

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ  
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ  
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**

**Факультет електроніки**  
(повна назва факультету / інституту)

**Кафедра мікроелектроніки**  
(повна назва кафедри)

«До захисту допущено»  
Завідувач кафедри

\_\_\_\_\_ (підпис)

\_\_\_\_\_ (ініціали, прізвище)

“ ” \_\_\_\_\_ 20\_\_ р.

**Дипломна робота**

**на здобуття ступеня бакалавра**

з напрямку підготовки \_\_\_\_\_ 6.050801. «Мікро- та наноелектроніка»,  
(код і назва)

на тему: Датчик нітратів для навчально-цифрової лабораторії.

Виконав: студент IV курсу, групи ДП-51  
(шифр групи)

Чипегін Дмитро Віталійович  
(прізвище, ім'я, по батькові) \_\_\_\_\_ (підпис)

Керівник проф., Якименко Ю.І.  
(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали) \_\_\_\_\_ (підпис)

Консультант з технологічних питань проф., к.т.н., Орлов А. Т.  
(назва розділу) (науковий ступінь, вчене звання, прізвище, ініціали) \_\_\_\_\_ (підпис)

Консультант з нормоконтролю проф., к.т.н., Орлов А. Т.  
(назва розділу) (науковий ступінь, вчене звання, прізвище, ініціали) \_\_\_\_\_ (підпис)

Консультант з інформаційних питань ст. викл., к.т.н. Діденко Ю. В.  
(назва розділу) (науковий ступінь, вчене звання, прізвище, ініціали) \_\_\_\_\_ (підпис)

Рецензент \_\_\_\_\_  
(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали) \_\_\_\_\_ (підпис)

Засвідчую, що у цій дипломній роботі немає запозичень  
з праць інших авторів без відповідних посилань.

Студент \_\_\_\_\_  
(підпис)

Київ – 2019 року

## РЕФЕРАТ

Роботу викладено на 59 сторінках, вона містить 6 розділів, 22 ілюстрацій, 3 таблиці та 13 джерел в переліку посилань.

Об'єктом дослідження став нітрат-селективний електрод.

Предмет роботи –пристрій - індикатор нітратів для навчально-цифрової лабораторії призначений для оцінки кількісного вмісту нітратів.

Метою даної роботи є визначення фізичних та хімічних властивостей іоно-селективного електрода.

Другий інформаційно-аналітичний розділ роботи дозволив розглянути вже існуючі розробки, оцінити їх методи виявлення нітратів, та обрати найбільш підходящий метод для нашої роботи.

У третьому розділі викладено методики дослідження та коротко надано інформацію про досліджувані зразки.

У четвертому розділі йде викладення результатів, та опис властивостей досліджуваних зразків.

## **ABSTRACT**

The work is presented on 59 pages, contains 6 sections, 22 illustrations, 3 tables and 13 sources in the list of references.

The object of the study was nitrate-selective electrode.

The subject of work –the device - indicator of nitrates for educational and digital laboratory is intended for an assessment of the quantitative content of nitrates.

The aim of this work is to determine the physical and chemical properties of the ion-selective electrode.

The second information and analytical section of the work allowed us to consider existing developments, to evaluate their methods of nitrate detection, and to choose the most appropriate method for our work.

The third section describes the research methods and briefly provides information about the samples.

In the fourth section is a statement of the results and description of the properties of the samples.

## ЗМІСТ

РЕФЕРАТ.....	2
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ,....	5
СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ.....	5
ВСТУП.....	6
<b>2. ОГЛЯД ТЕХНІЧНИХ РІШЕНЬ.....</b>	<b>7</b>
2.1 Аналіз існуючих розробок і їх характеристика.....	7
2.2 Класифікація іон-селективних електродів .....	12
2.2.1 Електроди з рідкою і плівковою мембраною .....	14
2.2.2 Електроди з твердою мембраною .....	18
2.2.3 Газові електроди .....	25
2.3 Основні характеристики іон-селективних електродів.....	29
<b>3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА .....</b>	<b>39</b>
<b>4. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ.....</b>	<b>50</b>
4.1 Вивчення потенціометричного відгуку мембран.....	50
4.2 Час відгуку .....	51
4.3 Визначення області рН-функціонування мембран.....	53
4.4 Селективність мембран .....	55
<b>ВИСНОВКИ .....</b>	<b>57</b>
<b>СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ .....</b>	<b>59</b>

## **ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ,**

### **СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ**

ТФБNa – тетрафенілборат натрію

ТОABr – тетраоктиламмоній бромід

ICE – іон-селективний електрод

ISE – іон-селективний електрод

IUPAC – Міжнародний союз фундаментальної та прикладної хімії

## ВСТУП

Іонометрія є сучасним постійно розвивається напрямком потенціометричного методу аналізу. Основне завдання методу полягає в розробці, вивченні та застосуванні різноманітних іоноселективних електродів (ІСЕ), оборотних і селективних до різних катіонів і аніоном. Іоноселективні електроди дають пряму інформацію про активність іонів в розчині аналізованого об'єкта і функціонують за механізмом переносу іонів, а досить високу селективність електрода забезпечує проникність мембрани для одного або обмеженого числа іонів за рахунок введення електродноактивного з'єднання. Внаслідок різних розмірів і форм аніонів завдання створення селективних потенціометричних сенсорів для їх визначення вельми актуальна. Вдалим її рішенням може стати використання в якості активних компонентів мембрани металокомплексних з'єднань, таких як металопорфірини, порфіразини, фталоціаніни та інші.

Фталоціаніни-тетрапіррольні макрогетероциклічні сполуки, аналоги порфіринів. Вони утворюють внутрициклические комплекси з більшістю металів періодичної системи елементів. Введенням заступників на периферію макроцикла, а також модифікацією самого макроцикла можна широко варіювати фізико-хімічні властивості фталоціанінів і їх аналогів. Використання фталоціанату заліза (III) в якості електродноактивного компонента мембран ІСЕ-нова і перспективна завдання.

Метою даної роботи є створення і вивчення електрохімічних характеристик іоноселективного електрода з пластифікованою мембраною на основі фталоціанату заліза (III) з ліпофільними іоногенними добавками різної природи - тетраоктиламмонія броміду (ТОАВr) і тетрафенілборату натрію (ТФБNa).

## 2. ОГЛЯД ТЕХНІЧНИХ РІШЕНЬ

### 2.1 Аналіз існуючих розробок і їх характеристика

Проектований пристрій-індикатор нітратів створений для оцінки кількісного вмісту нітратів в овочах і фруктах.

Нітрати – це солі азотної кислоти, які рослини витягують з ґрунту. Вони утворюються при взаємодії нітратної кислоти з відповідними металами, або їхніми оксидами чи гідроксидами. У воді нітрати добре розчиняються.

Природні солі мають кристалічну острівну будову. Виникають виключно при екзогенних процесах, часто внаслідок гниття органічних решток. Можливе також утворення азотистих сполук з азоту повітря під час грозових розрядів. Застосовують як добрива, компоненти вибухових речовин та при фарбуванні. Нітрати амонію, лужних та лужноземельних металів називають селітрами.

При сильному нагріванні нітрати розкладаються, не плавлячись. Виняток становлять лише нітрат натрію і нітрат калію, які спочатку плавляться, а потім уже розкладаються. При цьому продукти розкладу нітратів залежать від активності металу, що входить до складу солі.

Нітрати характеризуються досить широким спектром токсичної дії. Токсична дія нітратів полягає у тому, що в травному тракті вони частково відновлюються до нітритів (більш токсичних), а останні при надходженні в кров можуть викликати метгемоглобінемію, а також пригнічення активності ферментних систем, що беруть участь у процесах тканинного дихання. Крім того, встановлено, що з нітритів у присутності амінів можуть утворюватись N-нітрозаміни, які виявляють канцерогенну активність. При вживанні високих доз нітратів з питною водою, чи продуктами харчування через 4—6 годин проявляються характерні симптоми нітратного отруєння: нудота, задуха, посиніння шкірних покривів і слизових оболонок, діарея. Це часто

супроводжується загальною слабкістю, головокружінням, запамороченням, болями у потиличній частині, тахікардією. Перша допомога при отруєнні нітратами — ретельне промивання шлунку, активоване вугілля, сольові проносні, свіже повітря, у складних випадках потрібна негайна госпіталізація.

Самі по собі нітрати нешкідливі. Але в нашому організмі вони перетворюються на отруйні нітрити, які блокують дихання клітин. Більше 60% нітратів ми отримуємо з овочів, близько 20% - з питної води, 10% - з м'яса, решту - з фруктів, молока та молочних продуктів. Ранні зелень і овочі містять найбільше нітратів через те, що при їх вирощуванні перевищується норма внесення азотних добрив. Окрім цього, парникові овочі містять більше нітратів, ніж вирощені у відкритому ґрунті. Їх вміст їх 1 кг капусти становить 400 мг, буряка-600 мг, інших овочів-200 мг, фруктів-50 мг, фруктових соків-100 мг.

Індикатор нітратів - прилад, що дозволяє визначити відсутність або наявність і кількість нітратів, що містяться в продуктах харчування .

Існує кілька способів визначення нітратів. Лабораторний метод - для визначення нітратів цим способом необхідно виконати безліч операцій і чекати результату кілька годин, внаслідок чого цей метод вважається найдовшим, але при цьому і найточнішим.

Для визначення вмісту нітратів за допомогою тест-смужок необхідно лише капнути краплю води або прикласти шматочок фрукта або овоча і за кілька секунд можна дізнатися результат, смужка змінює колір залежно від кількості нітратів, але так як для кожного тестування необхідна нова тест смужка, а вона, як правило коштує не мало, це метод вважається найбільш дорогим і витратним серед усіх методів.

Наступний спосіб визначення нітратів - метод електропровідності. Вимірювальний пристрій аналізує електропровідність між двома електродами, а результат з'являється на дисплеї за лічені секунди. Через те



що пристрій може визначати нітрати не один раз, і робить це за кілька секунд, цей спосіб є найбільш актуальним та зручним на сьогоднішній день.

У ході аналізу існуючих розробок були виявлені наступні пристрої: індикатор нітратів фірми «СОЕКС» в якому використовуються дорогі іоноселективні електроди, іонометр АІ-125 з нітрат-селективним електродом ЕЛІС-121NO<sub>3</sub> і аналоговий індикатор нітратів Vitatest VD-2007.

У таблиці 1 представлені порівняльні характеристики індикаторів нітратів.

Таблиця 1

Порівняльні характеристики індикаторів нітратів

Характеристика	Індикатор нітратів «СОЭКС»	Іонометр «АІ-125»	Vitatest VD-2007
Діапазон вимірювання вмісту нітратів, мг/кг	від 20 до 5 000	від 8 до 65500 мг/кг	від 0 до 8000 мг/кг
Час вимірювання	до 20	до 10	до 20
Похибка вимірювання, не більше	15%	0,5%	25%
Середня ціна	3000 грн.	12 960 грн.	2 500 грн.

Спроекований пристрій - індикатор нітратів для навчально-цифрової лабораторії призначений для оцінки кількісного вмісту нітратів в овочах і фруктах.

В якості доступного ринкового прикладу спроектованого індикатора нітратів був обраний індикатор нітратів «СОЕКС». Хоч час вимірювання нітратів в продуктах індикатором нітратів "СОЕКС" проводиться довше, а точність вимірювання і діапазон вимірювань нижче, ніж у індикатора нітратів AI-125. Вартість і розмір індикатора нітратів "СОЕКС" менше ніж у лабораторних зразків.



Фото індикатора нітратів «СОЕКС».

Особливості нітрат-тестера «СОЕКС»:

1. Вбудована таблиця гранично допустимої концентрації нітратів дозволяє отримувати рекомендації по вживанню;
2. Яскравий кольоровий oled-дисплей;
3. Колірна індикація рівня нітратів в продукті;
4. Час вимірювання всього 5 секунд;
5. Вбудований акумулятор;

## 6. Автоматичне вимкнення.

Принцип роботи нітрат-тестера СОЕКС базується на вимірюванні електропровідності середовища плодів і овочів. Відомо, що на електропровідність середовища впливають всі солі які знаходяться в ній. Тобто метод визначає загальну кількість солей, а не вибірково – тільки концентрацію нітратів. Тобто за цим показником не можна зробити висновок про концентрацію саме нітрат-іонів. У сучасному варіанті інструкції виробник нітрат-тестеру СОЕКС визнає, що отримана в ході вимірювань нітрат-тестер надлишкова електропровідність може бути обумовлена не нітрат-іонами.

Хоча окремі методи дослідження поки не стандартизовані, це не означає, що вони недостовірні. Ферментативний метод застосовується у форматі міждержавних стандартів ГОСТ з 1998 року, він має статус міжнародних стандартів. Настільки широке визнання цього методу базується на його специфічності. Головна причина недостовірності показань протестованих нітратомірів - неспецифічний принцип, що лежить в основі вимірювань. Прилади вимірюють електропровідність продукту, на яку мають прямий вплив не тільки нітрати, а й будь-які солі, що містяться в овочах і фруктах. Наприклад, сульфати, хлориди, нітрити, фосфати та інші. Виробники стверджують, що вони врахували цей момент і ввели поправочний коефіцієнт. Але неможливо передбачити, скільки солей буде у фруктах і овочах, тому що вміст солей залежить від умов вирощування (грунтів, технології, добрив та ін.), кліматичних умов (опадів), післяврожайної обробки фруктів і овочів в сховищах і т. д. Через це показання нітрат-тестерів будуть вводити споживачів в оману. Виробникам можна порекомендувати змінити найменування своїх приладів, назвавши їх, наприклад, "Солемір" або "Вимірювач електропровідності".

## 2.2 Класифікація іон-селективних електродів

Залежно від застосовуваного електродно-активного з'єднання і особливостей конструкції іон-селективні електроди можна розділити на електроди з твердою і рідинною мембраною.

Тверді мембрани виготовлені з монокристалічних або полікристалічних (порошкоподібного) речовин, малорозчинних у воді і володіючих іонною провідністю. У цих мембранах утворюється сіль іонів, що здатна переміщатися по дефектам кристалічної ґратки під дією електричного поля.

Проміжне положення між твердими і рідкими мембранами займають скляні мембрани. Іонообмінні процеси протікають в тонкому геле-подібному шарі скла, утвореному на зовнішній і внутрішній поверхнях скла після витримання (кондиціонування) у відповідному водному розчині.

Рідкі мембрани являють собою розчин електродно-активного компонента (АК) в органічному розчиннику, що не змішується з водою, утримуваному пористою перегородкою. На відміну від твердих мембран, де активні центри закріплені в просторі силами хімічного зв'язку, в рідких мембранах органофільні АК рухливі в мембранній фазі.

