--электродов изучали изменение во времени содержания ионов K^+ и NO_3^- в корневой зоне непосред-

ственно в полевых условиях, но не в почве с естественной влажностью, а в почвенной пасте с соотношением почва/вода = 1/0,5.

В последнее время для непосредственного изучения живых объектов почв также все чаще применяют ионоселективные электроды [380]. Наиболее широко и интенсивно подобные работы ведутся в Пущинском институте агрохимии и почвоведения (ИАП) АН СССР, где в течение ряда лет как на Биосферной станции в Пущино, так и в заповеднике «Хомутовская степь» в лабораторных и полевых условиях применяют изготовленные в ЛГУ [381] опытные образцы мембранных пленочных электродов с Ca^{2+}-, $Ca^{2+} + Mg^{2+}$-, K^+-, NO_3^--, Cl^- (поликристаллический)-функциями, а также промышленные стеклянные электроды с H^+-, Na^+, K^+- и редокс-функциями.

Методические исследования с ионоселективными электродами по выяснению точности и соответствия другим методам анализа проводили с различными объектами: водными вытяжками из почв, природными водами, суспензиями почва — вода и непосредственно в почве с естественной влажностью.

В последнем случае возникает ряд проблем, связанных с влиянием температуры, влажности почвы и других факторов на результаты измерений. Встает также вопрос о соответствии показаний электрода активности иона в почве с определенной влажностью. Убедительное доказательство правильности показаний ионоселективных электродов в свежих почвенных образцах получено в работах [381]. Установлена хорошая сходимость этих показаний с аналогичными показаниями для почвенных растворов, полученных по методам Крюкова (выдавливанием) и Комаровой (вытеснением замещающей жидкостью) (табл. VI. 2).

В работах ИАП АН СССР было выяснено, что минимальная полевая влажность, обеспечивающая устойчивые реальные показания электродов, составляет 10—15%.

Проведенная большая методическая работа позволила применить метод прямой потенциометрии при длительных стационарных почвенных исследованиях (в заповеднике «Хомутовская степь») [381]. Дли-

Таблица VI.2

Результаты определения активности (мг-экв/л) некоторых ионов в почве с естественной влажностью и почвенных растворах [381, с. 102]

Полевая влажность почвы, %	Определяемый ион	Почва	Почвенные растворы	
			метод Крюкова	метод Комаровой
20,2	K^+	0,68	0,66	0,56
	Ca^{2+}	6,32	7,96	6,02
	$Ca^{2+} + Mg^{2+}$	7,62	8,34	6,76
	NO_3^-	0,08	0,06	0,08
	Cl^-	2,75	3,80	1,26
	pH	7,14	7,42	7,06
29,1	K^+	0,68	0,51	0,56
	Ca^{2+}	6,48	6,32	6,32
	$Ca^{2+} + Mg^{2+}$	7,60	7,26	7,18
	NO_3^-	0,18	0,18	0,25
	Cl^-	0,67	0,60	0,19
	pH	6,88	7,60	7,78
32,19	K^+	0,51	0,50	0,48
	Ca^{2+}	6,32	6,04	6,32
	$Ca^{2+} + Mg^{2+}$	6,94	6,78	8,34
	NO_3^-	0,21	0,18	0,21
	Cl^-	1,65	1,58	0,60
	pH	6,70	7,06	6,87

тельные опыты с черноземом были выполнены с применением электрода, селективного к иону Ca^{2+}. Электроды калибровали по чистым и смешанным растворам $CaCl_2$. В последнем случае в фоновый раствор с постоянной ионной силой добавляли точные количества $CaCl_2$. Постоянство ионной силы при этом сохранялось, сохранялось также приблизительно и постоянство коэффициента активности иона Ca^{2+}. Электроды калибровали до и после длительного нахождения в почве, куда их погружали на глубину 5—7 см

на три недели.* Э. д. с. измеряли 3 раза в день. За время опыта электроды давали устойчивые и воспроизводимые показания. После извлечения их из почвы и проверки по стандартным растворам было установлено, что первоначальные характеристики электродов полностью сохранялись. Параллельно с получением данных по активностям ионов Ca^{2+} определяли влажность и температуру почвы на глубине погружения электродов. Одновременно с определением потенциала Ca^{2+}-электрода в почве измеряли аналогичную величину в водной суспензии с разведением, равным 1 : 1.

Несмотря на то, что при измерениях использовали элемент с переносом и активность отдельного иона является условной, она оказалась весьма полезной для изучения почвенных процессов в динамике. Представленные на рис. VI. 2 данные по изменению активности ионов кальция непосредственно в почве (*I*) и в суспензии 1 : 1 (*II*) показывают, что в почве в течение суток происходят заметные изменения активности ионов Ca^{2+}: утром она минимальна, а в полдень — максимальна и сохраняется обычно такой до вечера. Для кривой *I* характерны резкие максимумы в активности иона Ca^{2+}, которые относятся к фазе колошения растения (с 10 до 15 мая) при сохранении среднесуточной температуры на уровне 14—15 °С, а влажности 19—20%. Кривая *II* свидетельствует об отсутствии значительных изменений в активности ионов Ca^{2+} в течение суток (и более), т. е. суспензия не отвечает естественным почвенным условиям. За счет процессов обмена и других явлений состав и концентрация почвенного раствора резко отличаются от состояния почвенного раствора в почве естественного залегания. Показания Ca^{2+}-электрода в почве хорошо согласуются с показаниями, характеризующими изменение содержания обменного кальция (за тот же период времени), полученными с помощью поглощения кальция из почвы ионообменными смолами.

Полученные результаты полевых исследований почв позволили сделать некоторые принципиальные заключения о процессах в «живой» почве. Состав и

* Сравнительный электрод — насыщенный хлорсеребряный — помещали на расстоянии не более 40 см от индикаторного.



Рис. VI. 2. Зависимость активности ионов в почве (in situ) (*I*) и в почвенной суспензии (1 : 1) (*II*) от времени.

концентрация почвенного раствора являются результатом многообразных превращений физико-химической и биологической природы, которые зависят от температуры, влажности и аэрации почвы. Так, в черноземе обыкновенном и серой лесной почве с естественной влажностью активность ионов Ca^{2+} увеличивается с повышением температуры и уменьшается с повышением влажности.

Между жидкой, твердой и газообразными фазами почвы существует динамическое адсорбционное равновесие, поэтому состав и концентрация почвенного раствора очень изменчивы. Применение потенциометрического метода с ионоселективными электродами для исследования динамики почвенных процессов является весьма перспективным. Концентрация ионов Ca^{2+} в почвенном растворе находится в прямой зависимости от изменения содержания в почвенном воздухе углекислого газа, концентрация которого отражает суммарный эффект дыхания корней растений и населяющих почву животных и микроорганизмов, т. е. содержание ионов Ca^{2+} определяет биологическую активность почвы. В суточном цикле по мере повышения температуры жизнедеятельность высших растений и микроорганизмов значительно активизируется, следствием чего является обогащение жидкой фазы углекислотой и органическими кислотами. При этом pH снижается, а содержание ионов Ca^{2+} в почвенном растворе увеличивается за счет вытеснения поглощенных ионов и растворения труднорастворимых солей.

Таким образом, изменение активности ионов Ca^{2+} в почве отражает суточный цикл ее биологической активности. Резкий подъем в содержании ионов Ca^{2+}, найденный путем измерений с Ca^{2+}-электродом, подтвердился несколькими независимыми методами, в том числе и прямым анализом раствора, полученного из свежих образцов почвы методом вытеснения замещающей жидкостью и, по-видимому, обусловлен активным поступлением в почвенный раствор продуктов разложения.

Применение ионоселективных электродов в почвоведении развивается, и число работ непрерывно увеличивается. Здесь в основном рассмотрен вопрос о принципиальном значении ионометрии в ненарушенных почвенных объектах. Ниже приведены литературные сведения о применимости различных ионоселективных электродов для изучения в основном почвенных суспензий и вытяжек из почв:

определение ионов K^+ в почвах и почвенных растворах [381, 382], растениях и растительных клетках [383], удобрениях [384] и природных водах [385];

определение ионов Ca^{2+} в почвах и почвенных растворах [381, с. 102; 386], природных водах [94, *R. Oliver*; 387];

определение азота (в виде NO_3^- и NH_3) в почвах и почвенных растворах [382, *P. Nair*; 388], природных водах [389] и растениях [390];

определение ионов F^- в почвах и почвенных растворах [391; 392, с. 81; 393], природных водах [394] и растениях [394, *P. Chambon*; 395];

определение ионов Cl^- в почвах и почвенных растворах [242, с. 1824; 396], природных водах и растениях [397];

определение ионов Br^- и I^- в почвах и почвенных растворах [398], природных водах и растениях [399];

определение ионов S^{2-} в почвах и почвенных растворах [400] и природных водах [401].

VI.6. ИССЛЕДОВАНИЕ МОРСКОЙ ВОДЫ

В последнее время при изучении распределения ионных компонентов и для исследования ионных равновесий в морской воде начали применять потенцио-

метрический метод с ионоселективными электродами. Помимо всего прочего, обусловлено это тем, что с большей частью известных методов анализа (пламенно-фотометрическим, весовым и др.) трудно работать в корабельных условиях. Такие преимущества в работе с мембранными ионоселективными электродами, как экспрессность и возможность непрерывной регистрации изменений концентрации контролируемого иона, делают перспективным применение глубоководных зондов с набором ионоселективных электродов для контроля изменений ионного состава морских вод in situ на любом горизонте.

Несомненным достоинством ионоселективного электрода для океанологии является и то, что его электрический потенциал отзывается на изменение не общей, а активной концентрации иона, что существенно при изучении ионных равновесий в морской воде, в том числе и процессов комплексообразования. В морской воде Ca^{2+}-, S^{2-}-, CO_3^{2-}- и HCO_3^--электроды позволяют изучать такие важные равновесия, как карбонатное, сульфатное и сульфидное.

Однако не все ионоселективные электроды обладают достаточной чувствительностью, чтобы найти применение в анализе морской воды. Именно по этой причине нельзя использовать в морской воде NO_3^--, Cu^{2+}-, Pb^{2+}-электроды и некоторые другие, поскольку содержания перечисленных ионов лежат за пределами нижней концентрационной границы функционирования указанных электродов.

Рассмотрим способы наиболее эффективного уменьшения диффузионного потенциала при измерениях э. д. с. элементов с ионоселективными электродами в исследованиях морской воды. Значительный интерес представляет решение этого вопроса в работах Ханссона [402], применившего элемент с переносом. Однако диффузионный потенциал в последнем сведен до минимума за счет использования в сравнительном электроде раствора практически того же состава, что и испытуемый. Сравнительный электрод имел вид трубки с узким капилляром внизу, заполненной нормальной морской водой, в которую опущен сверху токоотводящий хлорсеребряный электрод.

Для исследования морской воды с целью измерения отношений активностей различных ионов (a_K/a_{Na}; a_{Ca}/a_{Ca+Mg}; a_F/a_{Cl} и др.) перспективно применение элементов без переноса.

Савенко [403] применил натриевый электрод и K^+-электрод на основе валиномицина для определения содержания ионов Na^+ и K^+ в водах Атлантического океана, а также коэффициентов активности этих ионов в морской воде. В разработанной им методике стандартными растворами для калибровки электродов служили растворы искусственной морской воды с концентрациями всех компонентов, равными их концентрациям в морской воде с соленостью 35 млн$^{-1}$. Концентрации NaCl и KCl в этих растворах меняли так, чтобы общая ионная сила растворов сохранялась постоянной.

Точность определения содержаний ионов Na^+ и K^+ составила $\pm 1\%$, а для отношений C_{Na}/C_{Cl} и C_K/C_{Cl} были получены средние значения 0,5556 и 0,0202, что находится в хорошем согласии с литературными данными.

В этой связи следует отметить, что в последние годы стали появляться работы, в которых в той или иной форме высказывается сомнение относительно правильности гипотезы о постоянстве отношений концентраций главных компонентов солености морской воды, а следовательно, и правомерности определения солености по иону Cl^-. Так, Хорн [404] пишет: «В последние годы, благодаря усовершенствованию аналитических методов, постепенно становится все более ясно, что величины, считавшиеся ранее примерно постоянными, оказываются на самом деле далеко не таковыми. Концепция хлоридности пережила себя и следовало бы позволить ей умереть естественной смертью, прежде чем она станет обузой». Хорн поддерживает предложение о необходимости перехода к характеристике морской воды через электропроводность или плотность.

Высказанные Хорном сомнения относительно непостоянства отношений главных компонентов солености морской воды позволили некоторым океанологам утверждать, что распределение ионных компонентов, например натрия и калия, в океане не зависит от рас-

пределения хлора, а отношения C_K/C_{Cl} и C_{Na}/C_{Cl} для отдельных локальных районов Мирового океана являются случайными.

С помощью ионоселективных электродов во время экспедиции в Атлантическом океане (1975 г.) изучено распределение ионов K^+ и Na^+ по вертикали на стандартных горизонтах 137 дрейфующих станций [47, с. 22]. Установлено, что концентрация исследуемых ионных компонентов K^+, Na^+ морской воды изменяется симбатно изменению солености. В районах океана, где соленость по разрезу от поверхности до дна практически постоянна, изменений в концентрациях изучаемых компонентов не обнаружено. Расчет отношений концентраций ионов K^+ и Na^+ и иона Cl^- морской воды, определенных методом электропроводности с помощью солериметра, с использованием результатов анализа 3000 проб морской воды дает для C_K/C_{Cl} среднее значение $0{,}0203 \pm 0{,}0004$, а для C_{Na}/C_{Cl} $0{,}5550 \pm 0{,}010$, что вполне согласуется с другими литературными данными. Таким образом, в пределах погрешности применяемого метода анализа ($\pm 2\%$) полученные данные свидетельствуют, что распределение ионных компонентов в морской воде находится в корреляции с изменением солености и, следовательно, предположение о непостоянстве отношений главных компонентов морской воды не обосновано. Можно утверждать, что результаты проверки гипотезы постоянства отношений главных компонентов солености морской воды наглядно демонстрируют перспективность применения ионоселективных электродов в морских исследованиях.

Зарубежный опыт по применению ионоселективных электродов в океанологии обобщен в обзорных работах Уорнера. В одной из них [405] приведены таблицы, содержащие характеристики ряда промышленных селективных электродов, сведения о концентрации определяемого иона и всех мешающих ионов, присутствующих в морской воде. Приводим полученные Уорнером выводы относительно возможности использования различных ионоселективных электродов для анализа морской воды. Можно определить ионы Na^+, K^+, Ca^{2+}, $Ca^{2+} + Mg^{2+}$, F^-, Cl^- и S^{2-}, а ионы $NH_4^+(NH_3)$, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Br^-, I^-, BF_4^-, NO_3^-, SCN^- — нет.