Близькими до рідких є пластифіковані мембрани, отримані в результаті введення АК в інертну, наприклад, полівінілхлоридну, матрицю. Її еластичність і механічна міцність спричиняє присутність пластифікаторів – ефірів фталевої, фосфорної, себацінової та інших кислот. Використання пластифікованої мембрани дозволяє повністю відмовитися від внутрішнього рідинного електрода порівняння. В цьому випадку платиновий, срібний або мідний дріт покривається плівкою полівінілхлориду (ПВХ), що містить АК-мембрани і пластифікатор. Рідку активну фазу можна зафіксувати і на графітовій поверхні. Отримані таким чином ІСЕ, в конструкції яких відсутня рідинна система електрода порівняння, називаються твердо-контактними. Важливу роль у формуванні потенціалу таких електродів відіграє матеріал

струмовідводу. Перевагою подібних датчиків є мініатюрність і, отже, можливість аналізу малих об'ємів рідин (близько 0,1 мл).[1]

### **2.2.1 Електроди з рідкою і плівковою мембраною**

Рідкі мембрани - це розчини які зроблені на основі органічних розчинників з допомогою іон-обмінників (рідкі катіоніти і аніоніти), або нейтральних переносників або хелатах, відокремлених від водних розчинів пористими перегородками (полімерними, скляними або ін). Пори нейтральної перегородки заповнюють органічним або водним розчином, що забезпечує електролітичний контакт фаз. Така мембрана зазвичай залишається довгий час досить стабільною.

В залежності від типу речовини з електродною активністю розрізняють аніонні, катіонні і нейтральні рідкі мембрани. Особливо високою селективністю володіють нейтральні рідкі мембрани, і серед них особливе місце займають мембрани на основі валіноміцину [2].

#### **2.2.1.1 Електроди на основі рідких катіонів**

Електродно-активними речовинами, що визначають катіонну функцію мембранних рідинних електродів, є органічні досить високомолекулярні кислоти і їх солі з, сульфо -, фосфорно -, і тіофосфорними групами. Досить докладно вивчені електроди на основі дінонілнафталінсульфо кислоти, монодіоктоїлфенілфосфорної, дідецілфосфорної, ді (2-етілгексил)фосфорної.

Системи з дінонілнафталінсульфо кислотою чутливі до багатьох катіонів ( $\text{Ca}^{2+}$   $\text{Ni}^{2+}$   $\text{Cr}^{2+}$   $\text{La}^{3+}$   $\text{Th}^{4+}$ ), але залежність Нернста потенціалу від концентрації може бути отримана тільки для високочарядних катіонів (три і вище) [72(121)].

Слід зазначити низьку катіонну селективність електродів, мембрана яких містить органічні сульфо кислоти. Набагато більшу селективність проявляють рідкі мембрани з катіонною обмінністю, отримані на основі солей фосфорних і тіофосфорних органічних кислот в органічних розчинниках. Коли який-небудь катіон зв'язаний з активними групами іоніту

в мембрані не тільки електростатичними силами, але і координаційними, водневими або іншими, можна чекати високої селективності рідинного електрода по відношенню до даного іону. Наприклад, успішно застосовують для катіон селективних рідких мембран дітіазони-речовини, які здатні давати хелати з металевими катіонами в розчинах в чотирьох хлористому вуглецю, в бензолі, хлороформі та інших розчинниках. Рідинні електроди на основі дитизонатів проявляють нернстівську залежність потенціалів і високу селективність по відношенню до іонів  $\text{Cu}^{2+} + \text{Pb}^{2+} + \text{Zn}^{2+} + \text{Hg}^{2+} + \text{Ag}^{+}$  [2]

Деякі приклади іон-селективних електродів на основі катіонів:

Кальцій-селективний електрод - це найбільш широко досліджені  $\text{Ca}^{2+}$ -електроди на основі кальцієвих солей диефірів фосфорної кислоти. В якості розчинників використовують діоктил-фенілфосфонат. Цей електрод функціонує в концентраційному інтервалі  $10^{-1}$ - $10^{-5}$  М  $\text{Ca}^{2+}$ , при  $\text{pH}=6-11$ .  $\text{Ca}^{2+}$  - електрод діє в присутності ПАР, аніонів гумінової кислоти, саліцилату, фталату, фенолу, сечовини. Область застосування  $\text{Ca}^{2+}$ -електродів - визначення коефіцієнтів активності іонів  $\text{Ca}^{2+}$ ; визначення жорсткості води; визначення розчинності  $\text{CaSO}_4$  і  $\text{CaCO}_3$ ; дослідження асоціації  $\text{CaSO}_4$  і  $\text{MgSO}_4$  в морській воді.

Для електрода, селективного по відношенню до суми катіонів кальцію і магнію, в якості рідинних іоно-обмінників застосовують фосфорорганічні кислоти, а в якості розчинника - дециловий спирт. Ці електроди здатні виявляти нернстівську залежність потенціалу від сумарної концентрації іонів  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Mg}^{2+}$  в інтервалі  $10^{-1}$ - $10^{-4}$  М. Даний електрод використовують для визначення жорсткості води.

Рідкі іоніти з активними групами, що містять сірку, мають володіти високою селективністю відносно іонів важких металів, які утворюють важкорозчинні сульфіди.

### 2.2.1.2 Електроди на основі рідких аніонів

Якщо використовувати активні групи з позитивним зарядом, то можна отримати селективні електроди з аніонною функцією. На відміну від електродів з катіонною селективністю, майже всі аніоно-селективні електроди отримані на основі солей амінів і четвертинних амонієвих підстав, які є типовими рідкими аніоно-обмінниками. Ці електроди можуть бути використані для наступних аніонів:  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ . Можливість виготовлення електродів визначається тим, в якій мірі екстрагуються амінокислоти органічною фазою. Для погано екстрагованих полярних амінокислот гліцину та аланіну не вдалося виготовити електрод.

Існує кілька різновидів електродів з рідким аніоном.

Перхлорат-селективний електрод – це електрод який функціонує як оборотний по відношенню до  $\text{ClO}_4^-$  - іону в інтервалі концентрацій  $10^{-1}$ - $10^{-4}$  при  $\text{pH}=4$ - $11$ . Концентрацію  $\text{ClO}_4^-$ -іонів не можна виявити в присутності наступних іонів:  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{IO}_4^-$ ,  $\text{ReO}_4^-$ ,  $\text{SCN}^-$ .

Фосфат-селективний електрод застосовують для визначення активності  $\text{HPO}_4^{2-}$  - в розведених розчинах в інтервалі  $\text{pH}=7,0$ - $7,5$ .

Тетрафторборат-селективний електрод - це електроди, що містять фенантролінову хелатну групу. Їх можна використовувати для визначення  $\text{BF}_4^-$  - в розчинах. В області концентрацій  $10^{-3}$ - $10^{-1}$  М потенціал електрода відповідає на зміну концентрації  $\text{BF}_4^-$ . Електроди з мембранами, що містять о-фенантролінову групу, застосовують для потенціометричного визначення бору, попередньо переведеного в тетрафторборат.

Нітрат-селективний електрод

Для іонометричного визначення нітрат-іона як сильно гідрофобного аніону мембрана повинна містити сильно гідрофобний катіон. У першому нітратному електроді в якості такого катіону використовувався метал-фенантроліновий комплексний катіон V (мембранний розчинник нітро-п-цимол). Цей електрод можна застосовувати для визначення нітрат-іонів в



інтервалі рН 4-7. В інших нітратних електродах іоно-обмінниками служать солі тетраалкіламмонія, наприклад нітрат амоній-органічного іона XIII. Найкращим є електрод з поновлюваною поверхнею мембрани, в якому рідкий іоно-обмінник складається з нітрату кристалічного фіолетового VII, розчиненого в нітробензолі. Нітратні електроди чутливі так само до нітриту, вплив якого можна усунути за допомогою сульфамінової кислоти.

Нітратні електроди призначені, перш за все, для контролю об'єктів навколишнього середовища. Визначенню кількості нітратів в рослинах заважає наявність великої кількості хлоридів. Їх можна видалити пропустивши аналізований розчин через іонообмінну смолу Dowex 50-X8. При аналізі рослинних об'єктів іоно-метричний метод заснований на нітруванні 3,4-диметилфенолу після вилучення нітратів з проб методом відновної дистиляції. При визначенні ж нітрат-іонів в ґрунтах потенціометрія з використанням іон-селективних електродів поступається спектрофотометричному методу. Нітратні електроди можна застосовувати для визначення оксидів азоту після перекладу в нітрати при окисненні (наприклад, під дією пероксиду водню).

### 2.2.2 Електроди з твердою мембраною

Мембрани даного виду електродів являють собою моно - або полікристали важкорозчинних у воді солей. У цих мембранах зазвичай один з двох складових сіль іонів здатний під дією електричного поля переміщатися по дефектам кристалічній решітці. Прикладами можуть служити мембрани з солей галогенідів срібла, які мають іонну провідність, здійснювану іонами срібла. Поведінка цих мембран, в найпростіших випадках, ідентична поведінці відповідних електродів другого роду (хлорсрібного і каломельного). Тонка пластинка з монокристалу, наприклад, хлориду срібла, може бути мембраною електрода, зворотньою по відношенню до іону  $\text{Cl}^-$ , який закріплений в кристалічній решітці. Водночас такий електрод володіє і катіонною  $\text{Ag}^+$  - функцією за рахунок сталості твору розчинності  $\text{P}r\text{AgCl}$ .

Кристалічні мембрани відрізняються дуже високою селективністю, що перевищує селективність рідинних електродів (з іонообмінними речовинами) на кілька порядків. Це пов'язано з тим, що селективність у твердих кристалічних мембранних електродів досягається за рахунок вакансійного механізму переносу заряду, при якому вакансії заповнюються тільки певним рухомим іоном ( $\text{Ag}^+$ ), так як форма, розмір, розподіл заряду вакансії відповідають лише певному рухомого йону. До електродів з твердою мембраною відносяться: лантанфторидний електрод, сульфідсрібні електроди, галогенсрібні електроди, електроди на основі сульфідів (халькогенідів) деяких двузарядних іонів металів, скляні електроди.

*Фактори, що впливають на роботу твердих мембранних електродів.*

Для досягнення теоретичних функцій в електродах з твердими мембранами необхідно, щоб всі тверді сполуки, що входять у фазу мембрани, перебували в рівновазі з аналізованим розчином. Цього не станеться, якщо іони, присутні в аналізованому розчині, реагують з окремими компонентами мембрани. Найбільш типовою реакцією,

характерною для мембран, що містять галогеніди срібла, є утворення менш розчинної срібної солі. Для електрода з мембраною з суміші сульфідів срібла і міді виявлений більш складний характер впливу, пов'язаний з утворенням нової твердої фази. Якщо електрод опинився в розчині, іони якого призводять до утворення нової твердої фази, то повернути електрод у попередній стан можна витримавши його в розчині з високою концентрацією відповідних іонів.

#### *Лантанфторидний електрод*

Найбільш досконалим і високоселективним електродом для визначення F-іонів є монокристалічний лантанфторидний електрод. У цього електрода F--функція зберігається до концентрації іонів F-  $\sim 10^{-5}$  -  $10^{-7}$  M, тобто значно меншою, ніж розрахована з літературних даних про розчинність фториду лантану. Це властиво і іншим електродам на основі моно - і полікристалів. Потенціал LaF<sub>3</sub>-електрода підпорядковується рівнянню Нернста в інтервалі концентрацій  $10^{-10}$ - $10^{-6}$  M.. Селективність LaF<sub>3</sub>-електрода в присутності багатьох інших аніонів може бути охарактеризована можливістю визначення активності іонів F - при більш ніж 1000-кратних надлишках галоген-іонів, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> - та інших аніонів. Істотно заважають визначенню aF - тільки катіони, що діють у комплексі з фторидами (Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Ce<sup>4+</sup>, Li<sup>+</sup>, Th<sup>4+</sup>) і аніони OH<sup>-</sup>. Як і в будь-якого електрода, поверхня лантанфторидного електрода може змінюватися в результаті реакцій з речовиною досліджуваного розчину. Наприклад, у розчинах, що містять карбоксильні кислоти поверхня електрода і, відповідно, потенціал змінюються, за рахунок утворення змішаних солей фториду і аніона карбоксильних кислот (поверхню можна повернути до первісного стану, після витримання електрода в буферному і чистому розчинах фториду натрію). Потенціал в концентрованих розчинах встановлюється менш ніж за 0,5 с, а при низьких концентраціях - до 3 хв. Стабільність потенціалу F--електрода достатня для тривалої роботи без періодичних

калібрувань (зміна потенціалу приблизно  $\pm 2$  мВ в тиждень). Застосовують лантанфторидний електрод для визначення добутоків розчинності, визначення іонів F<sup>-</sup> - в різних рідких середовищах і твердих речовинах, для аналізу біологічних матеріалів, стічних вод, мінеральних добрив, фармацевтичних засобів.

#### *Сульфід-срібні електроди*

Сульфід-срібні електроди - цей вид електродів є універсальним, з одного боку Ag<sub>2</sub>S є основою одного з перших гомогенних кристалічних електродів з високою вибірковістю по відношенню до йонів Ag<sup>+</sup> і S<sup>2-</sup>, а з іншого боку - Ag<sub>2</sub>S виявився чудовою інертною матрицею для кристалічних галогенідів срібла і багатьох сульфідів дво-зарядних металів. Ag<sub>2</sub>S-електрод в розчинах AgNO<sub>3</sub> володіє повною Ag<sup>+</sup> - функцією в інтервалі концентрацій 10<sup>-10</sup>-10<sup>-7</sup> м Ag<sup>+</sup>. Нижня концентраційна межа обумовлена нестабільністю розчинів при концентрації нижче 10<sup>-7</sup> М Ag<sup>+</sup>. Однак, можна визначити дуже низькі концентрації вільних іонів Ag<sup>+</sup> в присутності комплексо-утворювачів, які створюють буферність розчину щодо вимірюваного іона. S<sup>2-</sup>-функція експериментально виконується в інтервалі від 10<sup>-2</sup> до 10<sup>-7</sup> М в сильно-лужних сульфідних розчинах. На потенціал розглянутого електрода впливають Hg<sub>2</sub><sup>+</sup> і CN<sup>-</sup>-іони. Вплив іонів CN<sup>-</sup> - обумовлено реакцією:



У звичайній конструкції іон-селективного електрода з твердою мембраною внутрішня поверхня мембрани контактує зі стандартним розчином електроліту, в який занурений допоміжний електрод. Це спричиняє зворотний перехід від іонної провідності в електроліті до електронної провідності в металевому провіднику. Однак зручніше створювати внутрішній контакт за допомогою твердих речовин (графіт, метали) - такі електроди називаються твердо-фазними.