Таким образом, вследствие недостаточной чувствительности или низкой селективности бо́льшую часть из имеющихся в настоящее время ионоселективных электродов нельзя использовать в морской воде in situ. С некоторыми из них можно работать, но только после соответствующей предварительной химической подготовки пробы или при потенциометрическом титровании. Однако содержание основных макрокомпонентов морской воды (Na, K, Ca, Mg, Cl) можно с успехом непосредственно измерять соответствующими ионоселективными электродами. Так, Томпсон [406] применил Ca^{2+}-электрод, разработанный Россом, для прямого измерения содержания ионов Ca^{2+} в морской воде. Калибровали электрод по растворам, содержащим фон, близкий по составу к составу морской воды, с целью максимального уменьшения влияния остаточного диффузионного потенциала на результаты измерений. Найдено, что концентрация ионов Ca^{2+} в морской воде равна $0{,}0086 \pm \pm 0{,}0002$ г-ион/л, что составляет 84% от общей концентрации кальция.

В работе [47, с. 221] для определения ионов Ca^{2+} применяли пленочный электрод на основе поливинилхлоридной матрицы, пластифицированной тригексилфосфатом, содержащим теноилтрифторацетон. Найденное содержание ионов Ca^{2+} в нормальной морской воде равно 0,0087 г-ион/л, что хорошо согласуется с результатом Томпсона [406]. Для пленочного Ca^{2+}-электрода, в отличие от калиевого пленочного на основе валиномицина, авторы [47, с. 221] наблюдали смещение потенциала во времени, что требовало более частой калибровки электрода.

($Ca^{2+} + Mg^{2+}$)-Электрод позволил определить степень связанности магния в морской воде [47, с. 221; 406]. При общем содержании ионов Mg^{2+} 0,0534 г-ион/л концентрация свободных ионов Mg^{2+} составляет 0,048 г-ион/л; иными словами, 90% магния в нормальной морской воде находится в ионной форме.

Для изучения равновесий образования ионных пар $CaSO_4$ и $MgSO_4$ в модельных растворах морской воды были опробованы соответствующие катионочувствительные электроды [407].

Серия работ [406—408] представляет наряду с методическим большой теоретический интерес. С помощью современных высокоселективных электродов выявлены некоторые особенности образования ионных пар NaF в 0,7 *М* растворе NaCl. Из электродных измерений определена концентрация свободных ионов F^-, а число ионных пар NaF рассчитано по разнице между общим и свободным фторидом.

Одно из существенных достоинств ионоселективных электродов — их способность функционировать при высоких давлениях, что открывает заманчивую перспективу их применения непосредственно in situ для измерения активности ионов в глубине Мирового океана. При работе с ионоселективными электродами для морских исследований необходимы предварительные лабораторные испытания на зависимость основных параметров электрода от температуры и давления. Уайтфилд [409] сконструировал установку, позволяющую одновременно проводить исследование нескольких электродов при давлениях до $3 \cdot 10^8$ Па (3000 бар). Им изучены асимметрический потенциал и воспроизводимость потенциалов для различных pH-метрических электродов, натриевого стеклянного электрода и жидкостного K^+-электрода.

Большой вклад в изучение влияния давления на поведение ионоселективных электродов в связи с океанологическими проблемами внес Крюков [410]. Им разработаны оригинальные методы измерения pH и показателей других ионов при высоких давлениях и температурах.

Многими авторами разработаны различные устройства с ионоселективными электродами для определения в морской воде in situ pH, pNa, pCl, pS, pCO_3 и окислительного потенциала. Созданы также автоматические устройства для долговременных гидрохимических наблюдений.

В заключение отметим, что перспективы применения ионоселективных электродов в океанологических исследованиях многообещающи, но требуют решения ряда трудных проблем. Одна из них связана с необходимостью значительного повышения чувствительности многих ионоселективных электродов, например медного, свинцового, кадмиевого, с тем чтобы их при-

менение в морской воде стало возможным. К сожалению, задача создания таких высокочувствительных электродов пока решена лишь частично. Применение неноселективных электродов для экспресс-определений макрокомпонентов непосредственно на больших глубинах океана чрезвычайно заманчиво, и есть основания полагать, что в скором будущем необходимость в трудоемкой операции по отбору и подъему проб на борт океанографического судна отпадет.

Перспективы развития ионометрии в отношении создания новых электродных систем и теоретических обобщений достаточно многообещающи. Вполне реально создание новых классов веществ, которые пополнят существующий ассортимент различных электродно-активных материалов. Чрезвычайно важная задача в практическом отношении — создание электродов, селективных к ионам SO_4^{2-} и PO_4^{3-}, а также для определения ионов Mg^{2+} в присутствии ионов других щелочноземельных металлов, и в первую очередь ионов Ca^{2+}. Значительно расширяются важные области применения ионоселективных электродов.

Например, их используют в биологии и медицине, в клинической практике, для контроля окружающей среды, в агрохимии и почвоведении, в производственном анализе. Для более успешного решения задач ионометрии в этих областях требуются ионоселективные электроды, которые не были бы подвержены влиянию белков и других биологически активных веществ и могли бы функционировать длительное время в средах (например, почвах, водах), содержащих некоторые микро- и макроорганизмы. Для решения этой проблемы нужно изменять конструкцию электродов путем введения защитных пленок, упрочнения мембраны, подбора мембранных композиций, «неотравляемых» биологически активными веществами и «не поддающихся» действию микроорганизмов. Иногда, правда, можно удалить мешающие вещества (белки и др.) перед определением ионного состава биологической среды.

Немало имеется и других потенциальных возможностей использования ионоселективных электродов в таких областях в которых они еще только начинают применяться (окружающая среда, многие производственные процессы) или еще совсем не применяются.

Остаются неразрешенными многие теоретические проблемы ионометрии. Например, уравнение для потенциала электродов в смешанных растворах является приближенным даже для ионов одинакового заряда и мало теоретически обоснованным для разнозарядных ионов. Очень остро стоит вопрос о том, что считать количественной мерой селективности мембранных электродов.

Различные методы определения константы селективности основаны на уравнении Никольского (1937 г.) или его модификации для потенциала стеклянного электрода или элементов с жидкостными или другого типа электродами. В смешанных растворах эти методы часто приводят к несовпадающим результатам (значения $K_{A/B}$). Поэтому по рекомендациям IUPAC (1975 г.) для номенклатуры в области ионоселективных электродов введен вместо константы коэффициент электродной селективности, значение которого зависит от условий его определения.

Все это означает, что теория селективности различного типа электродов далека от завершения. Существующие теории решают только отдельные проблемы. Особенно сложно выяснение механизма функционирования мембранных электродов на основе комплексонов, представляющих собою незаряженные молекулы.

В ионообменных жидкостных электродах не решены проблемы связи их свойств с экстракционными и сольватационными свойствами растворителей, а также проблемы изыскания избирательных систем по отношению к анионам. В Институте биоорганической химии им. М. М. Шемякина АН СССР под руководством академика Ю. А. Овчинникова достигнуты успехи в области направленного синтеза мембраноактивных веществ. Под руководством академика

АН УССР К. Б. Яцимирского (Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского АН УССР) исследуется взаимодействие макроциклических лигандов с ионами различных металлов. Макроциклические лиганды, содержащие наряду с эфирным кислородом разнообразные функциональные группы (карбонильные фосфонильные и др.), могут увеличить выбор селективных лигандов для мембран в ионометрии.

Симон с сотрудниками (Швейцария) синтезировали и исследовали большое число ациклических лигандов, на основе которых созданы практически важные электроды с выраженной избирательностью к ионам Li^+, Na^+, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}. Эти и подобные им электроды имеют большое будущее, особенно в биологии и медицине.

Однако для развития теории и практики указанных электродов необходимо детальное изучение связи электродной селективности со структурой лиганда и природой растворителя жидкой или пленочной мембраны. Центральной остается проблема транспорта заряженных и незаряженных частиц в жидких и твердых мембранах под током и при нулевом токе. Решение этой проблемы позволит судить о механизме действия ионоселективных электродов. Исследования переноса тока через границу и в объеме ионоселективных мембран (особенно с МАК) уже проводятся Симоном с сотрудниками (Швейцария) и Шульцем с сотрудниками (ЛГУ).

Большое значение, особенно для медико-биологических исследований, имеют конструкционные решения микро- и макроэлектродов (в том числе, и твердофазных). И здесь многие проблемы еще не решены. В последнее время появились датчики нового типа, в которых использованы электрохимические свойства ионоселективных мембран и эффект поля полупроводниковых устройств — так называемых МДП-транзисторов на основе металл — диэлектрик — полупроводник. Эти устройства представляют собою полупроводниковую основу, на которую определенным образом наносят слои тонких пленок диэлектрика ($\sim$1 мкм) и металла (6—7 мкм). Металлический слой называется затвором. Если МДП-транзистор

подключен к источнику напряжения, то реализуется эффект поля, зависящий от потенциала металла. Заменяя в МДП-транзисторе металлический затвор ионоселективной мембраной в контакте с исследуемым раствором электролита, соединенным со сравнительным электродом, получим новую электродную систему, называемую ИСПТ (ионоселективный полевой транзистор). На этом принципе могут быть получены датчики, чувствительные также к молекулярным веществам, — ХимПТ (химические полевые транзисторы). В ИСПТ и ХимПТ используют различные по природе потенциалы, возникающие на границах мембрана — раствор, мембрана — газ (H_2, H_2S, NH_3), которые связаны по уравнению Нернста с соответствующими активностями ионов в растворе. Большое преимущество описанных устройств — их малое сопротивление и возможность получить миниатюрные датчики, что особенно важно для биологических и медицинских исследований, в частности создания катетерных электродов. О новых транзисторных электродах имеется обзор, в котором собраны работы, опубликованные вплоть до 1978 г. [411].

Обращает на себя внимание быстрое расширение области применения газовых и ферментных электродов. Последние существенно расширили число веществ, особенно молекулярного типа, которые могут быть определены с помощью подходящего ионометрического метода. Можно ожидать, что ионометрия станет одним из ведущих методов аналитической химии. Не меньшее значение ионометрия имеет в физико-химических исследованиях, например при решении равновесных и кинетических проблем.

В заключение следует отметить, что IUPAC в 1975 г. была принята классификация ионоселективных электродов, которая и приведена ниже. Вряд ли эта классификация может считаться окончательной, так как ионометрия очень быстро развивается и ее понятия подвергаются изменениям. Но этой классификацией следует пользоваться в настоящее время с целью лучшего взаимопонимания химиков, медиков, биологов, почвоведов, технологов, работающих в этих областях науки или применяющих ионометрию в различных целях.

Классификация ионоселективных электродов IUPAC [288]

I. Твердые мембраны

Могут быть гомогенными или гетерогенными.

Гомогенные мембраны

а. *Стеклянные электроды*, в которых чувствительной мембраной является тонкая пленка стекла. Химический состав стекла определяет селективность мембраны. К этой группе относятся pH-, pNa-электроды и др.

б. *Непористые мембранные электроды*, в которых мембрана представляет собой твердое гомогенное образование из инертного полимера, содержащего диспергированное электродно-активное вещество.

в. *Кристаллические мембранные электроды* — ионоселективные электроды, в которых мембрана — это кристаллический материал, изготовленный из единственного вещества или гомогенизированной смеси (например, AgCl и AgCl — Ag_2S).

Гетерогенные мембраны

Гетерогенные мембраны образуются тогда, когда активные вещества или смеси активных веществ смешиваются с инертной матрицей, такой, как силиконовый каучук или поливинилхлорид, или внедряются в гидрофобизированный графит, образуя чувствительную мембрану.

II. Жидкие мембраны

В этих электродах имеется пористая диафрагма, заполненная раствором ионного (с активными катионами или анионами) или молекулярного активного вещества, отделяющая водную фазу от неводной. Эти электроды обладают чувствительностью благодаря присутствию активного вещества в мембране.

Ионизированное активное вещество

а. *Активная частица* — крупный катион. Это — соли четвертичных аммониевых оснований или комплексные соли переходных металлов, которые диссоциируют в подходящем органическом растворителе, удерживаемом инертной диафрагмой (например, миллипоровым фильтром или поливинилхлоридным). Электроды с такими мембранами чувствительны к изменению активности анионов.

б. *Отрицательно заряженные активные частицы.* Лиганд (например, типа $ROPO_2^-$) или большой анион (например, тетра-*п*-хлорфенилборатный анион), который растворяется в подходящем растворителе, удерживаемом на инертной диафрагме (миллипоровый фильтр или поливинилхлоридный). Электроды с этими мембранами чувствительны к изменению активности катиона.

Нейтральные активные вещества

Электроды с мембраной, основанной на нейтральных электродно-активных лигандах или комплексонах (МАК) (например, антибиотики, макроциклические соединения или другие агенты).

Специфические электроды

Газочувствительные электроды

Состоят из индикаторного и вспомогательного электродов. В них используются газопроницаемая мембрана или воздушный зазор. Зазор отделяет исследуемый раствор от тонкой пленки промежуточного раствора.

Ферментные электроды

Являются датчиками, в которых ионоселективный электрод покрыт слоем фермента, катализирующего реакцию какого-либо органического или неорганического соединения (субстрата), в результате чего возникают продукты, к которым чувствителен электрод.