### *Галоген-срібні і деякі інші електроди на основі срібла*

Галоген-срібні і деякі інші електроди на основі срібла - для визначення концентрації галоген-іонів використовують електроди на основі солей срібла (гомогенні електроди з твердими мембранами або монокристаллами, принципово не відрізняються від так званих гетерогенних, мембрани яких містять такі ж важкорозчинні солі, впроваджені в пластичну матрицю). В даних електрода використовують суміші твердих електролітів  $AgX$  ( $X-Cl, Br, I$ ) з  $Ag_2S$ . При виготовленні  $AgX - Ag_2S$ -електродів  $AgX$  у вигляді тонкого порошку диспергують в  $Ag_2S$ . Останній через значно меншу розчинність (ніж у галогенід срібла) виконує роль хімічно інертної матриці.  $Ag_2S$  відноситься до напівпровідників нестехіометричного складу, у яких електричні характеристики залежать від умов отримання зразка і його чистоти. Ці особливості  $Ag_2S$  позначаються на електропровідності мембран. Провідність в  $AgX$  -мембранах здійснюється іонами  $Ag^+$  по дірочному механізму Френкеля. Мембранна фаза має постійний склад, і дифузійний потенціал всередині мембрани дорівнює нулю. Потенціал галоген срібних електродів підпорядковується рівнянню Нернста. Існує 3 типи  $AgX$  - електродів:

**перший** – основну частину становить суміш  $AgX$  і  $Ag_2S$ , такий склад усуває недоліки  $AgBr$  - та  $AgCl$ -електродів і дозволяє отримати  $AgI$ -електрод, тому що мембрани з чистого йодиду срібла не стійкі і легко розтріскуються (це викликано тим, що твердий йодид срібла в залежності від температури і тиску може знаходитися в різних модифікаціях);

**другий** - основу мембрани становить суміш монокристалів  $Cl$  і  $AgBr$ . Для  $AgI$ -електродів застосовують суміш полікристалічних  $AgI$  і  $Ag_2S$ ;

**третій** - основу мембрани складають опади галогенідів срібла, впроваджені в силіконовий каучук.

Якість мембран залежить від природи і кількості осаду, що введений в мембрану, і від способу утворення мембранної поверхні. З  $AgCl$ -електродом

можна визначати іони Cl<sup>-</sup> - в інтервалі концентрацій 10<sup>-5</sup> - 10<sup>-6</sup> М Для AgI-електродів нернстівська залежність потенціалу спостерігається до 10<sup>-6</sup> М I<sup>-</sup>. Потенціометричне визначення з галоген-срібним електродом ускладнюється присутністю в досліджуваному розчині сульфідів, тіосульфату і ціанату або відновників. Крім галоген-срібних електродів використовують і іон-селективні CN<sup>-</sup> - і SCN<sup>-</sup> - електроди. AgCl-електрод використовують для визначення Cl<sup>-</sup> - іонів в молоці, мінеральних фосфатах, фармацевтичному виробництві, при аналізі гідроокису калію, рівноважних сумішей.

#### *Електроди на основі сульфідів деяких двозарядних металів*

Електроди на основі сульфідів (халькогенідів) деяких двозарядних іонів металів-мембрани для цього виду електродів отримують з сумішею сульфідів срібла і сульфідів (халькогенідів) відповідного металу. Найбільше значення для практики мають: мідний, свинцевий і кадмієвий електроди.

Мідь-селективний електрод – це електрод з твердою мембраною зворотною до іонів Cu<sup>2+</sup>, вперше отриманий Россом. Електрод створений на основі сульфідів міді і срібла. Іони Cl<sup>-</sup> (і Br<sup>-</sup>) впливають на потенціал електрода через реакцію, яка може протікати на поверхні мембрани:



Оборотний до іонів Cu<sup>2+</sup> електрод може бути виготовлений також з нижчого оксиду міді Cu<sub>2</sub>S. Тверді Cu<sup>2+</sup> - електроди застосовуються для вивчення систем, що містять окислювачі і відновники. Крім кристалічного, на основі Ag<sub>2</sub>S-CuS отримані два інших електроди: один з мембраною з CuS, впровадженого в мідний порошок, а інший з мембраною Cu<sub>2</sub>S - впровадженого в силіконовий каучук. Мідь-селективний електрод працює в інтервалі концентрацій - від насичених до 10<sup>-8</sup> М. Інтервал рН в якому можуть функціонувати електроди лежить в області 2-8 і залежить від концентрації Cu<sup>2+</sup> іонів.

Свинець-селективний електрод - полікристалічна мембрана свинцевого електрода отримана з суміші PbS і Ag<sub>2</sub>S шляхом пресування.

Концентраційний інтервал характерний для даного електрода -  $10^{-10}$ - $10^{-7}$  М. Високий вміст іонів  $\text{Cd}^{2+}$  і  $\text{Fe}^{3+}$  призводить до порушення  $\text{Pb}^{2+}$ -функції електрода. Халькогенідні електроди мало придатні в прямих вимірах, але їх використовують при потенціометричному титруванні свинцю. Іонами, що впливають на потенціал свинцевого сульфідного (халькогенідних) електрода гомогенного і гетерогенного типу, є  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{S}_2^{2-}$ ,  $\text{I}^-$ .  $\text{Pb}^{2+}$ -електрод використовують для визначення  $\text{SO}_4^{2-}$  - іонів. Крім потенціометричного титрування сульфатів  $\text{Pb}^{2+}$ -електрод можна застосовувати для визначення іонів  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$ .  $\text{Pb}^{2+}$ -електрод використовують при визначенні кількості свинцю в морській воді, так само як і в газах та крові.

Кадмій-селективний електрод - електрод з твердою мембраною, селективний по відношенню до іонів  $\text{Cd}^{2+}$ , його отримують пресуванням суміші  $\text{CdS}$  і  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Діапазон визначення іонів  $\text{Cd}^{2+}$  -  $10^{-10}$ - $10^{-5}$  М  $\text{Cd}^{2+}$ . Кадмієвий електрод має обмежену область рН, в якій він працює як строго оборотний до іонів  $\text{Cd}^{2+}$ . У лужних розчинах обмеження функції електрода пов'язане з утворенням гідроокису кадмію.  $\text{Cd}^{2+}$  - електроди використовують при потенціометричному титруванні і для визначення сульфідів в рідинах паперового виробництва.

#### *Скляний електрод*

Скляні електроди – це найбільш поширені електроди. За допомогою даного виду електродів визначають рН розчинів. Існують скляні електроди, які дозволяють визначити концентрацію іонів  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ . В основі теорії скляного електрода лежить уявлення про те, що скло - це іоно-обмінник, який може вступати в іонообмінну взаємодію з розчином. Скло при цьому розглядається як твердий електроліт. Скло, що складається з оксидів натрію, кальцію, кремнію, має різко виражену специфічну спорідненість з йонами  $\text{H}^+$ . Внаслідок цього, при зіткненні з водними розчинами у поверхневому шарі скла утворюється шар, в якому іони  $\text{Na}^+$  майже повністю заміщаються

на іони  $H^+$ . Тому мембранний електрод, виготовлений з такого скла, володіє  $H^+$ -функцією. Введення до складу скла оксидів барію, цезію, лантану і заміна натрію на літій значно розширює діапазон  $H^+$ -функції скляного електрода. Введення ж оксидів алюмінію і бору значно знижують  $H^+$ -функції скляного електрода. Таким шляхом вдалося створити іон-селективні скляні електроди для іонів  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Li^+$ ,  $Ag^+$ . Тривалість функціонування скляного електрода визначається низкою факторів - склад скла, товщина рН-чутливого поверхневого шару мембрани, температура і склад розчину, в якому електрод використовується. Руйнування скла водними розчинами відбувається в результаті сорбції води склом та її глибокого проникнення в товщу. Корозійній дії лужних розчинів, що утворюються при екстракції лужних компонентів скла, піддається і горлове скло. Кремне-киснева сітка піддається впливу з обох боків мембрани. Зрештою виникають тріщини, що призводять до порушення функції електрода. Для захисту електрода від руйнування необхідно зберігати його у воді, тому що у воді відбувається вилугування пов'язаних іонними силами основних компонентів скла та заміна їх іонами водню, в результаті чого на поверхні скла утворюється шар гідролізованого кремнезему, що оберігає скло від подальшого руйнування.



### 2.2.3 Газові електроди

Газовий електрод включає іон-селективний електрод і порівняльний електрод, що контактують з невеликим об'ємом допоміжного розчину, який відділений від досліджуваного розчину газовим прошарком або гідрофобною газопроникною мембраною. Існує два види газових електродів. Перший-іон-селективний і порівняльний електрод занурені в невеликий обсяг розчину певного складу, відокремленого від досліджуваного розчину гідрофобною газопроникною мембраною. Для цього виду електродів використовують два види мембран - гомогенні, що представляють собою плівку полімеру в якій розчиняється дифузійний газ, і гетерогенні, мікропористі, в яких газ дифундує фактично через повітря, що заповнює пори. В якості мембран використовують силіконовий каучук, тефлон, поліпропілен. Мікропористі мембрани володіють кращими дифузійними характеристиками в порівнянні з гомогенними. Другий тип - в ньому газопроникна мембрана замінена газовим прошарком. У цьому електроді для утримання електроліту на поверхні індикаторного електрода і створення стандартної за товщиною плівки в електроліт вводять ПАР або весь розчин поглинається шаром гелю. В електроді з гідрофобною мембраною не потрібно оновлювати шар електроліту на мембрані індикаторного електрода після кожного вимірювання; електрод можна використовувати в умовах протоки; на свідчення електрода практично не впливають механічні перешкоди (наприклад, струс); полімерна плівка захищає електрод від впливу повітря. В електроді з газовим зазором можна змінювати товщину шару електроліту, змінюючи тиск голівки електрода на полімерну мембрану; шар електроліту на індикаторному електроді дуже тонкий, це значно скорочує час відгуку електрода; дифузія газу в повітряному прошарку відбувається набагато швидше, ніж в мембрані з полімеру; через відсутність прямого контакту електрода зі зразком значно зростає термін життя електрода. Одним з

найбільш поширених електродів, є електрод з чутливим елементом на аміак. Ця електродна система включає катіон-селективний електрод і гідрофобну мембрану, проникну для аміаку, але не проникну для таких іонів, як  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ . Мембрана відокремлює досліджуваний лужний розчин від внутрішнього розчину 0,1 м  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , в який занурений скляний рН-електрод і хлорсрібний електрод порівняння. Дифузія аміаку через мембрану викликає зміну рН розчину, що знаходиться між мембраною і скляним електродом, який реєструє цю зміну рН. Електроди для визначення кисню і вуглекислого газу використовують переважно в медицині.

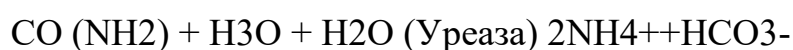
#### *Ензимні електроди*

Ензимні електроди подібні мембранним електродним системам, чутливим до газів. Істотна відмінність полягає в іммобілізації ензимів на індикаторній поверхні електрода. Успішність застосування ензимного електроду залежить від іммобілізації ензиму в шарі гелю. Існує кілька способів іммобілізації ензимів: ензим може бути закріплений у гідрофільній мембрані, або поперечно пов'язані молекули ензиму самі утворюють мембрану; ензим може бути хімічно зв'язаний з поверхнею мембрани; можлива так само кополімеризація з іншими ензимами або протеїнами; утворення мікро-капсул в рідкій вуглеводневій мембрані за допомогою ПАР. [4] При іммобілізації ензимів необхідно стежити, щоб не відбувалося процесів, які можуть призвести до денатурації ферментів, для цього необхідно вимірювати активність іммобілізованих ензимів, перш ніж використовувати їх будь-які індикаторні системи. Вибір індикаторного пристрою в ензимному електроді залежить від того, які речовини утворюються в результаті ферментативної реакції (у будь-якому випадку застосовують так само один із твердих або рідких іон-селективних електродів).

Найбільш поширеними серед ензимних електродів є - електрод для визначення глюкози і для оцінки концентрації сечовини. Існують так само електроди для визначення концентрації сечової кислоти, амінокислот.

Ферментний електрод для визначення глюкози - існує кілька методів для визначення глюкози, серед яких для вимірювання концентрації глюкози в біологічних рідинах найчастіше застосовуються спектрофотометричний та електрохімічний. Більшість електрохімічних методів засновані на вимірюванні швидкості реакції ферментативно-каталізованої системи. Один з методів ґрунтувався на тому, що за зміною концентрації глюкози стежили за зменшенням концентрації кисню, вимірюваного кисневим електродом. Для оцінки вмісту D-глюкози застосовують інший електрохімічний метод-вольтамперометрію на постійному струмі. Один електрод являє собою систему, що є каталізатором, в якій ензим (глюкозооксидаза) іммобілізований в матриці з поліакриламідного гелю на платиновій сітці, інший електрод - платина. При пропущенні постійного струму через цей елемент глюкоза окислюється (при  $pH=const$ ), і вимірюється потенціал системи.

Ферментний електрод для оцінки концентрації сечовини - ферментний електрод для визначення сечовини в розчинах або біологічних рідинах може бути сконструйований на основі  $NH_4^+$ -селективного скляного електрода., зовнішня поверхня мембрани якого обробляється відповідним чином для утримання ферменту. Один з типів ензимного електрода сконструйований із застосуванням шару акриламідного гелю, в якому фіксувалася уреаза, на поверхні скляної мембрани. Коли такий електрод поміщали в розчин, що містить сечовину, субстрат дифундував в гелевий шар іммобілізованого ензиму і піддавався гідролізу відповідно до рівняння:



Утворений  $NH_4^+$  реєструвався  $NH_4^+$  - селективним скляним електродом. Уреазний електрод (містить фермент - уреазу) володіє хорошою стабільністю, але на його роботу впливають іони  $Na^+$ ,  $K^+$ . Заміна зовнішньої

целофанової мембрани сприяла б зменшенню впливу цих іонів, але тоді б виникала проблема з дифузією субстрату. Для видалення небажаного впливу іонів натрію і калію, в досліджуваний розчин додавали невелику кількість смоли (1-2 г на 50 мл розчину), і після перемішування суміші вимірювали потенціал електрода. Інші спроби елімінувати зайвий вплив іонів на функцію ензимного електрода полягали у використанні в якості основи для них газових електродів (NH<sub>3</sub>-чутливого електрода з повітряним проміжком). За допомогою газового NH<sub>3</sub>-чутливого електрода Роджерс і Пул визначали аміак, що виходить при гідролізі сечовини в присутності уреазі. Подібний електрод застосовували при вимірюванні кількості сечовини в стічних водах, а також у водних розчинах і сироватці крові автоматизованим методом в потоці.

### 2.3 Основні характеристики іон-селективних електродів

До основних параметрів іон-селективних електродів відноситься:

- 1) Інтервал лінійності електродної функції
- 2) Інтервал лінійності
- 3) Межа виявлення
- 4) Коефіцієнт селективності
- 5) Час відгуку
- 6) Область рН-функціонування

Електродна функція - це залежність потенціалу електрода від активності потенціал-визначаючого іона або рН.

Електродна функція описується модифікацією Рівняння Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{ZF} \cdot \ln a$$

$E$ -постійна, що включає кілька незмінних величин, в тому числі величину, характерну для даного електрода;

$R$  - газова постійна;

$T$  - температура;

$F$  - число Фарадея;

$Z$  - заряд потенціал-визначаючого іона.

Якщо підставити значення постійних величин і перейти від натурального логарифма до десяткового, то отримаємо лінійне рівняння електродної функції:

$$E = E^0 \pm S \lg a$$

$E$ -вимірювана величина;

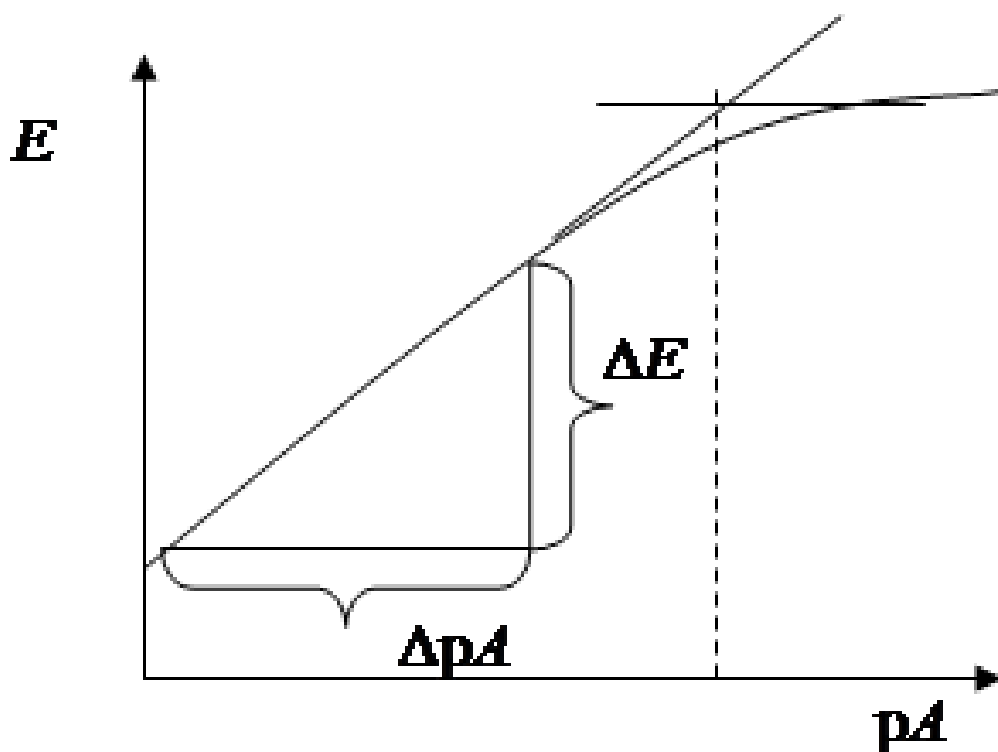
$S$  - коефіцієнт нахилу електродної функції, крутизна електродної функції.

$S$ ).

Це тангенс кута нахилу цієї прямої:

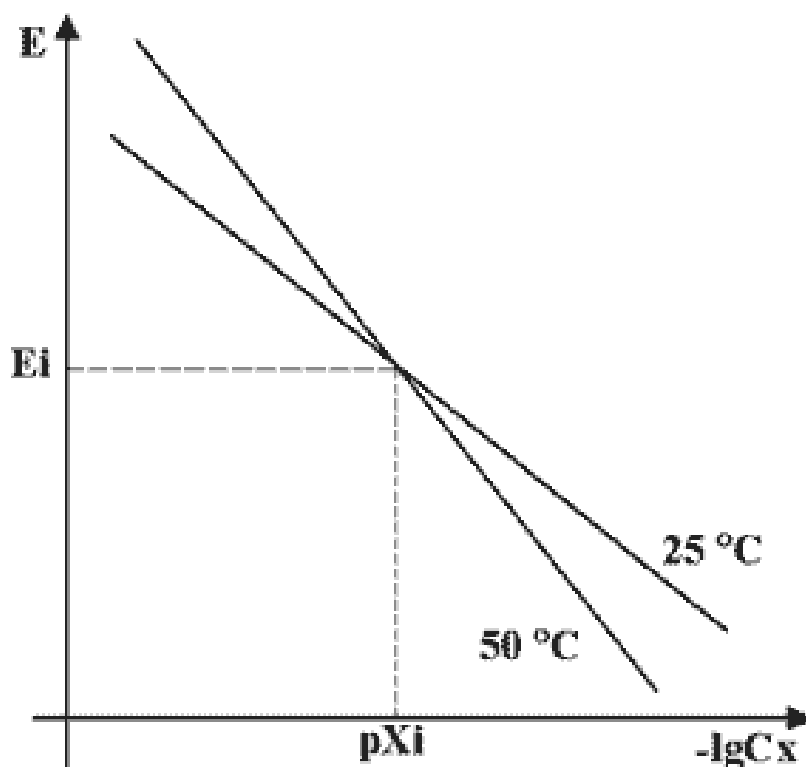
$$\mathit{tg}L = S$$

Точка перетину електродних функцій (при різних  $T$ ) називається ізо-  
потенціальною  
точкою.



Графік що ілюструє спосіб знаходження межі виявлення

Також крутизна електродної функції залежить від температур



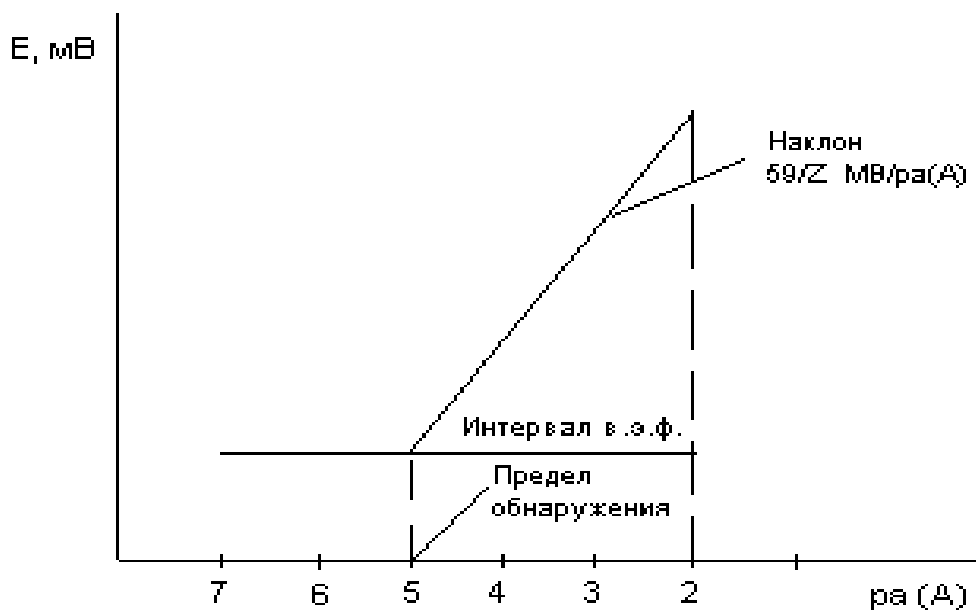
Графік залежності температури від нахилу електродної функції

### Інтервал лінійності

Основними характеристиками іон-селективного електрода є: інтервал виконання електродної функції, селективність і час відгуку.

Інтервал виконання електродної функції щодо визначуваного іона  $A^+$  характеризується протяжністю лінійної ділянки залежності потенціалу електрода від логарифма концентрації (активності) іона  $A$ .

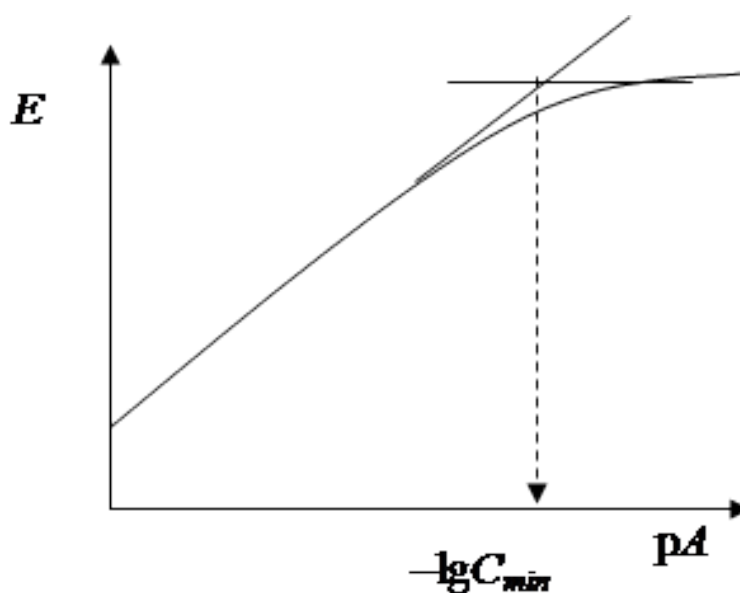
Якщо залежність має кутовий коефіцієнт при  $25^\circ\text{C}$ , близьке до  $\frac{59.16 \text{ мВ}}{z_A \text{ ра}(A)}$ , то електрод виконує нернстовську функцію в даному інтервалі. Для кращих електродів порушення нернстовської функції спостерігається тільки при  $C_A < 10^{-7}$  моль/л. Точка згину на графіку  $E = f(A)$  характеризує межу виявлення  $A^+$  з допомогою даного електрода.



### Межа виявлення

Межа визначення потенціал визначаючого іона ( $C_{min,p}$ ) — це мінімальна концентрація іона, яка визначається із заданою достовірністю за допомогою даного ІСЕ. Для визначення  $C_{min,p}$  найчастіше екстраполюють лінійні ділянки залежності  $E - pA$ . Отримана точка перетину відповідає на осі абсцис величині-  $\lg C_{min,p}$

Межа виявлення більшості іон-селективних електродів варіюється від  $10^{-6}$  до 1 моль/літр





Селективність потенціометричного сенсора характеризується коефіцієнтом селективності.

Коефіцієнт селективності визначається відносною ефективністю взаємодії основного і стороннього іонів з компонентами мембрани (чим менше концентрація «вільного» іона, тим вище ефективність взаємодії) і ліпофільністю цих іонів, що характеризується параметрами  $k_i$  та  $k_j$ . Дане рівняння, є досить корисним, оскільки воно сильно спрощує знаходження функціональної залежності коефіцієнта селективності електрода від параметрів міжфазової і рівноваги у внутрішніх мембранах в порівнянні зі звичайним підходом, що розглядає іонообмінну рівновагу на межі розділу мембрана—розчин (за аналогією з виведенням рівняння Нікольського). Більш того, величина  $k_{ij}^{pot}$ , точно відображає фізичний сенс величини  $K_{ij}^{pot}$  експериментально визначається відповідно до рекомендацій IUPAC.

Особливо слід підкреслити, що необхідною умовою коректного визначення коефіцієнтів селективності є наявність нернстовського відгуку іон-селективного електрода в розчинах не тільки основного, але і стороннього іонів (про це прямо говориться в рекомендаціях IUPAC, хоча на практиці ця умова далеко не завжди реалізується). Виконання цієї умови передбачає, що при  $a_i = 0$ , а  $j \neq 0$  електрод стає оборотним до іону  $j$ . Це можливо в тому випадку, коли всі обмінні центри у зовнішньому шарі мембрани зайняті даними іоном.

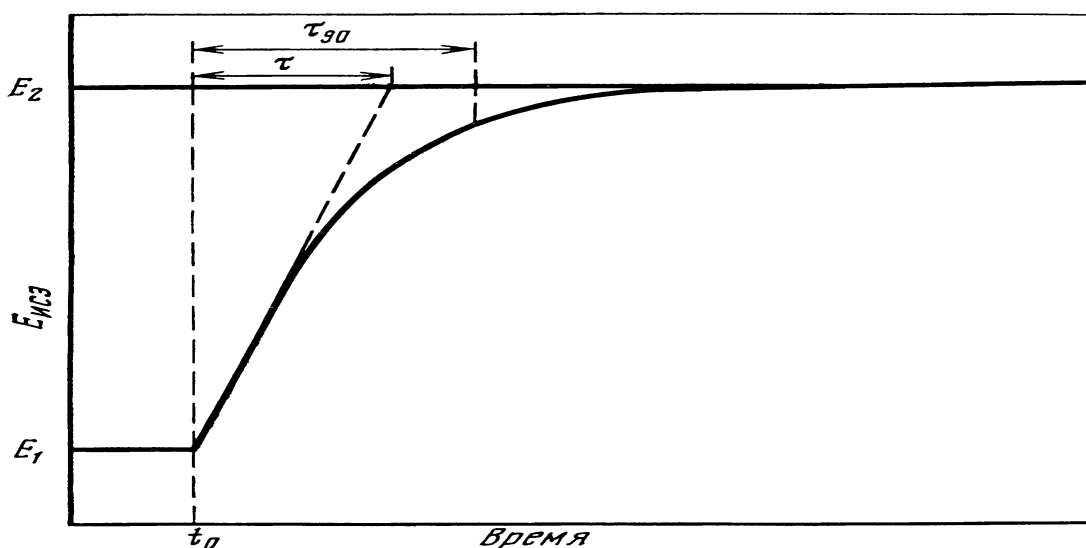
### **Час відгуку**

Час відгуку – це час досягнення стаціонарного потенціалу. Зазвичай для відносно концентрованих розчинів ( $10^{-4}$ - $10^{-2}$  М) час відгуку не перевищує 10-15 с, але для розбавлених розчинів ( $10^{-5}$  М) може досягати декількох хвилин. Час відгуку залежить від типу електрода.

Якщо ІСЕ перенести з розчину з активністю визначуваного іона  $a_1$  в розчин з активністю того ж іона  $a_2$ , то потенціал ІСЕ змінюється від початкового значення  $E_1$  до значення  $E_2$ , відповідного активності  $a_2$ , не

миттєво, а поступово, як це показано на рис. 1 фактичний час відгуку ІСЕ  $\tau_{90}$  визначається Комісією з номенклатури аналітичної хімії IUPAC як час, протягом якого  $E_{ICE}$  (ІСЕ) змінюється від величини  $E_1$  до величини  $E_1 + 0,9(E_2 - E_1)$ , тобто досягає 90% величини загальної зміни (від  $E_1$  до  $E_2$ ).