ПРИЛОЖЕНИЯ

I. Жидкостные мембранные электроды [412]

Основная функция электрода	Материал электрода	Определяемые ионы A	Концентрационный интервал измерения, m	Коэффициенты селективности $K_{A/B}$	Интервал pH	Температурный интервал, °C	Электрическое сопротивление, МОм
pCa	Ca-соль дидецилфосфорной кислоты в диоктилфенилфосфате	Zn^{2+}, Ca^{2+}, Fe^{2+}, Pb^{2+}	$1-10^{-5}$	$Zn^{2+} \sim 3{,}2$; $Ca^{2+} \sim 1{,}0$; $Fe^{2+} \sim 0{,}8$; $Pb^{2+} \sim 0{,}63$; $Cu^{2+} \sim 0{,}27$; $Ni^{2+} \sim 0{,}080$; $Sr^{2+} \sim 0{,}017$; $Mg^{2+} \sim 0{,}014$; $Ba^{2+} \sim 0{,}010$, Na^{+}, $K^{+} \sim 10^{-3}$	5,5—11	0—50 10—60	< 25 < 500
	в поливинилхлоридной матрице			$Zn^{2+} \sim 1-5$; $Ca^{2+} \sim 1$; $Al^{3+} \sim 0{,}90$; $Mn^{2+} \sim 0{,}38$; $Cu^{2+} \sim 0{,}070$; $Fe^{2+} \sim 0{,}045$; $Co^{2+} \sim 0{,}042$; $Mg^{2+} \sim 0{,}032$; $Ba^{2+} \sim 0{,}020$; $Li^{+} \sim 10^{-4}$; $Na^{+} \sim 10^{-5}$; $K^{+} \sim 10^{-6}$	5,5—11	0—50 0—60	< 25 < 2

$p(Ca+Mg)$	Ca-соль дидецилфосфорной кислоты в деканоле	Zn^{2+}, Fe^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}	$1-10^{-5}$	Zn^{2+}, $Fe^{2+} \sim 3{,}5$; $Cu^{2+} \sim 3{,}1$; $Ni^{2+} \sim 1{,}35$; $Ca^{2+} \sim 1{,}0$; $Mg^{2+} \sim 1{,}0$; $Ba^{2+} \sim 0{,}94$; $Sr^{2+} \sim 0{,}54$; Na^{+}, $K^{+} \sim 0{,}01$	5,5—11	0—50 10—60	< 25 < 500
pCl	Крупный четвертичный амин фирма Orion	ClO_4^-, I^-, HS^-, NO_3^-, Br^-, OH^-, Cl^-	$1-10^{-5}$	$ClO_4^- \sim 32$; $I^- \sim 17$; $HS^- \sim 7{,}5$; $NO_8 \sim 4{,}2$; $Br^- \sim 1{,}6$; $OH^- \sim 1{,}0$; $HPO_4^{2-} \sim 0{,}97$; $Ac^- \sim 0{,}32$; $SO_4^{2-} \sim 0{,}14$; $F^- \sim 0{,}10$	2—10	0—50	~ 25
	фирма Corning	I^-, ClO_4^-, NO_3^-, Br^-, Cl^-, OH^-	$0{,}1-10^{-5}$	$I^- \sim 15$; $ClO_4^- \sim 5$; NO_3^-, $Br^- \sim 2{,}5$; $Cl^- \sim 1$; $OH^- \sim 0{,}4$; $Ac^- \sim 0{,}22$	1—12	10—50	~ 100
$pClO_4$	Крупный четвертичный амии	ClO_4^-	$0{,}1-10^{-5}$	$I^- \sim 1{,}2 \cdot 10^{-2}$; $NO_3^- \sim 1{,}5 \cdot 10^{-3}$; $Br^- \sim 5{,}6 \cdot 10^{-4}$; $Ac^- \sim 5{,}1 \cdot 10^{-4}$; $HCO_3^- \sim 3{,}5 \cdot 10^{-4}$; $F^- \sim 2{,}5 \cdot 10^{-4}$; $Cl^- \sim 2{,}2 \cdot 10^{-4}$; $SO_4^{2-} \sim 1{,}6 \cdot 10^{-4}$	4—11	0—50	~ 25

Продолжение

Основная функция электрода	Материал электрода	Определяемые ионы A	Концентрационный интервал измерения, m	Коэффициенты селективности $K_{A/B}$	Интервал pH	Температурный интервал, °C	Электрическое сопротивление, МОм
pNO_3	Ni^{2+}-Фенантролиновый комплекс в *о*-нитроцимоле	ClO_4^-, I^-, ClO_3^-, NO_3^-	$0{,}1-10^{-5}$	$ClO_4^- \sim 10^3$; $I^- \sim 20$; $ClO_3^- \sim 2$; $Br^- \sim 0{,}9$; $S^{2-} \sim 0{,}57$; $NO_2^- \sim 6 \cdot 10^{-2}$; $CN^- \sim 2 \cdot 10^{-2}$; $HCO_3^- \sim 2 \cdot 10^{-2}$; $Cl^- \sim 6 \cdot 10^{-3}$; Ac^-, CO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, $SO_3^{2-} \sim 6 \cdot 10^{-3}$; $F^- \sim 9 \cdot 10^{-4}$; $SO_4^{2-} \sim 6 \cdot 10^{-4}$; $H_2PO_4^-$, $PO_4^{2-} \sim 3 \cdot 10^{-4}$; $HPO_4^- \sim 8 \cdot 10^{-5}$	2—12	0—50	25
pBF_4	Ni^{2+}-Фенантролиновый комплекс в *о*-нитроцимоле	I^-, BF_4^-	$0{,}1-10^{-5}$	$I^- \sim 20$; $NO_3^- \sim 0{,}1$; $Br^- \sim 4 \cdot 10^{-2}$;	2—12	0—50	~ 25

				Ac^-, HCO_3^- $\sim 4 \cdot 10^{-3}$; F^-, Cl^-, SO_4^{2-} $\sim 10^{-3}$			
pK	Валиномицин фирма Orion	Cs^+, Rb^+, K^+	$1-10^{-5}$	$Cs^+ \sim 1{,}0$ $NH_4^+ \sim 3 \cdot 10^{-2}$; Na^+, $H^+ \sim 1 \cdot 10^{-2}$; $Ag^+ \sim 1 \cdot 10^{-3}$; $Li^+ \sim 10^{-4}$	2—11	0—50	> 25
	фирма Corning		$1-10^{-6}$	$Cs^+ \sim 20$; $Rb^+ \sim 10$ $NH_4^+ \sim 2 \cdot 10^{-2}$; $Na^+ \sim 10^{-2}$; $Ca^{2+} \sim 5 \cdot 10^{-3}$; $Mg^{2+} \sim 3 \cdot 10^{-3}$; $Li^+ \sim 4 \cdot 10^{-4}$		15—50	~ 100
pK	Валиномицин (0,009 *M*) в дифениловом эфире	Rb^+, K^+, Cs^+	$1-10^{-6}$	$Rb^+ \sim 1{,}9$; $Cs^+ \sim 0{,}38$; $NH_4^+ \sim 10^{-2}$; $Na^+ \sim 2{,}6 \cdot 10^{-4}$; $Li^+ \sim 2{,}1 \cdot 10^{-4}$; $Ca^{2+} \sim 10^{-4}$; $H^+ \sim 5{,}5 \cdot 10^{-5}$	2—11	0—50	< 2
pNH_4	Нонактин — монактин в три-(2-этилгексил)-фосфате	NH_4^+	$0{,}1-10^{-5}$	$K^+ \sim 0{,}12$; $Rb^+ \sim 4{,}3 \cdot 10^{-3}$; $H^+ \sim 1{,}6 \cdot 10^{-2}$; $Cs^+ \sim 4{,}8 \cdot 10^{-3}$; $Li^+ \sim 4{,}2 \cdot 10^{-3}$; $Na^+ \sim 2 \cdot 10^{-3}$; $Ca^{2+} \sim 1{,}7 \cdot 10^{-4}$	2—8	0—50	< 1

II. Гомогенные электроды с твердыми мембранами [412]

Основная функция электрода	Материал электрода	Определяемые ионы A	Концентрационный интервал измерения, m	Коэффициент селективности $K_{A/B}$	Интервал pH	Температурный интервал, °C	Электрическое сопротивление, МОм
pAg	Ag_2S поликристаллический (прессованный)	Ag^+, S^{2-}	$1-10^{-7}$; $< 10^{-23}$ (забуференный раствор)	$Cu^{2+} \sim 10^{-6}$; $Pb^{2+} \sim 10^{-10}$; мешают следы иона Hg^{2+}; после длительного контакта с растворами, содержащими Hg^{2+}, необходима обработка поверхности	2—9	—5—100	< 1
	монокристаллический	Ag^+, S^{2-}	$1-< 10^{-23}$	$Cu^{2+} \sim 10^{-5}$; $Pb^{2+} \sim 10^{-6}$; $H^+ \sim 10^{-7}$; мешают ионы Hg^{2+}	—	—	—
pCu	CuS/Ag_2S	Ag^+, S^{2-}; Cu^{2+}; Hg^{2+}	$1-10^{-8}$; $< 10^{-17}$ (забуференный раствор)	$Fe^{3+} \sim 10$; $Cu^+ \sim 1$; ионы Cl^-, Br^- мешают при высоких концентрациях; ионы Ag^+, Hg^{2+} должны отсутствовать	0—14	0—100	< 1
	CuSe монокристаллический	Cu^+, Cu^{2+}	$1-10^{-6}$; $< 10^{-17}$ (забуференный раствор)	$Pb^{2+} \sim 10^{-4}$; $Cd^{2+} \sim 10^{-5}$; $Cu^+ \sim 10^{11}$; $Ag^+ \sim 10^6$; $Hg^{2+} \sim 10^4$	0—14	—5—60	$< 0{,}01$

pCd	CdS/Ag_2S	Ag^+, S^{2-}, Cu^{2+}, Cd^{2+}	$0{,}1—10^{-7}$; $< 10^{-10}$ (забуференный раствор)	Fe^{2+}, $Tl^+ \sim 120$; $Pb^{2+} \sim 6$; $Mn^{2+} \sim 3$; ионы Ag^+, Hg^{2+}, Cd^{2+} должны отсутствовать	1—14	0—100	$< 0{,}0$
pPb	PbS/Ag_2S	Ag^+, S^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}	$0{,}1—10^{-7}$; $< 10^{-10}$ (забуференный раствор)	Fe^{3+}, $Cd^{2+} \sim 1$; ионы Ag^+, Hg^{2+}, Cu^{2+} должны отсутствовать	2—14	0—100	$< 0{,}0$
pS	Ag_2S поликристаллический (прессованный)	Ag^+, S^{2-}	$1—10^{-6}$; $< 10^{-23}$ (забуференный раствор)	После длительного контакта с растворами, содержащими ионы Hg^{2+}, необходима обработка поверхности	13—14	—5—100	< 1
	монокристаллический	—	—	$Cu^{2+} \sim 10^{-5}$; $Pb^{2+} \sim 10^{-6}$	—	—	—
pF	LaF_3 монокристаллический	F^-	$1—10^{-6}$	$OH^- \sim 0{,}1$; Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-, CO_3^-, $SO_4^{2-} \sim 10^{-3}$	4—8	—5—100	0,2—5
pCl	$AgCl/Ag_2S$ прессованная смесь	Ag^+, Cl^-	$1—10^{-5}$	$Br^- \sim 10^2$; $I^- \sim 10^{-6}$; $OH^- \sim 10^{-2}$; $CN^- \sim 10^{-4}$; ионы S^{2-} должны отсутствовать	2—12	0—100	10—30

Продолжение

Основная функция электрода	Материал электрода	Определяемые ионы A	Концентрационный интервал измерения, m	Коэффициент селективности $K_{A/B}$	Интервал pH	Температурный интервал, °C	Электрическое сопротивление, МОм
pCl	AgCl моноокристаллический	—	—	$CN^- \sim 8$; Br^-, $I^- \sim 2$; $NH_3 \sim 10^{-1}$; $OH^- \sim 10^{-2}$	0—14	—5—60	< 25
	AgCl (Philips; Schott ond Gen.; Tacussel)	—	—	$CN^- \sim 4 \cdot 10^2$; $I^- \sim 10^2$; $S_2O_3^{2-} \sim 60$; $Br^- \sim 1$; $OH^- \sim 10^{-2}$, $CO_3^{2-} \sim 10^{-3}$	1—10	0—100	< 1
pBr	$AgBr/Ag_2S$ прессованная смесь	Ag^+, Br^-	$1—5 \cdot 10^{-6}$	$I^- \sim 5 \cdot 10^3$; $CN^- \sim 10^2$; $Cl^- \sim 5 \cdot 10^{-3}$; $OH^- \sim 10^{-5}$; ионы S^{2-} должны отсутствовать	2—12	0—100	< 1
	AgBr моноокристаллический	—	$1—10^{-6}$	$I^- \sim 2$; $CN^- \sim 1$; $Cl^- \sim 5 \cdot 10^{-3}$; $NH_3 \sim 4 \cdot 10^{-3}$; $OH^- \sim 10^{-4}$	0—14	—5—60	< 25
	AgBr (Philips; Schott ond Gen.; Tacussel)	—	$1—10^{-6}$	$CN^- \sim 25$. $I^- \sim 20$; $S_2O_3^{2-} \sim 1{,}5$; $Cl^- \sim 6 \cdot 10^{-3}$; $CO_3^{2-} \sim 2 \cdot 10^{-3}$ $OH^- \sim 10^{-3}$	1—11	0—50	< 1

pI	AgI/Ag_2S прессованная смесь	Ag^+, S^{2-}, I^-	$1-5\cdot10^{-8}$	$S^{2-}\sim30$; $S_2O_3^{2-}\sim3\cdot10^{-2}$; $CN^-\sim10^{-2}$. Br^-, $SCN^-\sim10^{-4}$; $NH_3\sim3\cdot10^{-5}$; $Cl^-\sim10^{-6}$; $OH^-\sim10^{-7}$	0—14	0—80	$<0,5$
	AgI (Crytur; Philips; Schott and Gen.; Tacussel)	Ag^+, I^-	—	$CN^-\sim0,34$; $CrO_4^{2-}\sim4\cdot10^{-3}$; $S_2O_3^{2-}\sim7\cdot10^{-4}$; $Br^-\sim6\cdot10^{-5}$; $Cl^-\sim6\cdot10^{-6}$; ионы S^{2-} должны отсутствовать	1—12	0—50	$<0,5$
pSCN	$AgSCN/Ag_2S$ прессованная смесь	Ag^+, SCN^-	$1-5\cdot10^{-6}$	$I^-\sim10^3$; Br^-, CN^-, $S_2O_3^{2-}\sim10^2$; $NH_3\sim10$; $Cl^-\sim10^{-1}$; $OH^-\sim10^{-2}$; ионы S^{2-} должны отсутствовать	2—12	0—95	<100
pCN идентично pI	AgI/Ag_2S прессованная смесь	Ag^+, I^-, CN^-	—	$I^-\sim10^2$; $Br^-\sim10^{-4}$; $Cl^-\sim10^{-6}$; $OH^-\sim10^{-8}$; ионы S^{2-} должны отсутствовать	11—13	0—80	<30
	AgI (Crytur; Philips; Schott and Gen., Tacussel)	—	—	$I^-\sim3$; $CrO_4^{2-}\sim10^{-2}$; $S_2O_3^{2-}$, $\sim10^{-3}$; CO_3^{2-}, $Br^-\sim10^{-4}$; $Cl^-\sim10^{-5}$	*10—12*	*0—50*	*0,5*