Найпростіший спосіб визначення часу відгуку макро-електродів полягає у вимірі часу, що протікає з моменту перенесення ІСЕ з розчину, в якому він зберігається, в досліджуваний розчин. Цей спосіб може використовуватися тільки в тих випадках, коли час відгуку становить не менше кількох десятків секунд. Для менших часів відгуку застосуємо метод безперервного потоку або інжекційний метод.



Час відгуку  $\tau_{90}$  і час релаксації  $\tau$  іон-селективного електрода

На час відгуку впливають такі фактори:

- 1) постійна часу вимірювального пристрою;
- 2) дифузія визначуваного іона через нерухомий шар;
- 3) швидкість реакції перенесення заряду через кордон розділу мембрани-розчин, що приводить до заряджання подвійного електричного шару на цьому кордоні;
- 4) швидкість обмінної реакції між визначеним іоном в мембрані і заважаючим іоном в досліджуваному розчині;

5) швидкість встановлення дифузійного внутрішньомембранного потенціалу;

6) дифузія визначається іона в мембрану;

7) розчинення електродноактивного компонента мембрани в досліджуваному розчині

Вплив першого з перерахованих факторів, який має особливо велике значення при використанні мікроелектродів, може бути усунуто відповідною модифікацією вимірювального пристрою (головним чином шляхом використання коаксіальних мікроелектродів;

Фактори 4 і 5 не мають значення, якщо при даній концентрації в розчині заважаючі іони не впливають на потенціал ІСЕ.

Швидкість перенесення іона з аналізованого розчину в мембрану (фактор 6) істотно впливає на час відгуку мембранних ІСЕ на основі нейтральних переносників (в разі, якщо в мембранному розчині відсутній Гідрофобний аніон).

### **Область рН-функціонування**

Основним фактором визначальної області рН-функціонування іоноселективного електрода є тип використовуваної мембрани, він може сильно варіюватися. Так для мідь-селективних електродів, які є електродами з твердою мембраною, інтервал РН становить 2-8 і залежить від концентрації  $\text{Cu}^{2+}$  іонів.

Область РН функціонування кальцій-селективного електрода, який є електродом на основі рідких катіонітів, становить 6-11 і залежить від коефіцієнтів активності іонів  $\text{Ca}^{2+}$ .

Як приклад для електродів на основі рідких аніонітів можна уявити: перхлорат-селективний електрод - електрод функціонує як оборотний по відношенню до  $\text{ClO}_4^-$  іону в інтервалі концентрацій  $10^{-1}$ - $10^{-4}$  при  $\text{pH}=4-11$ , Фосфат-селективний електрод - застосовують для визначення активності  $\text{HPO}_4^{2-}$  - в розбавлених розчинах в інтервалі  $\text{pH}=7,0-7,5$ .

## Підсумок по огляду технічних рішень

Нітрат-селективний електрод складається з електронного корпусу з рідким розчином яким він заповнений зсередини, що знаходяться в контакті з гелевою органофільною мембраною, яка містить нітрат-селективний фільтр. Коли мембрана знаходиться в контакті з розчином, що містить вільні нітрат-іони, на ній утворюється електродний потенціал. Цей електродний потенціал вимірюється відносно постійного потенціалу електрода порівняними за допомогою підсилювача ISE і інтерфейсу Science Workshop. Рівень нітрат-іонів залежно від виміряного потенціалу описується рівнянням Нернста:

$$E = E_0 + S \log x,$$

Де :

$E$  = виміряний електродний потенціал,

$E_0$  = потенціал електрода порівняння (константа),

$S$  = крутизна електродної функції (55 мВ на декаду),

$x$  = рівень нітрат-іонів в розчині.

Активність  $X$  являє собою ефективну концентрацію іонів в розчині. Загальна концентрація нітрат-іонів  $C_t$  являє собою суму концентрацій вільних нітрат-іонів  $C_f$  і комплексних або пов'язаних перхлорат-іонів  $C_b$ . Електрод реагує тільки на вільні іони, концентрація яких дорівнює:

$$C_f = C_t = C_b$$

Так як нітрат-іони утворюють дуже мало стійких комплексних сполук, концентрацію вільних іонів можна прирівняти до загальної іонної концентрації. Активність співвідноситься з концентрацією вільних іонів  $C_f$  через коефіцієнт активності  $\gamma$  наступним чином:

$$X = \gamma C_f$$

Коефіцієнти активності змінюються в залежності від загальної іонної сили  $I$ , яка визначається як:

$$I = 1/2 \sum C_i Z_i^2,$$

де :

$C_x$  = концентрація іона X,

$Z_x$  = заряд іона,

$\Sigma$  = сума за всіма типами присутніх в розчині іонів.

Якщо іонна сила має постійне, високе значення по відношенню до концентрації селективного іона, коефіцієнт активності  $\gamma$  є константою, і активність X прямо пропорційна концентрації. Щоб встановити постійне і високе значення фонові іонної сили, в проби і еталонні розчини додається регулятор іонної сили (ISA). Рекомендований розчин ISA для нітрат-іонів –  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Інші розчини можна використовувати в якості регуляторів іонної сили, якщо присутні іони не заважають реакції електрода на нітрат-іони. Особливо важко проводити вимірювання в сильно кислих ( $\text{pH} = 0-2$ ) і сильно основних ( $\text{pH} = 12-14$ ) розчинах. Висока рухливість іонів водню і гідроксиду в пробах не дозволяє нейтралізувати ефект дифузного потенціалу ні при яких значеннях концентрації розчину сольового містка. Необхідно або проводити калібрування електродів в діапазоні pH, аналогічному діапазону проб, або використовувати метод відомих добавок для вимірювання концентрації іонів.

Вказівки до вимірювання:

- Для точного вимірювання всі проби і еталонні розчини повинні бути однієї температури. Різниця температури в  $1\text{ }^\circ\text{C}$  призведе до помилки приблизно в 2%.
- Через те що чутлива мембрана має властивість до водопоглинання, вона може здаватися каламутною. Це не впливає на продуктивність.
- Для точного вимірювання необхідно постійне, але не різке перемішування. Магнітні мішалки можуть виробляти значну кількість тепла, яке здатне змінити температуру розчину. Щоб нейтралізувати цей ефект, помістіть шматок ізоляційного матеріалу, наприклад лист стирофома, між мішалкою і мензуркою.

- Між вимірами завжди обполісуйте електрод дистильованою водою і промокайте насухо. Використовуйте чисті серветки, щоб запобігти забрудненню.

- Для проб з високим значенням іонної сили підготуйте еталонні розчини зі складом, аналогічним складу проби.

- Завжди перевіряйте, щоб після занурення в еталонний розчин або пробу на мембрані не утворювалися бульбашки повітря.

- Причиною повільного відгуку електрода можуть бути іони, що створюють перешкоди при роботі електрода. Щоб відновити належну продуктивність, опустіть електрод у дистильовану воду на 5 хвилин, щоб очистити мембрану, потім опустіть його в розбавлений еталонний розчин на 5 хвилин.

Вимоги до проб:

- Всі рішення повинні бути водними і не повинні містити органічних речовин, які можуть розчиняти мембрану або екстрагувати рідкий іонний фільтр.\* Температура еталонних розчинів і проб повинна бути однаковою і нижче 40 °С. різниця температур в 1 °С призведе до помилки в 2%.

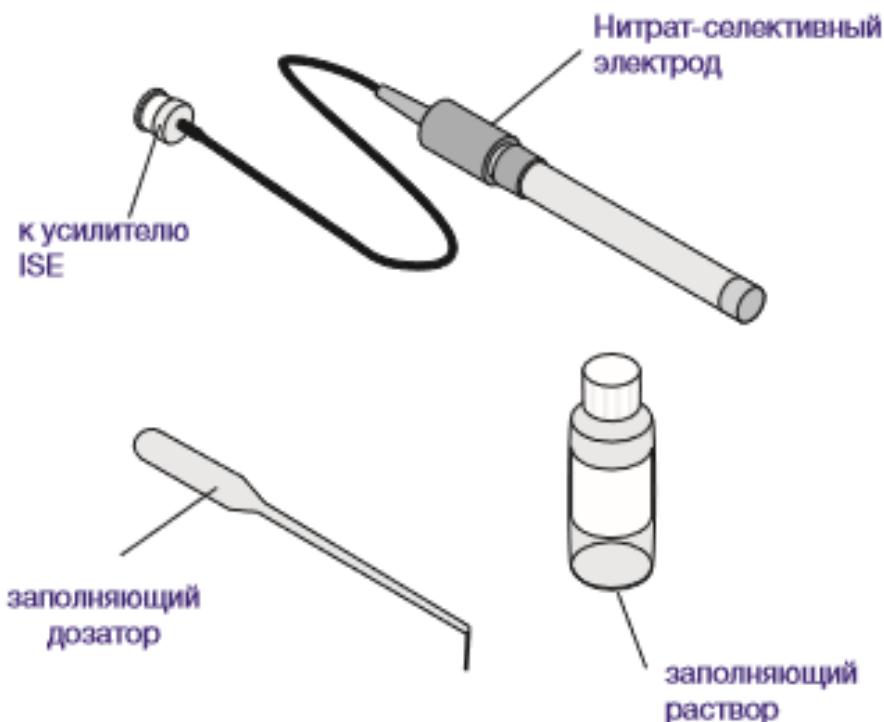
- Іони, що створюють перешкоди, повинні бути відсутніми. Якщо вони присутні, використовуйте процедури з розділу «Іони, що створюють перешкоди», щоб усунути їх.

- рН-діапазон для нітрат-селективного електрода становить 2,5–11. Якщо рН-рівень проб не потрапляє в цей діапазон, нейтралізуйте їх за допомогою кислоти або лугу до рН-значення, що потрапляє в діапазон.

### 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

#### Необхідне обладнання для вимірювань:

- Нітрат-селективний електрод
- Заповнюючий розчин нітрат-селективного електрода
- Дозатор для заливки розчину



#### Додаткове обладнання для проведення вимірювань:

- Підсилювач ISE (іон-селективного електрода)
- Science Workshop 2.2.5 або пізнішої версії (Комп'ютерний інтерфейс Science Workshop)
- Напівлогарифмічний папір з 4 циклами для побудови калібрувальних кривих.
- Пластина для магнітного перемішування
- лабораторний посуд із пластику (не зі скла) для проведення всіх вимірювань низьких концентрацій

#### Необхідні розчини для вимірювань:

- Деіонізована або дистильована вода для приготування проби і еталонного розчину.

- Регулятор іонної сили (ISA), 2 М  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Щоб приготувати цей розчин, налейте в мірну колбу об'ємом 1000 мл дистильовану воду до половини і додайте 264 г сульфату амонію ЧДА  $(\text{NH}_4)_4\text{SO}_4$ . Обережно збовтайте колбу, щоб розчинити суху речовину. Налийте в колбу дистильовану воду до позначки, закрийте ковпачком і переверніть декілька разів, задля того щоб розмішати розчин. Щоб відрегулювати іонну силу до значення 0,12 М, необхідно додати 2 мл розчину ISA на кожні 100 мл еталонного розчину або проби.

- Заповнює розчин електрода порівняння, 0,1 М  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  /0,01 М КСІ

- Еталонний розчин нітрат-іона, 0,1 М  $\text{NaNO}_3$

Щоб приготувати цей розчин в мірну колбу місткістю 1 л налейте до половини дистильовану воду і додайте 8,50 г нітрату натрію ЧДА. Обережно збовтайте колбу, щоб розчинити суху речовину. Налийте в колбу дистильовану воду до позначки, закрийте ковпачком і переверніть декілька разів, щоб розмішати розчин.

- Еталонний розчин нітрат-іона, 1000 ppm  $\text{NO}_3^-$

Щоб приготувати цей розчин в мірну колбу місткістю 1 л налейте до половини дистильовану воду і додайте 1,37 г нітрату натрію ЧДА. Обережно збовтайте колбу, щоб розчинити суху речовину. Налийте в колбу дистильовану воду до позначки, закрийте ковпачком і переверніть кілька разів, щоб розмішати розчин.

- Еталонний розчин нітрат-іона, 100 ppm  $\text{NO}_3^-$

Щоб приготувати цей розчин в мірну колбу місткістю 1 л налейте до половини дистильовану воду і додайте 0,61 г нітрату натрію ЧДА. Обережно збовтайте колбу, щоб розчинити суху речовину. Налийте в колбу

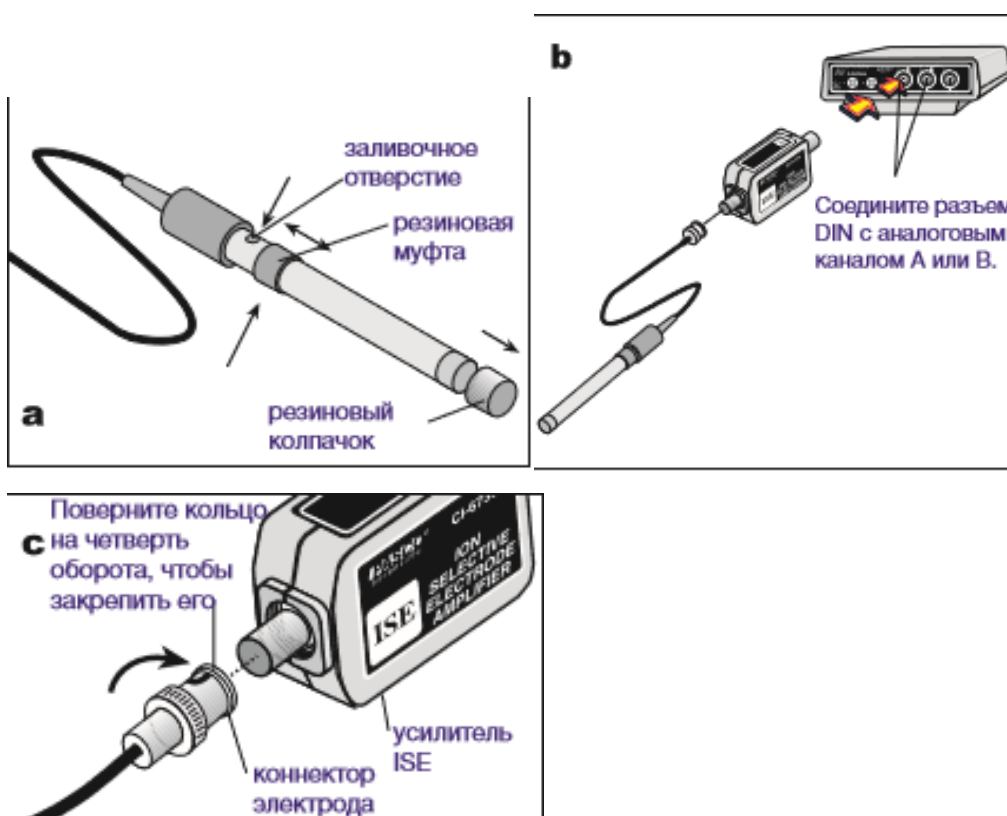


дистильовану воду до позначки, закрийте ковпачком і переверніть кілька разів, щоб розмішати розчин.