Основная фуикция электрода	Материал электрода	Определяемые ионы A	Концентрационный интервал измерения, m	Коэффициент селективности $K_{A/B}$	Интервал pH	Температурный интервал, °C	Электрическое сопротивление, МОм
pAg	Ag_2S	Ag^+, S^{2-}	$1—10^{-7}$ $1—10^{-17}$ в забуференных растворах	Мешают следы ионов Hg^{2+}	2—8	0—80	~ 1
pCd	CdS	Ag^+, Hg^{2+}, Cd^{2+}	$10^{-1}—10^{-6}$	$Pb^{2+} \sim 1$; Zn^{2+}, Co^{2+}, $Ni^{2+} \sim 10^{-3}$	1—8	0—50	~ 1
pCu	CuS	Ag^+, Hg^{2+}, Cu^{2+}	$1—10^{-6}$	Pb^{2+}, Cd^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, $Zn^{2+} \sim 10^{-3}$	1—14	0—50	~ 1
pHg	AgI	Ag^+, Hg^{2+}	$10^{-4}—10^{-6}$	Cl^-, $Br^- \sim 10^{-2}$	1—6	0—50	~ 1

pPb	PbS	Ag^+, Hg^{2+}, Pb^{2+}	10^{-1}—10^{-6}	$Fe^{2+} \sim 10^2$; $Cd^{2+} \sim 1$	2—7	0—50	~1
pS	Ag_2S	Ag^+, S^{2-}	1—10^{-7}	Мешают следы ионов Hg^{2+}	13—14	0—50	~1
pCl	AgCl	Ag^+, S^{2-}, I^-, Br^-, Cl^-	1—$5 \cdot 10^{-5}$	$CN^- \sim 400$; $I^- \sim 86{,}5$; $S_2O_3^{2-} \sim 60$; $Br^- \sim 1{,}2$; $OH^- \sim 2 \cdot 10^{-2}$; $SO_4^{2-} \sim 6 \cdot 10^{-3}$	2—12	0—50	~1
pBr	AgBr	Ag^+, S^{2-}, I^-, Br^-	1—10^{-6}	$CN^- \sim 25$; $I^- \sim 20$; $S_2O_3^{2-} \sim 1{,}5$; $NO_3^- \sim 1$; $Cl^- \sim 6 \cdot 10^{-3}$	2—12	0—50	~1
pI	AgI	Ag^+, S^{2-}, I^-, Br^-	1—$5 \cdot 10^{-8}$	$SO_4^{2-} \sim 1$; $CN^- \sim 0{,}34$	3—12	0—50	~1
pCN	AgI	Ag^+, S^{2-}, I^-, CN^-	10^{-2}—10^{-6}	I^-, $SO_4^{2-} \sim 3$	11—13	0—50	~1
pSCN	AgSCN	Ag^+, S^{2-}, I^-, Br^-	1—10^{-5}	$I^- \sim 70$; $Br^- \sim 1$	2—12	0—50	~1

IV. Пленочные мембранные электроды с поливинилхлоридной матрицей [413]

Основная функция электрода	Компоненты электродной мембраны	Концентрационный интервал электродной функции, M	Интервал pH	Угловой коэффициент $dE/\partial \lg a_{K(a)}$	Тип мембраны	Литература
pCa	Ди(октилфенил)фосфат кальция + диоктилфенилфосфонат	10^{-5}—10^{-1}	~ (4—10)	30	Селектрод	[76]
	Различные ди- и моноэфиры фосфорной кислоты + ди(2-этилгексил)фосфонат	~ (10^{-5}—10^{-2})	~ (4—9)	30	Проволока с покрытием	[75, с. 9 414]
	Тиоилтрифторацетон + трибутилфосфат (тригексилфосфат)	$2 \cdot 10^{-4}$—10^{-1} $2 \cdot 10^{-4}$—10^{0}	3,5—10	28—20	Пленка	[77, 415]
pBa	Мембрано-активный комплексон (с. 88) в *о*-нитродифениловом эфире	10^{-5}—10^{-1}	2—9	28	Пленка	[177]
pNa	Na-лиганд (с. 83) + дибензиловый эфир	10^{-4}—10^{-1}	—	58	Проволока с покрытием	[416]
	Na-лигаид (с. 76) + дибутилфталат	10^{-4}—10^{0}	4—9	57	Пленка	[170]
	Na-лигаид (с. 76) + дибутилфталат + NaSCN	10^{-3}—3	4—9	56—57	Пленка	[171]
pK	Валиномицин + бис-2-этилгексиладипинат	$5 \cdot 10^{-5}$—10^{-1}	—	58,5	Пленка	[417]
	Валиномицин + дибутилфталат	$5 \cdot 10^{-4}$—$5 \cdot 10^{-1}$	0—9	57—58	Пленка	[160]
	Валиномицин + дипентилфталат	10^{-5}—10^{-1}	2—10	57	Проволока с покрытием	[385, вторая ссылка]
	Тетра-*п*-хлорфенилборат + 3-нитрооксилол	10^{-4}—10^{-1}	3—12	57	Проволока с покрытием	[417]

pUO_2	Уранильный комплекс ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты + диамилфосфоиат или три(2-этилбутил)фосфат	10^{-4}—10^{-1}	2—4	25—26	Пленка	[418]
	Алкилсульфоксид (диоктилсульфоксид)	10^{-4}—10^{-1}	2—4	28—29	Пленка	[47, с. 134]
pNO_3	Нитрат тридодецилгексадециламмония	10^{-4}—10^{-1}	2,5—8	57	Пленка	[70, первая ссылка]
	тетрадециламмония + дибутилфталат	10^{-4}—2	0—10	58	Пленка	[419]
$pClO_4$	Перхлорат тетрадециламмония + *n*-нитроцимол	10^{-5}—10^{-1}	От pH 10 *M* $HClO_4$ до pH 10	59	Пленка	[420]
	фенантролинового комплекса Fe(II) (1:10) + *n*-нитроцимол	$3 \cdot 10^{-5}$—10^{-1}	—	60	Проволока	[421]
pSCN	Роданид тетралауриламмония + дибутилфталат	10^{-6}—10^{0}	2—10	57	Пленка	[77, с. 723]
	тетрадецилдиметилбензиламмония + диоктилфталат	$10^{-3,5}$—10^{-1}	—	59	Пленка	[422]
pSal	Салицилат тетрадециламмония + *n*-нитроцимол	10^{-4}—$5 \cdot 10^{-1}$	5—10	58	Пленка	[423]
	метилтрикаприламмония (аликвот 336S) + диоктилфталат	10^{-3}—10^{-1}	—	59	Пленка	[422]
pBenz	Бензоат тетрадециламмония + дибутилфталат	10^{-4}—$5 \cdot 10^{-1}$	5—10	58	Пленка	[423]
	метилтрикаприламмония (аликвот 336S) + изодеканол	10^{-3}—10^{-1}	—	50—59	Пленка	[424]

1. Ion-selective Electrodes. Second symposium held at Matrafüred. Hungary, 1977. Budapest, Akademiai Kiado, 1978. 612 S.
2. *Buck R. P.* — Anal. Chem., 1972, v. 44, p. 270R; 1974, v. 46, p. 28R; 1976, v. 48, p. 23R; 1978, v. 50, p. 17R.
3. *Koryta J.* Ion-selective Eletrodes. Cambridge. Cambridge University Press, 1975. 208 p.
4. *Michaelis J.* — Kolloid Z., 1933, Bd. 62, S. 2; *Sollner K.* — J. Phys. Chem., 1945, v. 49, p. 265; *Teorell T.* — Trans. Faraday Soc., 1937, v. 33, p. 1054; *Meyer K. H., Sievers J. F.* — Helv. chim. acta, 1936, v. 19, p. 649, 665, 948, 987.
5. *Cremer M.* — Z. Biol., 1906, Bd. 47, S. 562; *Haber F., Klemensiewicz Z.*—Z. phys. Chem. (Leipzig), 1909, Bd. 67, S. 385.
6. *Hughes W.* — J. Chem. Soc. (London), 1928, p. 491.
7. *McInnes D., Dole M.* — J. Amer. Chem. Soc., 1930, v. 52, p. 23.
8. *Никольский Б. П., Евстропьев К. С.* — ЖФХ, 1930, т. 1, с. 729.
9. *Шульц М. М.* — Уч. зап. ЛГУ. Серия хим., 1953, № 13, с. 80.
10. *Матерова Е. А., Кожакина Ф. А., Никольский Б. П.* — ЖФХ, 1955, т. 29, с. 105; *Wyllie M. R. I., Cathode H. W.* — J. Phys. Chem., 1950, v. 54, p. 204; *Солнер К.* — В кн.: Ионообменные смолы в медицине и биологии. М., ИЛ, 1956, с. 156; *Gregor M. P., Wetstone D. M.* — J. Phys. Chem., 1957, v. 61, p. 141, 147.
11. *Белинская Ф. А., Матерова Е. А., Карманова Л. А., Козырева В. И.* — Электрохимия, 1971, т. 7, с. 214.
12. *Pungor E.* — Anal. Chem., 1967, v. 39, p. 28A.
13. *Sollner K., Shean J.* — J. Amer. Chem. Soc., 1964, v. 86, p. 1901.
14. *Ross J. W.* — Science, 1967, v. 156, p. 3780.
15. *Stefanac Z., Simon W.* — Chimia, 1966, v. 20, p. 436; *Morf W. E., Simon W.* — Hung. Sci. Instr., 1977, v. 41, p. 1.
16. Ion-Selective Electrodes/Ed. E. Pungor. Symposium held at Matrafüred, 1972. Budapest, Akademia Kiado, 1973. 360 p.
17. *Moody G. J., Oke R. B., Thomes J. D. R.* — Analyst, 1970, v. 95, p. 910, *Матерова Е. А., Грекович А. Л., Дидина С. Е.*— Электрохимия, 1972, т. 8, с. 1829.
18. *Никольский Б. П.* — ЖФХ, 1937, т. 10, с. 495.
19. *Horovitz K.* — Z. Phys., 1925, Bd. 115, S. 424; 1923, Bd. 105, S. 369.
20. *Scatchard G.* — J. Am. Chem. Soc., 1953, v. 75, p. 2883.

21. Glass Electrodes for Hydrogen and other Cations. Principles and Practice/Ed. G. Eisenman. N. Y., M. Dekker, 1967. 582 p.
22. *Taylor P. B.* — J. Phys. Chem., 1927, v. 31, p. 1478.
23. *Стефанова О. К., Шульц М. М., Матерова Е. А., Никольский Б. П.* — Вестник ЛГУ. Сер. физики и химии, 1963, № 4, вып. 1, с. 93.
24. *Стефанова О. К., Матерова Е. А., Никольский Б. П.* — ДАН СССР, 1963, № 4, с. 150; № 3, с. 604.
25. *Стефанова О. К., Шульц М. М.* — Вестник ЛГУ, 1971, № 4, с. 22; 1972, № 4, с. 80.
26. *Николаев Н. И., Филимонова А. М., Туницкий Н. Н.* — ЖФХ, 1969, т. 43, с. 1249.
27. *Шульц М. М., Стефанова О. К.* — Вестник ЛГУ, 1976, № 4, с. 88.
28. *Sollner K.* — In: Diffusion Processes/G. N. Cherwood, A. V. Chadwich, W. M. Muir, T. L. Swinton, eds. N. Y., Gordon and Breach, 1971. 655 p.
29. *Sandblom J., Orme F.* — In: Membranes. V. I/Ed. G. Eisenman. N. Y., M. Dekker, 1972, p. 125.
30. *Грекович А. Л., Матерова Е. А., Щекина Г. И.* — Электрохимия, 1974, т. 10, с. 342.
31. *James H. I., Carmack G. P., Freiser P.* — Anal. Chem., 1972, v. 44, p. 853.
32. *Kaufman S., Singleterry C. R.* — J. Colloid Sci., 1967, v. 12, p. 465; *Шевченко В. Б., Шмидт В. С., Метов Э. А.* — ЖНХ, 1960, т. 5, с. 1911.
33. *Моррисон Дон., Фрейзер Г.* Экстракция в аналитической химии. Пер. с англ./Под ред. В. М. Вдовенко. Л., ИЛ, 1960. 312 с.
34. *Eisenman G., Ciani S., Szabo G.* — J. Membrane Biol., 1969, v. 1, p. 294; *Sandblom J. P., Eisenman G., Walker J. L.* — J. Phys. Chem., 1967, v. 71, p. 3862.
35. *McDowell W. I., Colleman C. F.* — J. Inorg. Nucl. Chem., 1966, v. 4, p. 1083.
36. *Хейфец В. Л., Шнеерсон А. А.* — ЖФХ, 1977, т. 50, с. 528.
37. *Богуславский Л. Н., Америк Ю. Б., Гугешашвили М. И.* — Электрохимия, 1973, т. 9, с. 662.
38. *Шмидт С.* Экстракция аминами. М., Атомиздат, 1970. 312 с.
39. *Чичагова Г. Н., Иванов И. М., Гиндин Л. М.* — Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук, 1974, т. 3, № 7, с. 48.
40. *Herman H. B., Rechnitz G. A.* — Anal. chim. acta, 1975, v. 76, p. 155.
41. *Reinsfelded R., Schultz F.* — Ibid., 1973, v. 65, p. 425.
42. *Fabiani C.* — Anal. Chem., 1976, v. 48, p. 865.
43. Ионоселективные элкетроды. /Под ред. Р. Дарста. Пер. с анл. М., Мир, 1972 430 с.
44. *Pioda L. A. R., Simon W.* — Chimia, 1969, v. 23, p. 72; Anal. Letters, 1969, v.2, p. 669.
45. *Craggs A., Keil L., Moody G. J., Thomas J. D. R.* — Talanta, 1975, v. 22, p. 907; *Bloch R., Shatkay A., Saroff H.* — Biophys. J., 1967, v. 7, p. 865.
46. Пат. 3655526 (США).

47. Ионный обмен и ионометрия. Вып. 2/Под ред. Б. П. Никольского. Л., Изд. ЛГУ, 1979. 268 с.
48. *James H. I., Carmack G. P., Freiser H.* — Anal. Chem., 1972, v. 44, p. 850.
49. *Baum G., LynnM.* — Anal. Chem. Acta, 1973, v. 65, p. 393.
50. Ионный обмен и ионометрия. Вып. 1/Под ред. Б. П. Никольского. Л., Изд. ЛГУ, 1976. 187 с.
51. *Morf W. E., Ammann D., Pretsch E., Simon W.* — Pure Appl. Chem., 1973, v. 36, p. 421.
52. *Hildebrandt W. A., Pool K. H.* — Talanta, 1976, v. 23, p. 469.
53. Тезисы докладов Всесоюзной конференции по экстракции № 3. Рига, Зинатне, 1977. 152 с.
54. *Helfferich F., Ocher H. D.* — Z. phys. Chem. N. F., 1937, Bd. 10, S. 213.
55. *Wylie M. R. J., Kanaan L.* — J. Phys. Chem., 1954, v. 58, p. 73.
56. *Bergema F., Stawerman A.* — J. Disc. Faraday Soc., 1956, v. 21, p. 61.
57. *Стефанова О. К.* — Автореф. канд. дисс. Л., ЛГУ, 1964; *Стефанова О. К., Матерова Е. А., Никольский Б. П.* — ДАН СССР, 1963, т. 150, № 3, с. 604.
58. *Алагова З. С.* — Автореф. канд. дисс., Л., ЛГУ, 1968; *Алагова З. С., Матерова Е. А., Добродская Т. В.* — Электрохимия, 1966, т. 2, с. 688.
59. *Матерова Е. А., Рожанская Т. И.* — Электрохимия. 1965, т. 1, с. 916.
60. *Eisenman G.* — Anal. Chem., 1968, v. 40, p. 310; *Sandblom J.* — J. Phys. Chem., 1969, v. 73, p. 249.
61. *Fabiani C., Danesi P. R., Scibona G.* — J. Phys. Chem., 1974, v. 78, p. 2370.
62. *Danesi P. R., Scibona G., Scuppa B.* — Anal. Chem., 1971, v. 43, p. 1892.
63. *Lyo A., Micara H., Ishibaschi N.* — Electrochem. Soc. Japan, 1976, v. 44, p. 268.
64. *Morf W. E., Wuhrman P., Simon W.* — Anal. Chem., 1976, v. 48, p. 1031.
65. *Лев А. А.* Моделирование ионной избирательности клеточных мембран. Л., Наука, 1976. 210 с.
66. *Маркин В. С., Чизмаджев Ю. А.* Индуцированный ионный транспорт. М., Наука, 1974. 252 с.
67. *Хейфец В. А., Колонина Н. Н., Гиндин Л. М.* — ЖПХ, 1968, т. 41, с. 2146; *Навтанович М. Л., Хейфец В. А., Майзлиш А. С.* — Там же, 1974, т. 47, с. 1524.
68. *Голубев В. Н., Пурин Б. А.* — ДАН СССР, 1977, т. 232, с. 1340.
69. *Никольский Б. П., Толмачева Т. А.* — ЖФХ, 1937, т. 10, с. 504, с. 513.
70. *Davies J. E. W., Moody G. J., Thomas J. D. R.* — Analyst (London), 1972, v. 97, p. 87; *Back S.* — Anal. Chem., 1972, v. 44, p. 1696.
71. *Moody G. J., Thomas J. D. R.* — Talanta, 1972, v. 19, p. 623.
72. *Harrell J. B., Jones A. D., Choppin G. R.* — Anal. Chem., 1969 v. 41, p. 1459.
73. *Růžička J., Tjell J. C.* — Anal. chim. acta, 1970, v. 51, p. 1.