### Підготовка електрода:

1. Видаліть гумовий ковпачок, що закриває наконечник електрода. Відсуньте гумову муфту вниз, відкривши заливальний отвір нітрат-селективного електрода. Налийте в електрод заповнюючий розчин до рівня заливального отвору. Посуньте гумову муфту назад на заливальний отвір (малюнок а). Обережно струсіть електрод вертикальними рухами, як медичний термометр, щоб видалити бульбашки повітря, які могли зібратися за нітрат-селективною мембраною. Перед першим використанням і після тривалого зберігання помістіть нітрат-селективну мембрану в еталонний розчин нітрат-іона на тридцять хвилин. Тепер електрод готовий до використання.

2. Підключіть нітрат-селективний електрод до підсилювача ISE і з'єднайте його роз'єм DIN з аналоговим каналом А або В комп'ютерного інтерфейсу PASCO (Малюнок b і c).



Малюнок: Налаштування обладнання. а: заливка в електрод заповнюючого розчину; b, c: підключення електрода до підсилювача ISE і комп'ютерного інтерфейсу

### **Перевірка крутизни електродної функції за допомогою ScienceWorkshop**

1. В лабораторний стакан об'ємом 150 мл додайте 100 мл дистильованої води і 2 мл розчину ISA. Поставте склянку на магнітну мішалку і почніть перемішування на постійній швидкості. Запустіть ScienceWorkshop, в якості датчика виберіть іон-селективний електрод, відкрийте цифровий дисплей, поміняйте кількість цифр дробової частини з 1 до 3 і почніть відстежувати свідчення. Потім необхідно занурити наконечник електрода в розчин.

2. Використовуючи дозатор, налейте в склянку 1 мл еталонного розчину нітрат-іона з концентрацією 0,1 М або 1000 ppm. Коли покажчики будуть встановлені, запишіть значення напруги, що відображається на цифровому дисплеї.

3. З допомогою дозатора додайте в склянку 10 мл того ж еталонного розчину нітрат-іона. Коли покажчики будуть встановлені, запишіть значення напруги, що відображається на цифровому дисплеї.

4. Обчисліть різницю цих двох значень. Якщо значення різниці дорівнює  $55 \pm 2$  мВ, то електрод працює правильно, за умови, що температура розчину 20-25 °С. Якщо різниця потенціалів не лежить в цьому діапазоні, див. розділ «Вирішення проблем».

#### **Вказівки по вимірюванню:**

- Для точного вимірювання всі проби і еталонні розчини повинні бути однієї температури. Різниця температури в 1 °С призведе до помилки приблизно в 2%.

- Так як чутлива мембрана має властивість водопоглинання, вона може здаватися каламутною. Це не впливає на продуктивність.

- Для точного вимірювання необхідно постійне, але не різке перемішування. Магнітні мішалки можуть виробляти значну кількість тепла, здатне змінити температуру розчину. Щоб нейтралізувати цей ефект, помістіть шматок ізоляційного матеріалу, наприклад лист стирофома, між мішалкою і мензуркою.

- Між вимірами завжди обполіскуйте електрод дистильованою водою і промокайте насухо. Використовуйте чисті серветки, щоб запобігти забрудненню.

- Для проб з високим значенням іонної сили підготуйте еталонні розчини зі складом, аналогічним складу проби.

- Завжди перевіряйте, щоб після занурення в еталонний розчин або пробу на мембрані не утворювалися бульбашки повітря.

- Причиною повільного відгуку електрода можуть бути іони, що створюють перешкоди при роботі електрода. Щоб відновити належну продуктивність, опустіть електрод у дистильовану воду на 5 хвилин, щоб очистити мембрану, потім опустіть його в розбавлений еталонний розчин на 5 хвилин.

Вимоги до проб:

- Всі рішення повинні бути водними і не повинні містити органічних речовин, які можуть розчиняти мембрану або екстрагувати рідкий іонний фільтр.\* Температура еталонних розчинів і проб повинна бути однаковою і нижче 40 °С. різниця температур в 1 °С призведе до помилки в 2%.

- Іони, що створюють перешкоди, повинні бути відсутніми. Якщо вони присутні, використовуйте процедури з розділу «Іони, що створюють перешкоди», щоб усунути їх.

- рН-діапазон для нітрат-селективного електрода становить 2,5–11. Якщо рН-рівень проб не потрапляє в цей діапазон, нейтралізуйте їх за допомогою кислоти або лугу до рН-значення, що потрапляє в діапазон.

## **Послідовність роботи з експериментальним нітрат-селективним електродом:**

1. З допомогою послідовного розведення з готового еталонного розчину з концентрацією 0,1 М або 1000 ppm приготуйте три еталонних розчини. Підсумкові еталонні розчини нітрат-іона повинні мати концентрації 10<sup>-2</sup> М, 10<sup>-3</sup> М і 10<sup>-4</sup> М або 1000, 100 і 10 ppm. Додайте 2 мл ISA на кожні 100 мл еталонного розчину. Якщо іонна сила проб вище 0,1 М, приготуйте еталонні розчини, аналогічні за складом проб.

2. В мензурку об'ємом 150 мл налейте найбільш розведений розчин (10<sup>-4</sup> М або 10 ppm), помістіть її на магнітну мішалку і почніть перемішування на постійній швидкості. Переконавшись, що цифрова лабораторія працює, опустіть наконечник електрода в розчин. Коли показання встановляться, запишіть значення напруги, що відображається на цифровому дисплеї.

3. Налийте в мензурку об'ємом 150 мл розчин з середнім значенням концентрації (10<sup>-3</sup> М або 100 ppm), помістіть її на магнітну мішалку і почніть перемішування. Сполоснувши електрод дистильованою водою, промокніть насухо і занурте наконечник електрода в розчин. Коли показання встановляться, запишіть значення напруги, що відображається на цифровому дисплеї.

4. Налийте в мензурку об'ємом 150 мл розчин з найвищим значенням концентрації (10<sup>-2</sup> М або 1,000 ppm), помістіть її на магнітну мішалку і почніть перемішування. Сполоснувши електрод дистильованою водою, промокніть насухо і занурте наконечник електрода в розчин. Коли показання встановляться, запишіть значення напруги, що відображається на цифровому дисплеї.

5. Використовуючи напівлогарифмічний папір, побудуйте графік залежності значень напруги, що відображаються на цифровому дисплеї (по

лінійній осі) від концентрації (по логарифмічній осі). Екстраполуйте калібрувальну криву до приблизного значення  $1.0 \times 10^{-5}$  m (1,0 ppm NO<sub>3</sub>-1).

6. У чистий сухий лабораторний стакан об'ємом 150 мл налейте 100 мл проби і 2 мл розчину ISA. Поставте склянку на магнітну мішалку і почніть перемішування на постійній швидкості. Сполоснувши електрод дистильованою водою, промокніть насухо і занурте наконечник електрода в розчин. Коли показання встановляться, запишіть значення напруги, що відображається на цифровому дисплеї. Використовуючи калібрувальну криву, визначте концентрацію проби.

7. Необхідно перевіряти калібрувальну криву кожні 2 години. При незмінній температурі навколишнього середовища помістіть наконечник електрода в еталонний розчин із середнім значенням концентрації. Коли показання встановляться, порівняйте їх з початковими записами, отриманими на кроці 3. Якщо результати відрізняються більше, ніж на 0,5 мВ, або в разі зміни температури навколишнього середовища необхідно повторити описані вище кроки 2-6.

#### **Вплив температури:**

Так як електродні потенціали залежать від змін температури, температура проб і еталонних розчинів повинна бути однаковою. Різниця температур в  $1\text{ }^{\circ}\text{C}$  призводить до помилки до 2% при концентрації  $10^{-3}$  M. Так як електрод залежить від рівноваги розчинності, абсолютний потенціал електрода порівняння плавно змінюється в залежності від температури. Крутизна електродної функції нітрат-селективного електрода, яка позначається як множник «S» в рівняння Нернста, також залежить від температури. У таблиці 4 представлені значення множника " S " в рівнянні Нернста для нітрат-іона. Робочий діапазон температур нітрат-селективного електрода становить  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $+40\text{ }^{\circ}\text{C}$  за умови однакової температури розчинів. Якщо температура значно відрізняється від кімнатної, рекомендується почекати 1 годину до досягнення рівності температур.

### **Вплив температури на значення крутизни електродної функції:**

Температура (°C)	«S»
0	54,20
10	56,18
20	58,16
25	59,16
30	60,15
40	62,13
50	64,11

Межі вимірювання: верхня межа виявлення для чистих розчинів нітрату натрію становить 1 М. В присутності інших іонів верхня межа виявлення буде вище 10-1 М нітрат-іона. Але на величину верхньої межі впливають два фактори. Ймовірність утворення дифузійного потенціалу на електроді порівняння і ефект екстрагування солей впливають на величину верхньої межі. Деякі солі при високій концентрації можуть екстрагуватися в мембрану електрода, що призводить до відхилення значення часу відгуку від теоретичного. Або розбавляйте проби з концентрацією між 1 М і 10-1 М, або виконуйте калібрування електрода по 4 або 5 проміжних точках. Нижня межа виявлення визначається низькою розчинністю у воді іонного фільтра чутливого модуля. Зверніться до малюнка 3, щоб порівняти теоретичний і дійсний відгук при низьких концентраціях нітрат-іона. Вимірювання концентрацій нітрат-іона зі значеннями нижче 10-5 М NO<sub>3</sub>-1 (0,6 ppm NO<sub>3</sub>-1) повинні проводитися з допомогою процедур для вимірювання низьких значень концентрації.

### **Виготовлення мембрани:**

Загальна маса пластифікованої мембрани склала 0,2 г. вміст електродно-активного компонента склала 2 мас.%, іоногенної добавки - 0,5 мас.% , 1/3 від загальної маси склала кількість полівінілхлориду (ПВХ) і 2/3 - пластифікатора орто-нітрофенілоктілового.

Компоненти мембран розчиняли в тетрагідрофурані при постійному перемішуванні і залишали до повного випаровування розчинника. Як іоногенної добавки – іоно-обмінника, в мембранну композицію були введені аніоногенна добавка тетрафенілборат натрію, а також катіоногенна добавка - іонна рідина тетраоктиламонія бромід. Отриману мембрану закріпили за допомогою спеціального наконечника і накидної гайки до циліндричного тefлонового корпусу електрода (рис.2). Робоча поверхня мембрани складала приблизно  $0,5 \text{ см}^2$

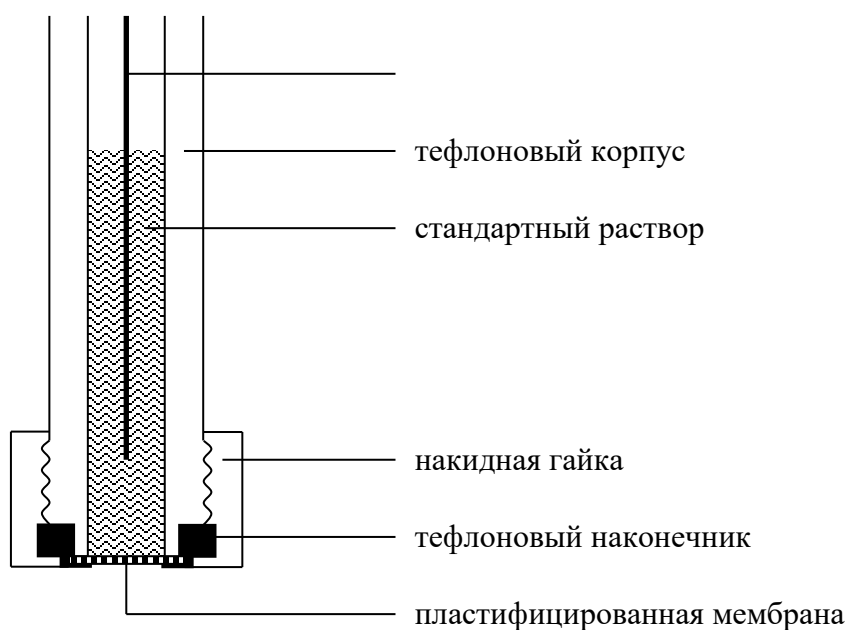


Схема будови рідинного електрода

## Потенціометричні вимірювання

Час від моменту занурення електрода в досліджуваний розчин до встановлення відповідного значення потенціалу розглядали як час відгуку - відомо, що час відгуку визначається як час, за який вимірюється потенціал досягає 90% від рівноважного значення.

Для розрахунку крутизни електродної функції і оцінки межі виявлення була використана програма « $C_{\min}$ ». Згідно IUPAC межею виявлення вважали таку концентрацію визначається іона, при якій вимірюваний сигнал вдвічі більше фонового. Ця концентрація відповідає відхиленню від рівняння Нернста на величину, рівну  $(\lg 2) \cdot S$ , де  $S$  – крутизна електродної функції.

Потенціометричні коефіцієнти селективності були визначені методом біонних потенціалів при однаковій концентрації основного і заважає іона. Розрахунки зробили згідно з рівнянням Нікольського-Ейзенмана:

$$\lg k_{i/j}^{BT} = \frac{z_i}{S} (E_j - E_i) - (1 - \frac{z_i}{z_j}) \lg a_i$$

де  $E_i$ ,  $E_j$  -значення електродних пташенят, виміряні в розчинах основного і заважає іона (мВ),  $z_i$ ,  $z_j$  -заряди іонів,  $a$  -активність основного іона,  $S$ -значення крутизни електродної функції.

На селективність рецептора впливають різні фактори, в тому числі гідрофобність потеціал визначаючого іона. Існує ряд Гофмейстера, вперше встановлений при дослідженні впливу солей на розчинність білків, в якому аніони розташовані у порядку зменшення їх гідрофобності (і збільшення ступеня сольватації у водних розчинах): Органічні іони  $> ClO_4^- > SCN^- > I^- > саліцилат^- > NO_3^- > Br^- > Cl^- > HCO_3^- > H_2PO_4^- > F^-$ ,  $SO_4^{2-} > HPO_4^{2-}$  - [7]. Селективність, відповідну ряду Гофмейстера, проявляють ІСЕ на основі іоно-обмінників, в той час як використання нейтральних переносників, або метало-комплексних сполук в мембранної композиції, як правило, призводить до ослаблення впливу ліпофільних іонів за рахунок різноманітних специфічних взаємодій.

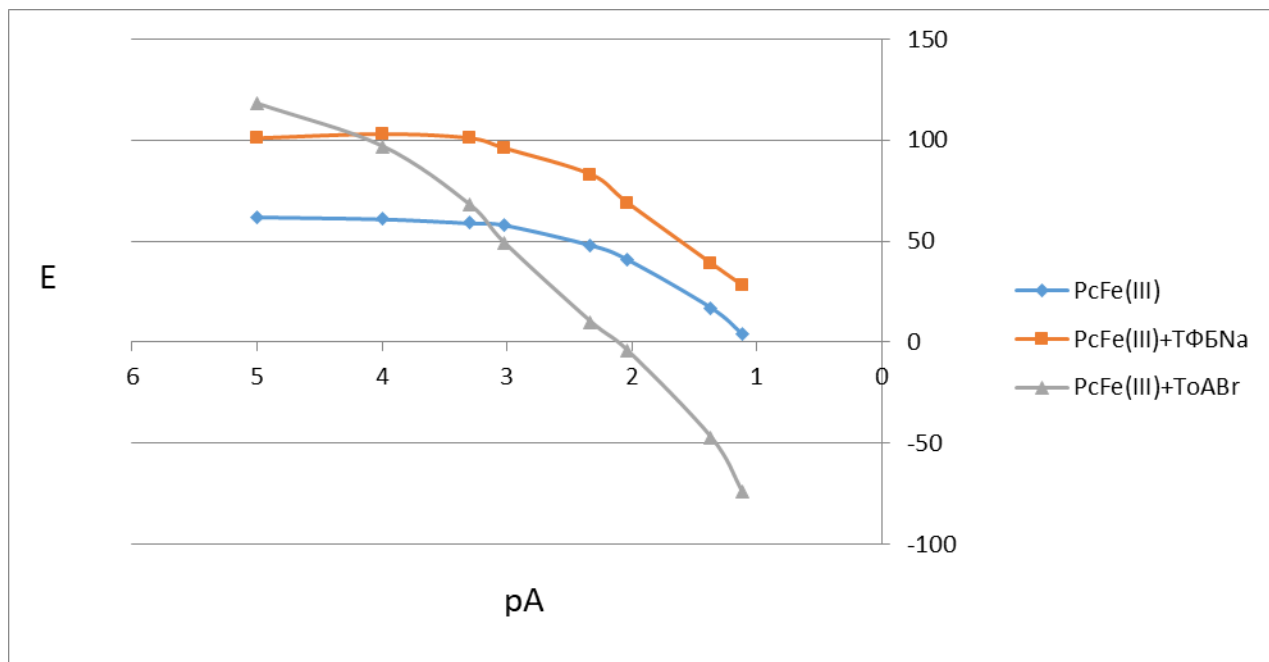


Визначення рН-функціонування електрода в стандартний розчин саліцилату натрію концентрацією  $10^{-2}$  М маленькими порціями вносили кристалічний гідроксид літію при інтенсивному перемішуванні, паралельно вимірюючи рН розчину.

## 4.РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

### 4.1 Вивчення потенціометричного відгуку мембран

Для вивчення електрохімічних характеристик ІСЕ були виміряні ЕРС систем, що містять розчини з різною концентрацією саліцилат-іона.



Електродна функція мембран в розчинах саліцилату.

Отримані електрохімічні характеристики представлені в таблиці 2. Кращими характеристиками володіє мембрана, що містить PcFe(III) і ТоАВг як іоногенної добавки, крутизна електродної функції склала  $59 \pm 1$  в широкому інтервалі концентрацій, межа виявлення покращився ( $1,5 \cdot 10^{-5}$  М), порівняно з мембраною без іоногенної добавки ( $S = 42 \pm 1$  мВ/дек,  $C_{хв} = 2,6 \cdot 10^{-3}$  М). Поліпшення характеристик сенсора – зниження межі виявлення і підвищення чутливості відгуку, обумовлене зниженням електричного опору мембрани при введенні ліпофільної іоногенної добавки. Той факт, що введення іоногенної добавки ТоАВг протилежної порівняно з означуваним іоном знака заряду покращує властивості ІСЕ [8-10] побічно вказує на те, що фталоціанат заліза (III) функціонує у мембрані за механізмом нейтрального переносника.

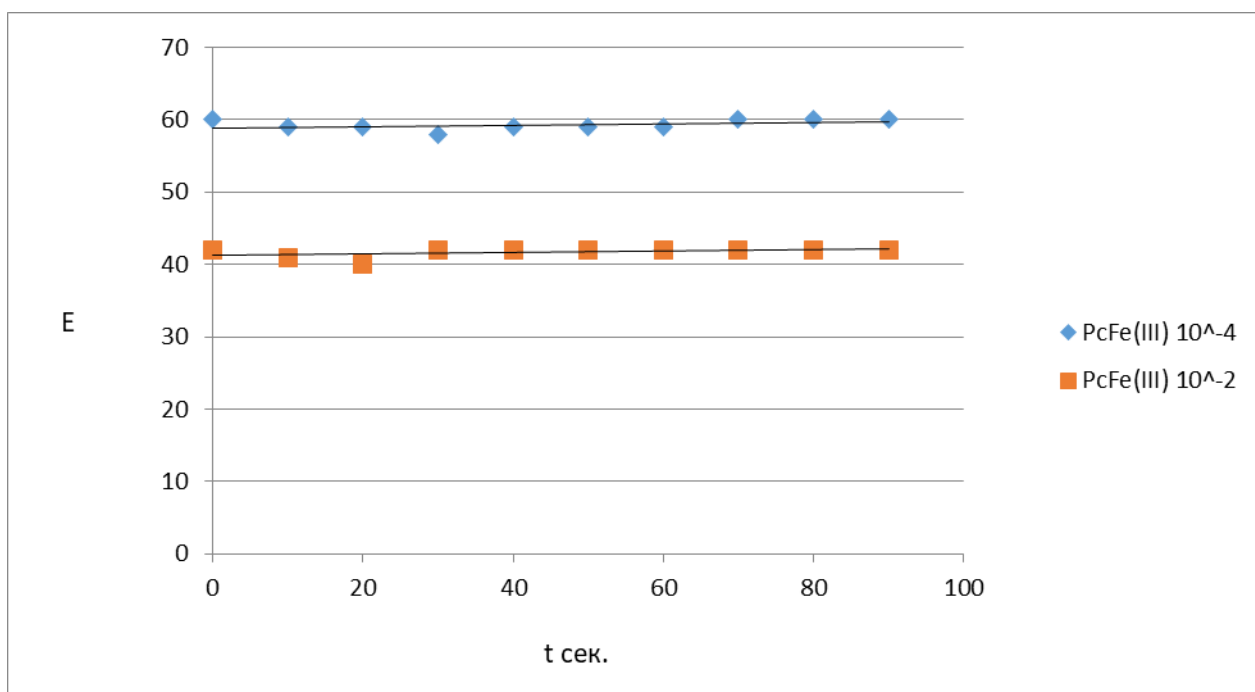
Відзначимо, що для мембрани на основі РсFe (III) і аніоногенної добавки ТФБNa не спостерігається істотного поліпшення електрохімічних характеристик в порівнянні з мембраною, що містить тільки фталоціанат заліза:  $S = 43 \pm 1$  мВ/дек,  $C_{\text{хв}} = 8,4 * 10^{-4}$  М.

Таблиця: Електродні характеристики мембран (n=3, P=0.95)

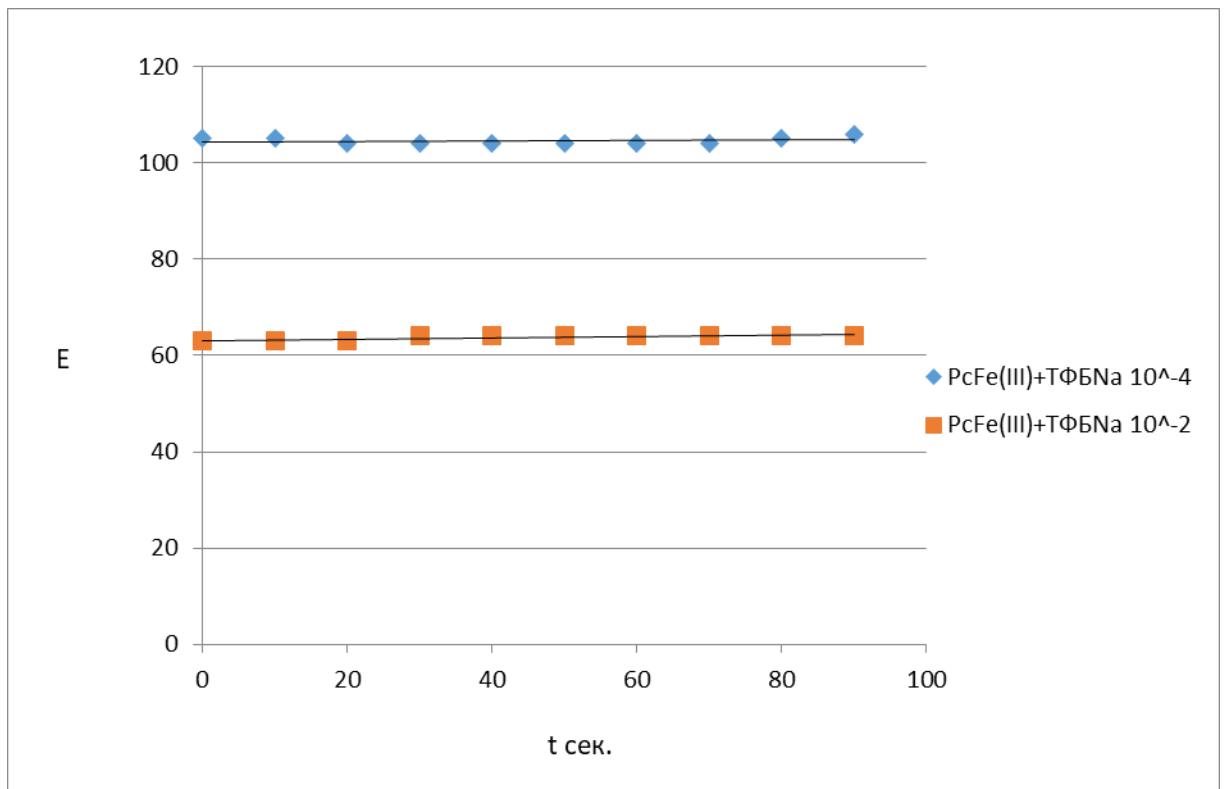
Мембрани	Крутизна, мВ/дек	Межа виявлення, М	Інтервал лінійності, М
РсFe(III)	42±1	$2,6 * 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-1}$
РсFe(III) +ТФБNa	43±1	$8,4 * 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-1}$
РсFe(III) +ТОABr	59±1	$1,5 * 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$

#### 4.2 Час відгуку

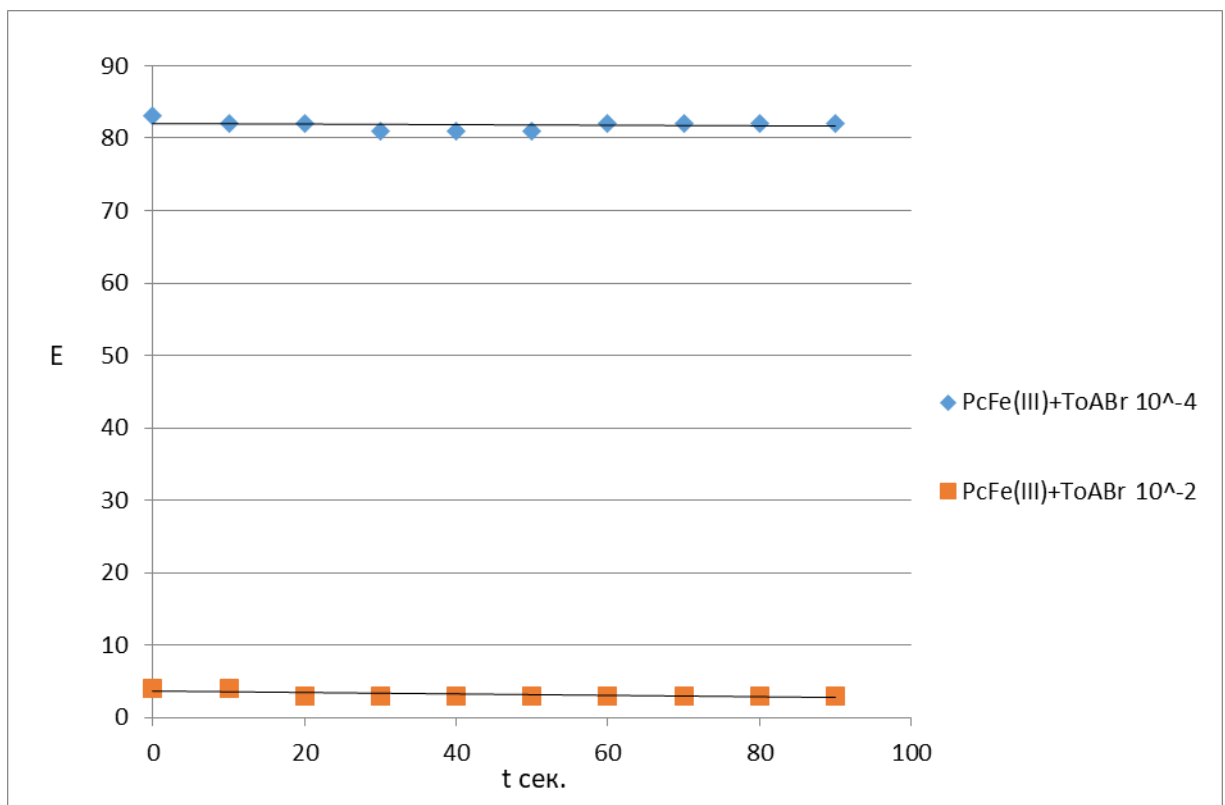
Для визначення часу відгуку електрода на основі мембран була отримана кінетична крива в розчині саліцилату натрію концентрації  $1 * 10^{-2}$  і  $1 * 10^{-4}$ . Для цього потенціал досліджуваного розчину фіксували через рівні проміжки часу (10 с). Отримані дані представлені на наступних графіках:



Залежність потенціалу від часу для РсFe (III)



Залежність потенціалу від часу для PcFe (III)+ТФБNa

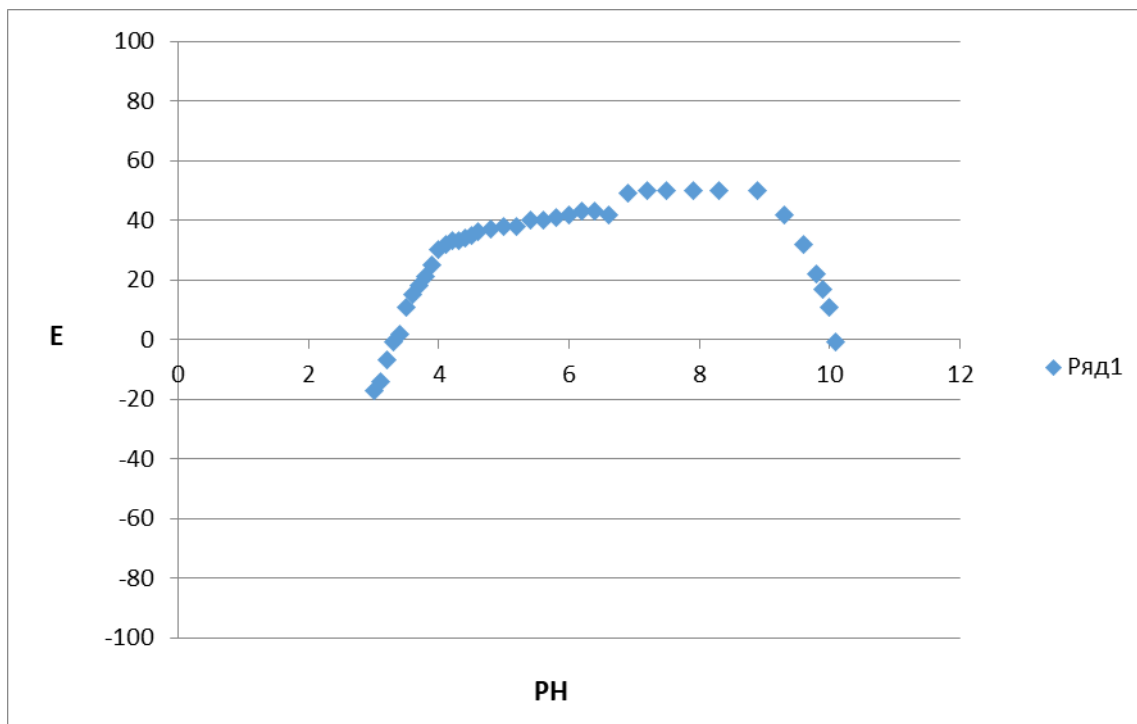


Залежність потенціалу від часу для PcFe (III)+ТОАВr

Результати експерименту свідчать про те, що ІСЕ на основі мембран має малий час відгуку навіть в розведених розчинах.