74. *Fleet B., Byan T. H., Brand M. J. D.* — Anal. Chem, 1974, v. 46, p. 12.
75. *Cattrale R. W., Drew D. M.* — Anal. chim. acta, 1975, v. 77, p. 17.
76. *Růžička J., Hansen E. H., Tjell J. C.* — Ibid., 1973, v. 67, p. 155.
77. *Матерова Е. А., Грекович А. Л., Дидина С. Е.* — Электрохимия, 1976, т. 12, с. 723, 1221.
78. *Coller H. B.* — Anal. Chem., 1970, v. 42, p. 1443.
79. *Cummins R. W.* — Detergent Age, 1968, v. 5, p. 22.
80. *Shatkay A.* — Electrochim. acta, 1970, v. 15, p. 1759.
81. *Garbett K., Torrance K.* — IUPAC International Symposium on Selective Ion-sensitive Electrodes. Cardiff, 1973, Paper № 27.
82. *Стары И.* Экстракция хелатов. Пер. с англ. М., 1966. 392 с
83. *Watters J. I., Kalliney S., Machen R. C.* — J. Inorg. Nucl Chem., 1969, v. 31, p. 3823.
84. *Mumallah N. A. A., Popiel W. J.* — Anal. Chem., 1974, v. 46, p. 2055.
85. *Mohan M. S., Rechnitz G. A.* — Arch. Biochem. Biophys., 1974, v. 162, p. 194; v. 165, p. 604.
86. *Мартынова О. И., Васина Л. Г., Позднякова С. А.* — ДАН СССР, 1974, т. 217, с. 862.
87. *Nakayama F. S.* — Soil Sci., 1968, v. 106, p. 429.
88. *Bagg J.* — Austr. J. Chem., 1969, v. 22, p. 2467.
89. *Leyendekkers J. V., Whitfield M.* — Anal. Chem., 1971, v. 43, p. 322; J. Phys. Chem., 1971, v. 75, p. 957.
90. *Rechnitz G. A.* — Chem. Eng. News, 1967, v. 45, p. 146.
91. *Kester D. R., Pytkowicz R. M.* — Limnol. Oceanogr., 1968, v. 13, p. 670; 1969, v. 14, p. 686.
92. *Moya E. A., Chang K. L.* — Anal. Chem., 1970, v. 42, p. 1669; *Hadjiioannou J. P., Papastathopoulos D. S.* — Talanta, 1970, v. 17, p. 399.
93. *Parsons P. G.* — J. Chem. Educ., 1973, v. 50, p. 175.
94. *Jagner D., Qstergaard-Jensen J. P.* — Anal. chim. acta, 1975, v. 80, p. 9; *Oliver R. F., Mannion R. F.* — Water. Qual. Instrum., 1972, v. 1, p. 74.
95. *Cheng K. L., Cheng K.* — Microchim. acta, 1974, p. 385; *Sekerka I., Lechner J.* — Talanta, 1975, v. 22, p. 459.
96. *Huston R., Butler J. N.* — Anal. Chem., 1969, v. 41, p. 220.
97. *Fogg A. G., Duzinkewycz M., Pathan A. S.* — Anal. Lett., 1973, v. 6, p. 1101.
98. *Rechnitz G. A., Lin Z. F.* — Ibid., 1967, v. 1, p. 23.
99. *Lal S., Christian G. D.* — Anal. Chem., 1971, v. 43, p. 410.
100. *Ross J. W., Frant M. S.* — Ibid., 1969, v. 41, p. 967.
101. *Materova E. A., Muchovikov V. V., Grigorjeva M. G.* — Anal. Lett., 1975, v. 8, p. 167.
102. *Fogg A. G., Al-Sibaai A. A., Burgers C.* — Ibid., 1975, v. 8, p. 129.
103. *Coetzee C. J., Freiser M.* — Anal. Chem., 1968, v. 40, p. 2071; 1969, v. 41, p. 1128.
104. *Никольский Б. П., Матерова Е. А., Грекович А. Л.* — Электрохимия, 1977, т. 13, с. 740.

105. *Ishibashi N., Kohara H., Uemura N.* — Bunseki Kagaku, 1972, v. 21, p. 1072.
106. *Ishibashi N., Kohara H., Horinouchi K.* — Talanta, 1973, v. 20, p. 867.
107. Пат. 3723281 (США).
108. *Сырченков А. Ю., Урусов Ю. И., Геминова А. Ф. и др.* — ЖАХ, 1974, т. 29, с. 584.
109. *Матерова Е. А., Алагова З. С., Рыжкова Т. В.* — Электрохимия, 1976, т. 12, с. 147.
110. *Грекович А. Л., Матерова Е. А., Пронькина Т. И.* — Там же, 1971, т. 7, с. 436.
111. *Bonner D. D., Lunney D. C.* — J. Phys. Chem., 1966, v. 70, p. 1140.
112. *Kamo N., Nazemoto N., Kobotane J.* — Talanta, 1977, v. 24(2), p. 111.
113. *Potterton S., Shults W. D.* — Anal. Lett., 1967, v. 1, p. 11.
114. *Гордиевский А. В., Сырченков А. Я., Сергиевский В. В.* — Электрохимия, 1972, т. 8, с. 520.
115. *Гордиевский А. В., Штерман В. С., Сырченков В. В.* — ЖАХ, 1971, т. 26, с. 1281.
116. *Tateda A., Murakami H.* — Bull. Chem. Soc. Japan, 1974, v. 47(2), p. 885.
117. *Грекович А. Л., Матерова Е. А., Юринская В. Е.* — ЖАХ, 1972, т. 27, с. 1218.
118. *Knolck J* — Anal. Chem., 1969, v. 41, p. 2069.
119. *Baker A. J., Peck N. H., McDonald G. E.* — Agron. J., 1971, v. 63, p. 126.
120. *Liedtke M. A., Meldan C. E.* — J. Agric. Food Chem., 1976, v. 24, p. 410.
121. *Rao K. J. M., Pelavi M. H., Morgenstern S.* — In: Anv. Automated Analysis. Technicon Int. Congr., 1973, v. 1, p. 33.
122. *Moree G. P., Ledford C. J., Glover C. A.* — Anal. chim. acta, 1972. v. 60, p. 397.
123. *Hulanicki A., Maj M.* — Talanta, 1975, v. 22, p. 767.
124. *Ogata N., Fukasawa A.* — Niffon Sembai Kosha. Cho Konkyousho Hokoku, 1974, v. 116, p. 71.
125. *Kneebone B. M., Freiser H.* — Anal. Chem., 1973, v. 45, p. 449; *Morie G. P., Ledford C. J., Glower C. A.* — Anal. chim. acta, 1972, v. 60, p. 397.
126. *Hseu T. M., Rechnitz G. A.* — Anal. Lett., 1968, v. 1, p. 629.
127. *Hirsch R. F., Protoch J. D.* — Ibid., 1969, v. 2, p. 295.
128. *Ishibashi N., Kohara H.* — Ibid, 1971, v. 4, p. 785.
129. *Fogg A. G., Pathan A. S., Burns D. T.* — Anal. chim. acta, 1974, v. 73, p. 220.
130. *Sharp M.* — Ibid., 1973, v. 65, p. 405.
131. *Reinsfelder R. E., Shults F. A.* — Ibid., p. 425.
132. *Stworzewicz T., Leszko M.* — IUPAC International Symposium of Selective Electrodes. Cardiff, 1973, Paper № 4.
133. *Nobuhiko J., Kenyu K.* — Bull. Chem. Soc. Japan, 1973, v. 46, p. 2454.
134. *Pungor E., Tohh K., Havas J.* — Microchim. acta, 1966, v. 4, p. 689.
135. *Rechnitz G. A., Lin Z. F., Zamochnick S. B.* — Anal. Lett., 1967, v. 1, p. 29.

136. *Guilbault G. G., Brignac P. J.* — Anal. chim. acta, 1971, v. 56, p. 139.
137. *Nanjo M., Guilbault G. G.* — Ibid., 1975, v. 75, p. 169; v. 77, p. 19; v. 78, p. 69.
138. *Nagelberg I., Braddock L. I., Barbero G. J.* — Science, 1969, v. 166, p. 1403.
139. *Herman H. B., Rechnitz G. A.* — Anal. Lett., 1975, v. 8, p. 147.
140. *Грекович А. Л., Матерова Е. А., Гарбузова Н. В.* — ЖАХ, 1973, т. 28, с. 1206.
141. *Matsui M., Freiser H.* — Anal. Lett., 1970, v. 3, p. 161.
142. *Чичагова Г. И.* — Автореф. канд. дисс. Новосибирск, ИНХ СО АН СССР, 1977.
143. *Матерова Е. А., Овчинникова С. А.* — ЖАХ, 1977, т. 32, с. 331.
144. *Higushi T., Illian C. R. Tossounian J. L.* — Anal. Chem., 1970, v. 42, p. 1674.
145. *Stepanova I., Vadura R.* — Chem. listy, 1974, v. 68, p. 853.
146. *Никольский Б. П., Матерова Е. А., Тимофеев С. В.* — Электрохимия, 1978, т. 14, с. 68.
147. *Birch B. J., Clarke D. E., Lee R. S., Oakes J.* — Anal. chim. acta, 1974, v. 70, p. 417; *Fujinoga T., Okazaki S., Freiser H.* — Anal. Chem., 1974, v. 42, p. 1842; *McCollum C., Meares P.* — Electrochim. acta, 1974, v. 19, p. 537; *Rendall M. M.* — J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1976, v. 1, p. 481.
148. *Овчинников Ю. А., Иванов В. Т., Шкроб А. М.* — Мембраноактивные комплексоны. М., Наука, 1974. 404 с.
149. *Simon W., Pretsh E., Ammann D. e. a.* — Pure a. Appl. Chem., 1975, v. 44, p. 613.
150. *Simon W., Morf W. E., Meier P. Ch.* — Structure a. Bonding, 1973, v. 16, p. 113.
151. *Lal S., Christian G. D.* — Anal. Lett., 1970, v. 3, p. 11; *Morf W. E., Simon W.* — Proceedings of the Simposium on Ion-selective Electrodes/Ed. E. Pungor. Hungary, Matrafüred, 1976, p. 268; *Thoma A. P., Nauer A. V., Morf W. E., Simon W.* — Anal. Chem., 1977, v. 49, p. 1567.
152. *Ovchinnikov Ju. A.* — In: Mitochondria (Biogenesis and Bioenergetics Biomembranes) (molecular arrangements and transport mechanisms). N. Y., Elsevier, 1972, p. 279.
153. *Feinstein M. B., Felsenfeld H.* — Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 1971, v. 68, p. 2037; *Morf W. F., Simon W.* — Helv. chim. acta, 1971, v. 54, p. 2683.
154. *Pedersen C. J.* — J. Amer. Chem. Soc., 1967, v. 89, p. 7017; 1970, v. 92, p. 386, 391.
155. *Christensen J. J., Hill J. O., Isott R. M.* — Science, 1971, v. 174, p. 459; *Petranek J., Ryba O.* — Anal. chim. acta, 1974, v. 72, p. 375; *Ryba O., Knizanova E., Petranek J.* — Coll. Czech. Chem. Comm., 1973, v. 38, p. 497; *Rechnitz G. A., Eyal E.* — Anal. Chem., 1972, v. 44, p. 370; *Ryba O., Petranek J.* — J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., 1973, v. 44, p. 425.
156. Ion and Enzyme Electrodes in Biology and Medicine Proceedings of an International Workshop at Schloss Reisenburg, Sept. 15—18, 1974. München, Urban, Schwarzenberg, 1976, p. 410.

157. *Büchi R., Pretsch E., Simon W.* — Tetrahedron Lett., 1976, v. 20, 1709; *Ammann D., Pretsch E., Simon W.* — Anal. Lett., 1974, v. 7, p. 23; *Ammann D., Güggi M., Pretsch E., Simon W.* — Ibid., 1975, v. 8, p. 709.
158. *Малев В. В.* — Электрохимия, 1976, т. 12, с. 710.
159. *Simon W., Pioda L. A. R., Wipf W. K.* — Mosbach. Collog. Ges Biol. Chem., 1969, v. 20, p. 362; *Simon W., Wuhrmann H. R., Vasak M. e. a.* — Angew. Chem., Int. Ed., 1970, v. 9, p. 445.
160. *Никольский Б. П., Матерова Е. А., Грекович А. А., Юринская В. Е.* — ЖАХ, 1974, т. 24, с. 205.
161. *Wipf H. K., Oliver A., Simon W.* — Helv. chim. acta, 1970, v. 34, p. 707.
162. *Wipf H. K., Simon W.* — Biochem. Biophys. Res. Commun., 1969, v. 34, p. 707.
163. *Wipf H. K., Pache W., Jordan P. e. a.* — 1969, v. 36, p. 387.
164. *Lutz W. K., Wipf H. K., Simon W.* — Helv. chim. acta, 1970, v. 53, p. 1741.
165. *Pioda L. A. R., Stankova V., Simon W.* — Anal. Lett., 1969, v. 2, p. 665; *Lal S., Christian G. D.* — Indian J. Chem., 1972, v. 10, p. 23.
166. *Morf W. E., Ammann D., Simon W.* — Chimia, 1976, v. 28, p. 65; *Boles J. H., Buck R. P.* — Anal. Chem., 1973, v. 45, p. 2057.
167. *Hammond S. M., Lambert P. A.* — J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., 1974, v. 53, p. 155.
168. *Štepanova I., Vadura R.* — Talanta, 1976, v. 23, p. 158.
169. *Ryba O., Petranek J.* — Ibid., 1976, v. 23, p. 158.
170. *Алагова З. С., Матерова Е. А., Шумилова Г. И.* — Вестник ЛГУ, 1978, вып. 22, с. 112.
171. *Алагова З. С., Матерова Е. А., Шумилова Г. И.* — Там же, 1980, вып. 22, с. 134.
172. *Fiedler U.* — Anal. chim. acta, 1977, v. 89, p. 111.
173. *Scholer R. P., Simon W.* — Chimia, 1970, v. 24, p. 372.
174. *Güggi M., Fiedler U., Pretsch E., Simon W.* — Anal. Lett., 1975, v. 8, p. 857.
175. *Cattral R. M., Freiser H.* — Anal. Chem., 1971, v. 43, p. 1905.
176. *Levins R. J.* — Anal. Chem., 1971, v. 43, p. 1025; 1972, v. 44, p. 1544.
177. *Jaber A. M. J., Moody G. J., Thomas J. D. R.* — Analyst, 1976, v. 101, p. 179.
178. *Baumann E. W.* — Anal. Chem., 1975, v. 47, p. 959.
179. *Buck R. P., Shepard V. R.* — Ibid., 1974, v. 46, p. 2097; *Buck R. P.* — CRC Crit. Rev. Anal. Chem., 1976, p. 322.
180. *Anflt T., Jagner D.* — Anal. chim. acta, 1970, v. 50, p. 23; 1971, v. 53, p. 13.
181. *Frant M. S., Ross J. W.* — Science, 1966, v. 154, p. 1553.
182. *Лялин О. О., Тураева М. С.* — ЖАХ, 1976, т. 31, с. 1879.
183. *Srinivasan K., Rechnitz G. A.* — Anal. Chem., 1968, v. 40, p. 509, 1818.
184. *McDonald A. M. G., Toth K.* — Anal. chim. acta, 1968, v. 27, p. 63.
185. *Bond A. M., O'Donnel T. A.* — J. Electroanal. Chem., 1972, v. 26, p. 1371; *Baumann E. W.* — J. Inorg. Nucl. Chem., 1970,

v. 32, p. 3823; *Čadek J., Veselý J., Sulcek Z.* — Coll. Czech. Chem. Comm., 1971, v. 36, p. 3377.
186. *Bond A. M., Hefter G.* — J. Inorg. Chem., 1970, v. 9, p. 1021.
187. *Swaddle T. W., Jones W. E.* — Canad. J. Chem., 1970, v. 48, p. 1054.
188. *Noren B.* — Acta Chem. Scand., 1969, v. 23, p. 931; *Baumann E. W.* — J. Inorg. Nucl. Chem., 1973, v. 34, p. 687.
189. *Bazzelle W. E.* — Anal. chim. acta, 1971, v. 54, p. 29; *Eriksson T.* — Ibid., 1973, v. 65, p. 417.
190. *Weber S. J.* — Amer. Lab., 1970, July, p. 15.
191. *Hanson W. C., Lloyd D. J.*, — Chem. a. Ind., 1972, p. 41; *Тарасьянц Р. Р., Поцепкина Р. П., Розе В. П. и др.* — ЖАХ, 1972, т. 27, т. 608; *Bruton L. G.* — Anal. Chem., 1971, v. 43, p. 579.
192. *Junghans R. S., McMullen T. B.* — Fluoride, 1970, v. 3, p. 143; *Buck R., Reusman G.* — Ibid., 1971, v. 4, p. 5; *Biheller J., Resch W.* — Staub., 1971, v. 31, p. 9.
193. *Warner T. B., Bressan D. J.* — Anal. chim. acta, 1973, v. 63, p. 1965; *Johnson J. D., Daugherty E. D.* — Univ. of N. C., School of Publ. Health, Dept. of Envir. Sci. and Eng. Pub. № 177, 1969; *Ke P. J., Regier L. W.* — Anal. chim. acta, 1971, v. 53, p. 23.
194. *Brudevold F., Bakhos Y., Grøn P.* — Arch. Oral. Biol., 1973, v. 18, p. 699; *Warner T. B.* — Science, 1969, v. 165, p. 178.
195. *Erlanger B. F., Sack R. A.* — Anal. Biochem., 1970, v. 33, p. 318; *Woodbringe P.* — Nature (London), 1971, v. 229, p. 626; *Bang G., Kristoffersen T., Meyer K.* — Acta Path., Microbiol. Scand., 1970, v. A78, p. 49; *Lonw C. W., Richerds J. F.* — Analyst (London), 1972, v. 97, p. 334.
196. *Aasenden R., Moren E. C., Brudenvold F.* — Arch. Oral. Biol., 1972, v. 17, p. 355; *Conrad F. J.* — Talanta, 1971, v. 18, p. 952; *Hotz P., Mühlemann H. R., Schait A.* — Helv. Odont. Acta, 1970, v. 14, p. 26.
197. *Cernin A. A., Cooke J. A., Hall R. J.* — Nature (London), 1970, v. 227, p. 1260; *Tušl J.* — Chem. listy, 1970, v. 64, p. 332.
198. *Baker R. L.* — Anal. Chem., 1972, v. 44, p. 1326.
199. *Bushee E. J., Grissom D. K., Smith D. R.* — J. Dent. Child., 1971, v. 38, p. 279; *Garnier P., Krembel J., Frann R. M., Bloch A.* — Rev. Fr. Odonto-Stomatol., 1971, v. 18, p. 613; *Jones B. C., Heveran J. E., Senkowski B. Z.* — J. Pharm. Sci., 1969, v. 58, p. 607; 1971, v. 60, p. 1036.
200. *Torma L., Ginther B. E.* — J. of the AOAC, 1968, v. 51, p. 1181.
201. *Buck R. P., Streker S.* — Z. anal. Chem., 1968, v. 235, p. 322.
202. *Лялин О. О., Тураева М. С.* — Электрохимия, 1977, т. 13, с. 256.
203. *Cammann K., Rechnitz G.* — Anal. Chem., 1976, v. 48, p. 856.
204. *Rahlfs P.* — Z. phys. Chem., 1936, Bd. 31, S.157.
205. *Veselý J., Jensen O. J., Nicolaisen B.* — Anal. chim. acta, 1972, v. 62, p. 1.
206. *Schmidt E., Pungor E.* — Anal. Lett., 1971, v. 4, p. 641.
207. *Iizuka A. Y., Yasaki T., Ohaski K., Yokota Y.* — J. Dent. Health, 1973, v. 23, p. 182; *Krijgsman W., Mansveld J. F., Griepink B. F. A.* — Z. anal. Chem., 1970, Bd. 249, S. 368;

Selig W. — Mikrochim. acta, 1971, p. 46; 1973, p. 454; *Washizuka S.* — Hokkaido Kyoiku Daigaku Kiyo, Dai-2-Bu, 1975, v. A25, p. 87; *Sekerka I., Lechner J. E.* — Environ. Can. Tech. Bull., 1972, № 69.
208. *Brand M. J. D.* — Proc. Soc. Anal. Chem., 1973, v. 10, p. 118; *Morie C. P.* — Tobacco, 1971, v. 173, p. 34; *Ochme F.* — C. Z. Chem. Tech., 1975, v. 4, p. 183; *Spath G., Niefind H. J., Martina M.* — Monatschr. Brener, 1972, Bd. 4, S. 91.
209. *Weiss D.* — Chem. listy, 1974, v. 68, p. 528.
210. *Haber F.* — Ann. Phys., Phys., 1908, v. 26, p. 927.
211. *Kolthoff J. M., Sanders M. L.* — J. Amer. Chem. Soc., 1937, v. 59, p. 416.
212. *Никольский Б. П., Вдовенко Б. М.* — Comptes Rendus Doklady del' Acad. de Sci. del'URSS, 1937, v. 16, p. 99.
213. *Isvekov V. P., Kucsera-Papay M., Toth K., Pungor E.* — Analyst (London), 1972, v. 97, p. 634.
214. *Sutherland J. C.* — Inst. Environ. Sci. Tech. Proc., 1970, p. 298.
215. *Ikeda S.* — Anal. Lett., 1974, v. 7, p. 343.
216. *Komiya M.* — Bunseki Kagaku, 1972, v. 21, p. 911.
217. *Alexander P. W., Rechnitz G. A.* — Anal. Chem., 1974, v. 46, p. 860, 1250, 1253.
218. *Anders U., Hailer G.* — Dtsch. Lebensm. — Rundsch., 1975, Bd. 71, S. 208.
219. *Казарян Н. А., Сырых Т. М.* — Труды МХТИ, 1973, вып. 75, с. 182.
220. *Duff E. J., Stuart J. L.* — Talanta, 1975, v. 22, p. 823, 901.
221. *Oshima K., Shibata N.* — Bunseki Kagaku, 1974, v. 29, p. 392.
222. *Speights R. M., Brooks J. D., Barnard A. J.* — J. Pharm. Sci., 1971, v. 60, p. 748.
223. *Shibata N., Oshima K., Kojime H.* — Anal. chim. acta, 1975, v. 76, p. 452.
224. *Marounek M., Ulrich V.* — Listy Cukrov, 1975, v. 89, p. 155.
225. *Krasznai J., Fabry G.* — Proc. 2nd Conf. Appl. Phys. Chem. Veszprim (Hungary), 1971, p. 645.
226. *Czerwenka G., Koch R., Scheubeck E.* — Z. anal. Chem., 1976, v. 279, p. 269.
227. *Mueller P., Rudin D. O., Tien H. J., Wescott W. C.* — Circ., 1963, v. 26, p. 1167.
228. *Sweetzur A. W. M.* — Analyst (London), 1974, v. 99, p. 690.
229. *Potman W., Dahmen E. A. M. F.*—Mikrochim. acta, 1972, p. 303.
230. *Haasan S. S. M.* — Z. anal. Chem., 1974, v. 270, p. 125.
231. *Ross I. W., Frant M. S.* — Pittsburgh Symposium on Analytical Chemistry and Spectroscopy. Cleveland, Ohio, 1969, March 7, p. 60.
232. *Hirata H., Date K.* — Anal. chim. acta, 1970, v. 51, p. 209.
233. *Johansson, Edström.* — Talanta, 1972, v. 19, p. 1623.
234. *Crombie D. J., Moody G. J., Thomas J. D. R.* — Talanta, 1974, v. 21, p. 1094.
235. *Саввин Н. Т., Штерман В. С., Гордиевский А. В. и др.*— Зав. лаб., 1971, т. 37, с. 1025; *Саввин Н. Т., Штерман В. С., Земская О. А.* — ЖАХ, 1971, т. 23, с. 1281.
236. *Hirata H., Higashiyama K.* — Bull. Chem. Soc. Japan, 1971, v. 44, p. 2420; *Higashiyama K., Hirata H.* — Her. Pat., 1972, v. 2, № 210, p. 532.

237. *Veselý J.* — Coll. Czech. Chem. Comm., 1971, v. 36, p. 3365.
238. *Hirata H., Date K.* — Talanta, 1970, v. 17, p. 883.
239. *Covington A. K.* — In: Electrochemistry. V. 1/Ed. G. J. Hills. London, Chem. Soc., 1970, p. 56.
240. *Власов Ю. Г., Кочерегин С. Б., Ермоленко Ю. Е.* — ЖАХ, 1977, т. 32, с. 1843.
241. *Pick J., Tóth K., Pungor E.* — Anal. chim. acta, 1972, v. 61, p. 169; 1973, v. 65, p. 240.
242. *Bauman E. W.* — J. Inorg. Nucl. Chem., 1974, v. 36, p. 1824, 1827.
243. *Mascini M.* — Anal. chim. acta, 1971, v. 56, p. 316.
244. *Smith M. J., Manahan S. E.* — Anal. Chem., 1973, v. 45, p. 836.
245. *Van der Meer J. M., Den Boef G., Van der Linden W. E.* — Anal. chim. acta, 1975, v. 79, p. 27.
246. *Bauman E. W., Wallece R. M.* — Anal. Chem., 1969, v. 41, p. 2072.
247. *Hansen E. H., Ružička J.* — Talanta, 1973, v. 20, p. 1105.
248. *Fung Y. S., Fung K. W.* — Anal. Chem., 1977, v. 49, p. 497.
249. *Hirata H., Date K.* — Anal. Chem., 1971, v. 43, p. 278.
250. *Гордиевский А. В., Штерман В. С., Сырченков А. Ю. и др.* — ЖАХ, 1972, т. 27, с. 2170.
251. *Mascini M., Liberti A.* — Anal. chim. acta, 1972, v. 60, p. 405.
252. *Hirata H., Higashiyama K.* — Ibid., 1971, v. 54, p. 415.
253. *Hansen E. M., Ružička J.* — Ibid., 1974, v. 72, p. 365.
254. *Selig W.* — Microchim. acta, 1970, p. 564; 1975, p. 665
255. *Selig W.* — Microchim. J., 1970, v. 15, p. 452.
256. *Rechnitz G. A.* — Science, 1969, v. 166, p. 532.
257. *Young M., Driscoll J. N., Mahony K.* — Anal. Chem., 1973, v. 45, p. 2283.
258. *Mascini M.* — Analyst (London), 1973, v. 98, p. 325.
259. *Hirata H., Higashiyama K.* — Talanta, 1972, v. 19, p. 391.
260. *Brand M. J., Militeilo J. J., Rechnitz G. A.* — Anal. Lett., 1969, v. 2, p. 523.
261. *Mascini M., Liberti A.* — Anal. chim. acta, 1973, v. 64, p. 63.
262. *Ružička J., Hansen E. H.* — Anal. chim. acta, 1973, v. 63, p. 115.
263. *Taga M., Mizuguchi M., Yoshida H., Hikime S.* — Bunseki Kagaku, 1974, v. 23, p. 1053; 1976, v. 25, p. 362.
264. *Baker C. T., Trachtenberg I.* — J. Electrochem. Soc., 1971, v. 118, p. 571; 1973, v. 120, p. 1169.
265. *Morf W. E., Kahr G., Simon W.* — Anal. Chem., 1974, v. 46, p. 1538.
266. *Buck R. P.* — Anal. Chem., 1974, v. 46, p. 28; J. Electroanal. Chem., 1977, v. 80, p. 245; v. 82, p. 345; v. 83, p. 379; *Buck R. P., Hackleman D. E.* — Anal. Chem., v. 49, p. 2315.
267. *Ružička J., Lamm C. G.* — Anal. chim. acta, 1971, v. 54, p. 1.
268. *Тураева М. С.* — Автореф. канд. дисс., Л., Агрофизический институт, 1978.
269. *Gebert G., Friedman S. M.* — J. Appl. Physiol., 1973, v. 34, p. 122; *Petersen A., Matsuyama G.* — Пат. 2050050 (ФРГ).
270. *Белюстин А. А., Писаревский А. М., Шульц М. М., Никольский Б. П.* — ДАН СССР, 1964, т. 154, с. 404.
271. *Писаревский А. М., Шульц М. М., Никольский Б. П., Белюстин А. А.* — ДАН СССР, 1969, т. 187, с. 364.

272. *Батлер Дж. Н.* — Ионные равиовесия. Л., Химия, 1973. 446 с.
273. *Никольский Б. П., Шульц М. М., Белюстин А. П.* Стеклянный электрод и химическое строение стекла. М., Знание, 1971. 28 с.
274. *Stow R. W., Baer R. F., Randall B. F.* — Arch. Phys. Med. Rehabil., 1957, v. 38, p. 646.
275. *Severinghaus J. W., Bradley A. T.* — J. Appl. Physiol., 1958, v. 13, p. 515.
276. *Hertz C. H., Siesjö.* — Acta physiol. Scand., 1959, v. 47, p. 115.
277. *Ross J. W., Riseman J. H., Krueger J. A.* — Pure Appl. Chem., 1973, v. 36, p. 473.
278. *Strickler A., Beebe C. H.* — Пат. 3649505 (США).
279. *Ružička J., Hansen E. H.* — Anal. chim. acta, 1974, v. 69, p. 129.
280. *Feigier J., Gregorowicz Z.* — Anal. chim. acta, 1977, v. 90, p. 263.
281. *Evans W. H., Patridge B. F.* — Analyst, 1974, v. 99, p. 367.
282. *Jilbert T. R., Clay A. M.* — Anal. Chem., 1973, v. 45, p. 1757.
283. *Slaan C. H., Moric G. P.* — Anal. chim. acta, 1974, v. 69, p. 243.
284. *Bailey P. Z., Riley M.* — Analyst, 1975, v. 100, p. 1188.
285. *Hausen E. H., Filho H. B., Ružička J.* — Anal. chim. acta, 1974, v. 71, p. 225.
286. *Clark L. C., Saches G.* — Ann. N. Y. Acad. Sci., 1968, v. 148, p. 133.
287. *Updike S. J., Hicks G. P.* — Nature, 1967, v. 214, № 5092, p. 986.
288. Pure a. Appl. Chem., 1976, v. 48, № 1, p. 127.
289. *Papariello G. J., Nukherji A. K., Skearer C. M.* — Anal. Chem., 1973, v. 45, № 4, p. 790; *Nilsson H., Akerlund A., Mosbach K.* — Biochem. Biophys. Acta, 1973, v. 320, № 2, p. 529.
290. *Guilbault G. G., Hrabankova E.* — Anal. chim. acta, 1970, v. 52, № 2, p. 287.
291. *Tran-Munh C., Broun G.* — Anal. Chem., 1975, v. 47, № 8, p. 1359.
292. *Llenado R. A., Rechnitz G. A.* — Anal. Chem., 1971, v. 43, № 11, p. 1457.
293. *Guilbault G. G., Nagy G., Kuan S. S.* — Anal. chim. acta, 1973, v. 67, № 1, p. 195.
294. *Guilbault G. G., Shu F. R.* — Anal. Chem., 1972, v. 44, № 13, p. 2161.
295. *Papastatopoulas D. S., Rechnitz G. A.* — Anal. chim. acta, 1975, v. 79, p. 17.
296. *Anfält T., Graneli A., Jagner D.* — Anal. Lett., 1973, v. 6, № 11, p. 969.
297. *Guilbault G. G., Tarp M.* — Anal. chim. acta, 1974, v. 73, № 2, p. 355; *Hsiung C. P., Kuan S. S., Guilbault G. G.* — Ibid., 1977, v. 90, p. 45; *Kiang Ch.-H., Kuan S. S., Guilbault G. G.* — Ibid., 1975, v. 80, p. 209.
298. *Березин И. В., Клесов А. Л.* — Успехи химии, 1976, т. 45, с. 180; *Орлиевская О. В., Морозова Э. Н., Пономарева Р. П., Самсонов Г. В.* — Колл. ж., 1976, т. 38, с. 1182.
299. *Williams D. L., Doing A. R., Korosi A.* — Anal. Chem., 1970, v. 42, p. 118.

300. *Nagy G., von Stop L. H., Guilbault G. G.* — Anal. chim. acta, 1973, v. 66, p. 743.
301. *Guilbault G. H.* — In: Comprehensive Analytical Chemistry. V. 8. N. Y., 1977, p. 1.
302. *Guilbault G. G., Smith R. K., Moutalvo G. G.* — Anal. Chem., 1969, v. 41, p. 600.
303. *Cuilbault G. G., Lubrano G. Z.* — Anal. chim. acta, 1973, v. 64, p. 439.
304. *Blaedel W. J., Kissel T. R., Boguslavski R. C.* — Anal. Chem., 1972, v. 44, № 12, p. 2030.
305. *Lubrano G. L., Guilbault G. G.* — Ibid., 1978, v. 97, p. 229.
306. *Rechnitz G. A., Kobos R. K., Riechel S. J.* — Ibid., 1977, v. 94, p. 357.
307. *Kawashima T., Rechnitz G. A.* — Ibid., 1976, v. 83, p. 9.
308. *Cserfalvo T., Guilbault G. G.* — Ibid., 1976, v. 84, p. 250.
309. *Rechnitz G. A.* — Chem. Eng. News, 1975, v. 53, № 4, p. 29.
310. *Montalvo J. G.* — Anal. Chem., 1969, v. 41, № 14, p. 2093.
311. *Talor P. J., Kmetec E., Johnson J. M.* — Ibid., 1977, v. 49, № 6, p. 789.
312. *Hjemdahl-Monsen G. E., Papastatopoulos D. S., Rechnitz G. A.* — Anal. chim. acta, 1977, v. 88, № 2, p. 253.
313. *Reichel T. L., Rechnitz G. A.* — Biochem. Biophys. Res. Commun., 1977, v. 74, p. 1377.
314. *Kobos R. K., Rechnitz G. A.* — Anal. Lett., 1977, v. 10, p. 751.
315. *Orgen L., Johansson H.* — Anal. chim. acta, 1978, v. 96, p. 1.
316. *Крюков П. А., Крюков А. А.* — Пат. СССР 51509 (1937); *Шульц М. М. и др.* — ЖПХ, 1979, т. 52, с. 2487.
317. *Cattrall R. W.* — Anal. chim. acta, 1977, v. 88, p. 188.
318. *Walker J. L.* — Anal. Chem., 1971, v. 43, p. 89A.
319. *Brown K. T., Flaming D. G.* — Science, 1974, v. 185, p. 693.
320. *Bates R., Robinson R. A.* — Pure a. Appl. Chem., 1974, v. 37, p. 575: ЖАХ, 1976, т. 31, с. 621.
321. *Бейтс Р.* Определение pH. Теория и практика. Изд. 2-е. Л., Химия, 1972. 398 с.; *Bates R. G., Guggeheim E. A.* — Pure Appl. Chem., 1960, v. 1, p. 163; *Bates R. G., Staples B. R., Robinson R. A.* — Anal. Chem., 1970, v. 42, p. 867.
322. *Робинсон Р., Стокс Р.* Растворы электролитов. М., ИЛ, 1963. 646 с.
323. *Robinson R. A., Duer W. C., Bates R. G.* — Anal. Chem., 1971, v. 43, p. 1862.
324. *Frumkin A. N.* — Z. phys. Chem., 1924, Bd. 109, S. 34.
325. *Рыбкин Ю. Ф., Шевченко Н. Ф.* — Электрохимия, 1964, т. 1, с. 46.
326. *Kielland J.* — J. Amer. Chem. Soc., 1937, v. 59, p. 1675.
327. *Markovic P. L., Osburn J. O.* — AIChE J., 1973, v. 19, p. 504.
328. *Fleet B., Ryan T. H., Brand M. J.* — Ibid., 1974, v. 46, p. 12.
329. *Mertens J., Van den Winkel P., Massart D. L.* — Anal. Chem., 1976, v. 48, p. 272.
330. *Morf W. E., Linder E., Simon W.* — Anal. Chem., 1975, v. 47, p. 1596.
331. *Light T. S., Schwarz J. L.* — Anal. Lett., 1968, v. 1, p. 825.
332. *Gran G.* — Acta Chem. Stand., 1950, v. 4, p. 559.

333. *Selig W.* — Mikrochim. acta, 1973, p. 87.
334. *Buffle J., Parthasarathy N., Monnier D.* — Anal. chim. acta, 1972, v. 59, p. 427.
335. *Ebel S., Kall S., Fresenius Z.* — Anal. Chem., 1972, Bd. 260, S. 345.
336. *Flut B., Ho A. I. W.* — Talanta, 1973, v. 20, p. 793.
337. *Matsushita H., Hironaka H.* — Nippon Kagaku Kishi, 1973, № 4, p. 1364.
338. *Nagy G., Feher Z. S., Toth K., Pungor E.* — Hung. Sci. Instrum., 1977, № 41, p. 27.
339. *Райскина М. Е., Онищенко Н. А., Шаргородский Б. М. и др.* Прижизненное исследование метаболизма сердца. М., Медицина, 1970. 310 с.
340. *Леванович В. В.* — Лабор. дело, 1975, № 5, с. 297.
341. *Сулко К., Алагова З. С., Матерова Е. А., Шумилова Г. И.* — ЖАХ, 1977, т. 32, с. 1596; *Матерова Е. А., Алагова З. С., Кустанович И. В., Шумилова Г. И.* — Вестник ЛГУ, 1978, № 10, с. 103.
342. *Mueller P., Rudin D. O.* — J. Theoret. Biol., 1963, v. 4, p. 268.
343. *Le Blanc O. H., Grubb Jr., Grubb W. T.* — Anal. Chem., 1976, v. 48, p. 1658.
344. *Никольский Б. П., Стефанова О. К., Матерова Е. А.* — ЖАХ, т. 48, с. 1915, 1978.
345. *Белинская Ф. А., Матерова Е. А., Милицина Э. А. и др.* — В кн.: Неорганические материалы. Л., ЛГУ, 1974, с. 67.
346. *Vanko M., Meolo J.* — Adv. Automated Analysis, Technicon Int. Congr., 1973, v. 1, 37; *Miyada D. S., Inami K., Matsuyama G.* — Clin. Chem., 1971, v. 17, p. 27.
347. *Хитров Ю. А., Воробьев Л. Н.* — Физиология растений, 1971, т. 18, с. 1169; *Williams H. R., Haydon G. F.* — Queensl. J. Agric. Anim. Sci., 1973, v. 30, p. 113; *Schneeweiss F., L'Orange R.* — Z. Naturforsch., 1971, Bd. 26, S. 624.
348. *Pellig A., Leby G.* — Clin. Chem., 1975, Bd. 21, S. 1572.
349. *Kunze D. L., Brown A. M.* — Nature New Biol., 1971, v. 229, p. 229; *Lux H. D.* — Extended Abstracts. 3rd ISE Symposium on Bioelectrochemistry, 1975, p. 624; *Lux H. H., Eckert R.* — Nature (London), 1974, v. 250, p. 574; *Walker J. L., Brown A. M.* — Science, 1970, v. 167, p. 1502; *Hinke J. A. M., Caille B. P., Gayton D. C.* — Ann. N. Y. Acad. Sci., 1973, v. 204, p. 274.
350. *Lux H. D., Neher E., Prince D. A.* — Pflügers Arch., 1972, v. 332, Suppl. R. 89; *Prince D. A., Lux H. D., Neher E.* — Brain Res., 1973, v. 50, p. 489; *Shibata M., Bureš J.* — Physiol. Bohemoslov, 1975, v. 24, p. 84.
351. *Mareš P., Križ N., Brožek G., Bureš J.* — Physiol. Bohemoslov., 1975, v. 23, p. 365.
352. *Korytova H.* — Ibid., 1976, v. 25, p. 265; Thesis Charles University. Prague, 1975.
353. *Khuri R. N.* — In: Berman H. J., Hebert N. C. (Eds.) Ion-selective Microelectrodes. New York, Plenum Press, 1974, p. 109.
354. *Mutani R., Futamachi K. J., Prince D. A.* — Brain Res., 1974, v. 75, p. 27; *Prelevic S., Burnham W. M., Gloor P.* — Ibid.,

1976, v. 105, p. *Hnik P., Kříž N., Vyskočil F. e. a.* — Pflügers Arch„ 1973, v. 338, p. 117.
355. *Махлина А. М., Максимов Г. Б.* — Лабор. дело, 1975, № 5, с. 295.
356. *Arnaud S. B., Goldsmith R. S., Stickler G. B. e.a.* — Pediatr. Res., 1973, v. 7, p. 485; *Fucks C., Dorn D., McIntosh C. e.a.* — Clin. chim. acta, 1976, v. 87, p. 99; *Laderson J. H., Browers G. N.* — Clin. Chem., 1973, v. 19, p. 565, 575; *Lindgände F.* — Clin. chim. acta, 1972, v. 40, p. 477; *Pittinger C., Chang P. M., Fanlkner W.* — South. Med. J., 1972, v. 64, p. 1211.
357. *Raman A.* — Clin. Biochem., 1972, v. 5, p. 208; *Rushton M. L., Sammous H. G., Gosling P., Robinson B. H. B.* — Ann. Clin. Biochem., 1973, v. 10, p. 63; *Schwartz H. D.* — Clin. Chem., 1976, v. 22, p. 461; *Simard S., Dorval M.* — Union Med. Can., 1973, v. 102, p. 551; *Subryan V. L., Popovtzer M. M., Parks S. D., Reeve E. B.* — Clin. Chem., 1972, v. 18, p. 1459; *David L., Anast C.* — J. Chim. Invest., 1974, v. 54, p. 287.
358. *Radde J. C., Parkinson D. K., Höffken B. e.a.* — Pediatr. Res., 1972, v. 6, p. 43.
359. *Gershanik J. J., Levkoff A. H., Duncan R.* — J. Pediatr., 1973, v. 82, p. 847.
360. *Muldowney F. P., Freaney R., Shillane E. A., Donohoe P., Jr.* — J. Med. Sci., 1973, p. 223; *Paloyan E., Paloyan D., Peckelman J. R.* — Surg. Clin. North Am., 1973, v. 53, p. 211.
361. *Kraska C., Binswanger U., Laruba K. e.a.* — Klin. Wochenschr., 1972, Bd. 50, S. 819; *Stols M. L., Nolph K. D., Maher J. F.* — J. Lab. Clin. Med., 1971, v. 78, p. 389.
362. *Fuchs C., Dorn D., McIntosh C. e.a.* — Clin. chim. acta, 1976, v. 67, p. 99; *Hansen S. O., Theodorsen L.* — Ibid., 1971, v. 31, p. 119; *Sachs C. E., Bourdeau A. M.* — J. Physiol. (Paris), Suppl., 1970, v. 62; p. 313; *Sachs C. E., Bourdeau A. M., Presle V.* — Rev. Eur. Etud. Clin. Biol., 1971, v. 16, p. 1; *Schwartz H. D., McConville B. C., Christopherson E. F.* — Clin. chim. acta, 1971, v. 31, p. 97.
363. *Puxbaum H., Simeonov V.* — Hung. Sci. Instrum., 1977, v. 41, p. 17.
364. *Elfers L. A., Decker C. E.* — Anal. Chem., 1968, v. 40, p. 1658.
365. *Warner T. B., Bressan D. J.* — Anal. chim. acta, 1973, v. 63, p. 165.
366. *Mascini M.* — Ibid., 1976, v. 85, p. 287.
367. *Scheide E. P., Hughes E. E., Taylor G. K.* — Gov. Rep. Ankounee Index (U. S.), 1975, v. 75, p. 63.
368. *Di Martini R.* — Anal. Chem., 1970, v. 42, p. 1102.
369. *Kneebone B. M., Freiser H.* — Ibid., 1973, v. 45, p. 449.
370. *Eagan M. L., Dubois L.* — Anal. chim. acta, 1974, v. 70, p. 157.
371. *Sloan C. H., Morie G. P.* — Ibid., 1976, v. 48, p. 918.
372. *Ehman D. L., Dewayne L.* — Anal. Chem., 1976, v. 48, p. 918.
373. *Young M., Driscoll J. N., Mahoney K.* — Ibid., 1973, v. 45, p. 2283.
374. *Trachtenberg A. F., Suffet I. J.* — J. APCA, 1974, v. 24, p. 836.
375. *Никольский Б. П., Евстропьев К. С.* — Труды Лен. отд. ВНИИ удобрений и агропочвоведения, 1930, вып 12.
376. *Woolson E., Axley E.* — Soil. Sci., 1970, v. 109, p. 279.

377. *Крюков П. А.* — Журн. опыт. агрономии, 1931, т. 24, с. 19.
378. *Горбунова Р. Г., Крюков П. А.* — ДАН ТаджССР, 1973, т. 16, с. 8.
379. *Dee L. A., Martens H. H., Merrill C. L.* — Anal. Chem., 1973, v. 45, p. 1477; *Nair P., Talibundeen A.* — J. Agroch. Sci., 1973, v. 81, p. 327.
380. *Ковда В. А., Матерова Е. А., Зыкина Г. К.* — ДАН СССР, 1977, т. 23, с. 198.
381. *Зыкина Г. К., Быстрицкая Т. А., Матерова Е. Л.* — В кн.: Почвенно-биологические исследования в Приазовье. Вып. 1. М., Наука, 1975, с. 102; *Зыкина Г. К., Быстрицкая Т. Л., Матерова Е. А., Снакин В. В.* — В кн.: Исследование почв и почвенных режимов в степных биогеоценозах Приазовья. Пущино, АН СССР, 1977, с. 114.
382. *Banin A., Shoked D.* — Agrochimica, 1971, v. 15, p. 238; *Nair P. K. R.* — J. Agrochem. Sci., 1973, v. 81, 327; *Крупский М. К., Раппопорт Л. А., Александрова А. М.* — Агрохимия, 1974, т. 1, № 3, с. 130, 137.
383. *Williams H. R., Flaydon G. F.* — Queensl. J. Agroc. Anim. Sci., 1973, v. 30, p. 113; *Хитров Ю. А., Воробьев Л. Н.* — Физиология растений, 1971, т. 18, с. 1168.
384. *Gehrke C. W.* — Anal. Chem., 1975, v. 47, p. 42.
385. *Sekerka I., Lechner J. F.* — Anal. Lett., 1974, v. 7, p. 463; *Cattrall R. W., Tribuzio S., Freiser H.* — Anal. Chem., 1974, v. 46, p. 2223.
386. *Doiron E. B., Chamberland E., Cammon K.* — Soil. Sci. Plant. Anal., 1973, v. 4, p. 205; *Крупский Н. К., Александрова А. М., Губарева Д. К.* — Агрохимия, 1975, № 3, с. 133.
387. *Jagner D., Gstergaard-Jensen G. P.* — Anal. chim. acta, 1975, v. 80, p. 9.
388. *Ružička J., Hansen E.* — Anal. chim. acta, 1977, v. 88, p. 1; *Скобец Е. М.* — Химия сельского хоз-ва, 1975, т. 13, с. 522.
389. *Mazder R., Agins I.* — Ann. Agron., 1972, v. 23, p. 673; *Milham P. J., Award A. S.* — Analyst, 1970, v. 95, p. 751; *Capon D.* — Water Treat. Exam., 1975, v. 24, p. 333.
390. *Jacin H.* — Tobbacco Sci., 1970, № 14, p. 28; *Barker A. V., Peck N. H., McDonald J. C.* — Argon. J., 1971, v. 63, p. 126; *Sweetsur A. W. M., Wilson A. G.* — Analyst (London), 1975, v. 100, p. 485.
391. *Larsen S., Widowson A. E.* — J. Soil. Sci., 1971, v. 22, p. 210.
392. Тезисы докладов II Всесоюзного симпозиума по методам определения микроэлементов в природных объектах. Самарканд, 1973, с. 81.
393. *McQuaker N. R.* — Anal. Chem., 1977, № 1, p. 53.
394. *Belack E.* — J. Am. Water Workes Assoc., 1972, v. 62, p. 611; *Boniface B., Boniface M., Erb F., Hanquez N.* — Analysis, 1975, v. 3, p. 263; *Chambon P., Chambon R.* — Trib. CEBEDEAU, 1974, v. 27, p. 432.
395. *Hukushima M., Hukushima H., Kuroda J.* — Bunseki Kagaku, 1972, v. 21, p. 522; *Jakobson G. J., Mellune D. C.* — J. Assoc. Anal. Chem., 1972, v. 55, p. 991; *Jakobson G. S., Heller L. I.* — Ibid., 1975, v. 58, p. 1129.
396. *Onken A. B., Hargrove R. S., Wendt C. W., Wilke O. C.* — Proc. Soil. Sci. Soc. Am., 1975, v. 39, p. 1223; *Selmer-*

Olsen A. R., Oien A. — Analyst (London), 1973, v. 98, p. 412; *Smart R. H. C., Thomas A. D., Drover D. P.* — Comm. Soil. Sci. Plant. Anal., 1974, v. 5, p. 1.
397. *Berthier P.* — Analysis, 1974, v. 2, p. 722; *Torrance K.* — Analyst (London), 1974, v. 99, p. 203; *Gurson C. T., Sertel H., Gurkan M., Pala S.* — Helv. paidiatr. acta, 1973, v. 28, p. 165; *Szabo L., Kenny M. A., Lee W.* — Clin. Chem., 1973, v. 19, p. 727; *Еленин С. Н., Михайлов Г. В.* — Водоснабжение и сан. техника, 1976, № 2, с. 27.
398. *Abadlla M. A., Lear B.* — Comm. Soil. Sci. Plant. Anal., 1975, v. 6, p. 489.
399. *Москвин Л. Н., Леонтьева Р. Г., Фокина Р. Г., Бредихина Э. П.* — ЖАХ, 1973, т. 28, с. 2384; *Herring J. R., Liss P. S.* — Deep Sea Res. Oceanogr. Abstr., 1974, v. 21, p. 777; *Сенявин М. М., Зейналова Е. А.* — ЖАХ, 1975, т. 30, с. 966.
400. *Allam A. I., Hollis J. P.* — Soil. Sci., 1972, v. 114, p. 456.
401. *Bauman E. W.* — Anal. Chem., 1974, v. 46, p. 1345; *Mor E., Scotta V., Marcenaro G., Alabeso G.* — Anal. chim. acta, 1975, v. 75, p. 159; *Weiss D.* — Chem. listy, 1974, v. 68, p. 528.
402. *Hansson J.* — Acta Chem. Scand., 1973, v. 27, p. 931.
403. *Савенко В. С.* — Океанология, 1977, т. 17, с. 1123.
404. *Хорн Р.* Морская химия. М., Мир, 1972. 392 с.; *Грекович А. Л., Морачевский Д. Е., Юринская Б. Е.* — В кн.: Ионный обмен и ионометрия. Вып. 2. Л., ЛГУ, 1979.
405. *Warner T. B.* — Phys. a. Chem. Sci. Res. Rept, 1975, № 1, p. 191; Mar. Technol. Soc. J., 1975, v. 6, p. 191.
406. *Thompson M. E.* — Science, 1966, v. 153, p. 866.
407. *Kester D. R., Pytkowicz R. M.* — Limnol. Oceanogr., 1969, v. 14, p. 686.
408. *Jagner D., Ostergoard J., Sencen S. P.* — Anal. chim. acta, 1975, v. 9, p. 16.
409. *Whitfield M.* — J. Electrochem. Soc., 1969, v. 116, p. 1042.
410. *Крюков П. А., Елкин А. Е., Старостина Л. И. и др.* — Изв. Сиб. отд. АН СССР. Сер. хим., 1977, № 7, вып. 3, с. 128; *Крюков П. А., Зарубина С. А., Ситникова Н. В.* pH фосфатного и боратного буферных растворов при температурах 0—25 °С и давлениях 1—1000 кг/см². — ВИНИТИ № 3665, Деп. 19 сент. 1977, с. 15.
411. *Власов Ю. Г.* — ЖПХ, 1979, т. 52, с. 4.
412. *Cammann K.* — Das Arbeiten mit ionenselektiven Elektroden. Berlin — Heidelberg — New York, Springer Verlag, 1977. 230 S.
413. Ion-selectiv electrodes in analytical chemistry, v. I/Ed. by *H. Freiser*. N. Y. Plenum Press, 1978, 439 p.
414. *Cattrall R. W., Drew D. M. Hamilton J. C.* — Anal. chem. acta, 1975, v. 76, 77, p. 269.
415. *Shatkay A.* — Anal. Chem., 1967, v. 39, p. 1056.
416. *Morf W. E., Ammann D., Simon W.* — Chimia, 1974, v. 28, p. 65.
417. *Davies J. E. W., Moody G. J., Price M. M., Thomas J. D.* — Lab. Practice, 1973, v. 22, p. 20.
418. *Manning D. L., Stokely J. R., Magouyrk D. W.* — Anal. Chem., 1974, v. 46, p. 116.

419. *Матерова Е. А., Грекович А. Л., Шекина Г. И.* — Электрохимия, 1974, т. 10, с. 342.
420. *Барт Т. Я., Матерова Е. А., Измайлова О. Г.* — В сб. «Электрохимия ионитов». Вып. 2, 1977. Изд. Куйбышевского Университета.
421. *Rohm T. J., Guilbault G. G.* — Anal. Chem., 1974, v. 46, p. 590.
422. *Ishibashi N., Jyo A., Matsumoto K.* — Chem. Lett., 1973, p. 1297.
423. *Матерова Е. А., Овчинникова С. А., Смекалова С. А.* — Электрохимия, 1978, т. 14, с. 71.
424. *James H., Garmack G., Freiser H.* — Anal. Chem., 1972, v. 44, p. 586.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение 3

Глава I. Общая теория мембранных потенциалов 8

Глава II. Электроды с жидкой и пленочной мембранами . . 18

II. 1. Общие положения 18

II. 2. Электродная селективность жидких мембран и методы определения коэффициентов электродной селективности 26
Равновесный фактор 26
Кинетический фактор 36
Методы определния коэффициентов электродной селективности 43

II. 3. Электроды на основе жидких катионитов 48
Кальций-селективный электрод 49
Электрод, селективный по отношению к сумме катионов кальция и магния 51
Цинк-, медь-, свинец-, кадмий-, сурьма- и таллий-селективные электроды 52

II. 4. Электроды на основе жидких аионитов 54
Галоген-селективные электроды 56
Нитрат-селективный электрод 59
Перхлорат-селективный электрод 61
Тетрафторборат-селективный электрод 62
Роданид (тиоцианат)-селективный электрод 63
Фосфат-селективный электрод 64
Карбонат- и бикарбонат-селективные электроды . . . 65
Электроды, селективные к ограническим ионам . . . 67

II. 5. Электроды на основе мембрано-активных комплексонов «нейтральных переносчиков» 70
Теоретические предпосылки 70
Калий-селективный электрод 79
Натрий-селективный электрод 82
Аммоний-селективный электрод 85
Литий-селективный электрод 85
Кальций-, барий- и стронций-селективные электроды 86

Глава III. Электроды с твердыми мембранами 89

III. 1. Общие положения 89
III. 2. Лантанфторидный электрод 93
III. 3. Сульфидсеребряные электроды 97
III. 4. Галогенсеребряные и некоторые другие электроды на основе солей серебра 100
III. 5. Электроды на основе сульфидов (халькогенидов) некоторых двузарядных ионов металлов 104
Медь-селективный электрод 105
Свинец-селективный электрод 107
Кадмий-селективный электрод 109
Железо-селективный халькогенидный электрод . . . 110
Полностью твердофазные электроды 111
III. 6. Стеклянные электроды 115

Глава IV. Газовые и ферментные электроды 119

IV. 1. Газовые электроды 119
Принцип действия 119
Конструкция 122
Методика работы 124
Применение 125
IV. 2. Ферментные электроды 126
Устройство 127
Кинетика ферментативных реакций 132
О принципах применения ферментных электродов . . 135
Классификация ферментных электродов по субстратам 138
О некоторых перспективах в развитии ферментных электродов 140

Глава V. Техника работы с ионоселективными электродами 142

V. 1. Конструкции электродов 142
V. 2. Калибровка электродов по стандартным растворам . 148
V. 3. Стандартизация ионометрических измерений и рекомендации IUPAC 157
V. 4. Время отклика и температурный коэффициент ионоселективных электродов 162

Глава VI. Области применения ионоселективных электродов 167

IV. 1. Прямая потенциометрия и потенциометрическое титрование 168
Прямая потенциометрия 168
Потенциометрическое титрование 172
VI. 2. Метод анализа в проточных системах 174
VI. 3. Ионоселективные электроды в медицине и биологии 175
Общие положения 175
Определение содержания ионов натрия 177
Определение содержания ионов калия 180
Определение содержания ионов хлора 183
Определение содержания ионов кальция 184
VI. 4. Анализ загрязнений окружающей среды 186
Определение содержания ионов фтора 186

Определение содержания циан-ионов 187
Определение содержания окислов азота и нитрат-ионов 187
Определение содержания аммиака и ионов аммония 188
Определение содержания сероводорода, летучих сульфидов и двуокиси серы 188
Определение содержания оксидантов 189
VI. 5. Анализ почв и вод 189
VI. 6. Исследование морской воды 195

Заключение 202

Приложения 208

Литература 220

Борис Петрович Никольский
Елена Алексеевна Матерова

ИОНОСЕЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ

Редактор *В. А. Станкевич*
Техн. редактор *Д. Д. Некрасова*
Художник *А. Я. Михайлов*
Корректор *Б. Н. Тамаркина*

ИБ № 879

Сдано в набор 13.12.79. Подп. в печать 04.06.80. М 27864. Формат бумаги 84×108¹/₃₂. Бумага тип. №. 2. Усл. печ. л 12,60. Уч.-изд. л. 12,22. Литературная гарнитура. Высокая печать. Тираж 4400 экз. Зак. 465. Цена 1 р. 80 к. Изд. № 1250.

Ордена „Знак Почета„ издательство „Химия„, Ленинградское отделение. 191186, Ленинград, Д-186, Невский пр., 28.

Ленинградская типография № 2 головное предприятие ордена Трудового Красного Знамени Ленинградского объединения «Техническая книга» им. Евгении Соколовой Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.
198052, Ленинград, Л-52, Измайловский пр., 29.