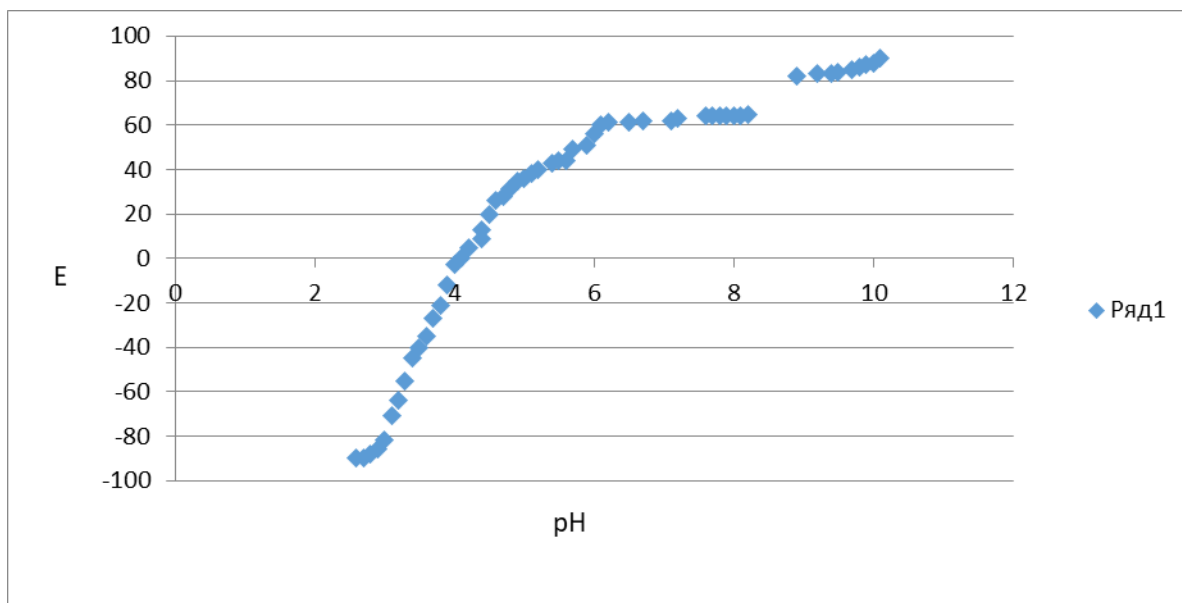
### 4.3 Визначення області рН-функціонування мембран

Більшість ІСЕ придатне для вимірювання потенціалу в обмеженому інтервалі рН, званому областю рН-функціонування.



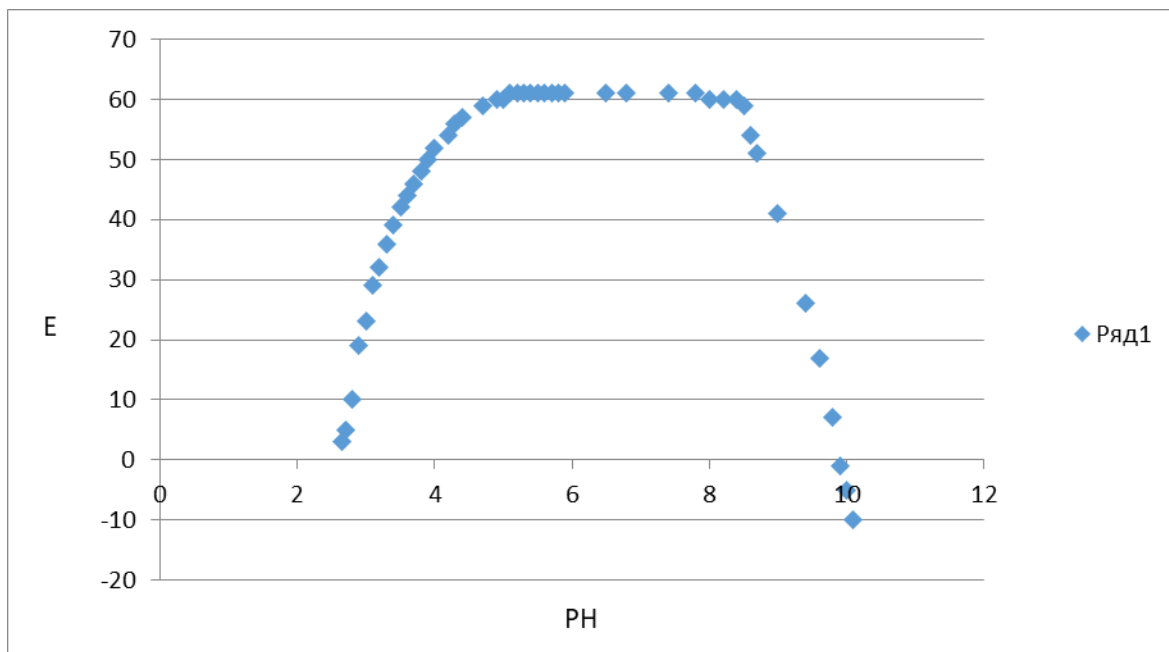
рН-функція мембрани РсFe (III) в розчині саліцилату натрію.

Встановлено, що потенціал мембрани не залежить від кислотності розчину в досить широкому інтервалі рН 4 – 9.



рН-функція мембрани РсFe (III) + ТОАВг в розчині саліцилату натрію.

Встановлено, що потенціал мембрани не залежить від кислотності розчину в інтервалі рН 6 – 8.



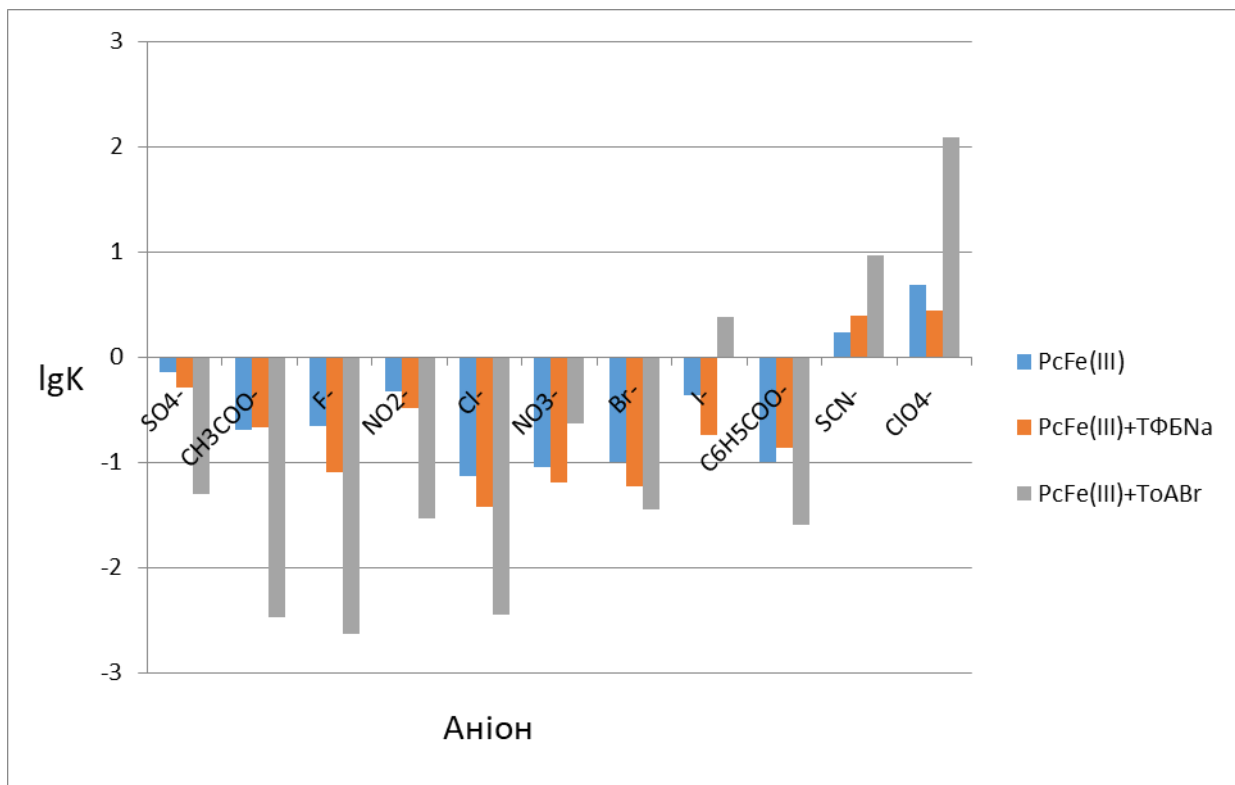
рН-функція мембрани РсFe (III)+ТФБНа в розчині саліцилату натрію.

Встановлено, що потенціал мембрани не залежить від кислотності розчину в інтервалі рН 5 – 8.

При високих значеннях рН падіння потенціалу відбувається за рахунок конкуруючої реакції комплексоутворення гідроксил-іонів з активним центром мембрани.

#### 4.4 Селективність мембран

Досліджено потенціометричний відгук мембран у присутності неорганічних та органічних іонів методом біонних потенціалів.



#### Потенціометрична селективність мембран на основі PcFe (III)

Встановлено, що вплив сторонніх іонів зменшується в наступному ряду: ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> < SCN<sup>-</sup> < SO<sub>4</sub><sup>-</sup> < NO<sub>2</sub><sup>-</sup> < I<sup>-</sup> < CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> < F<sup>-</sup> < Br<sup>-</sup>; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COO<sup>-</sup> < NO<sub>3</sub><sup>-</sup> < Cl<sup>-</sup> - для PcFe, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> < SCN<sup>-</sup> < SO<sub>4</sub><sup>-</sup> < NO<sub>2</sub><sup>-</sup> < C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COO<sup>-</sup> < I<sup>-</sup> < F<sup>-</sup> < NO<sub>3</sub><sup>-</sup> < Br<sup>-</sup> < Cl<sup>-</sup> - для PcFe+ TФBNa, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> < SCN<sup>-</sup> < I<sup>-</sup> < NO<sub>3</sub><sup>-</sup> < SO<sub>4</sub><sup>-</sup> < NO<sub>2</sub><sup>-</sup> < C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COO<sup>-</sup> < Cl<sup>-</sup> < CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> < Br<sup>-</sup> - для PcFe+ToABr. Отриманий ряди селективності відхиляється від ряду Гофмейстера, розташованого в порядку збільшення ліпофільності так: HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> < F<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> < H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> < HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> < Cl<sup>-</sup> < Br<sup>-</sup> < NO<sub>3</sub><sup>-</sup> < саліцилат<sup>-</sup> < I<sup>-</sup> < бензоат < SCN<sup>-</sup> < ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> < пікрат < додецил бензосульфонат. Можна зробити висновок про те, що проявляється анти-гофмейстерська селективність до саліцилат-йону, і гідрофобність аніонів не є визначальним фактором. У випадку з мембраною на основі PcFe(III)+ToABr іон I<sup>-</sup> - робить істотний вплив на відгук ICE по відношенню до

саліцилати. Це може бути пов'язано з внеском у формування потенціометричного відгуку ТОАВг, який функціонує в мембрані за механізмом класичного іоно обмінника, що, як наслідок, відбилося на потенціанометричній селективності ІСЕ.

У цілому можна відзначити, що природа іоногенної добавки істотно впливає на селективність сенсора. Так, введення катіогенної добавки (ТОАВг) викликає поліпшення селективності визначення саліцилату в присутності гідрофільних аніонів, в той час як присутність аніоногенної добавки (ТФБNa) знижує вплив ліпофільних аніонів ( $\text{SCN}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ).



## ВИСНОВКИ

Нітрати можуть використовуватись у різних сферах, від добрива до вибухових речовин. В землеробстві, нітрати допомагають сформувати азот, необхідний будівельний компонент для рослинного білку. У вибухових речовинах нітрати містять атоми азоту, слабо пов'язані з киснем. Коли цей зв'язок порушується, атоми азоту міцно зв'язуються з іншими атомами азоту, утворюючи дуже сильні зв'язки і вивільняючи багато енергії. Хімічний символ для нітратів  $\text{NO}_3$ .

Нітрат-селективний електрод може виявити нітрати та попередити про це користувачів.

При стандартному використанні в лабораторії термін служби нітрат-селективного електрода складе шість місяців. Вимірювання поза лабораторією можуть скоротити термін служби до декількох місяців. Згодом відгук буде сповільнюватися, а крутизна калібрувальної кривої зменшуватися. Коли виконання калібрування стане скрутним, необхідно замінити електрод.

Протягом короткого часу нітрат-селективний електрод може зберігатися в розчині нітрат-іона з концентрацією 10-2 М. Для більш тривалого зберігання (більше двох тижнів) промийте і висушіть нітрат-селективну мембрану і надіньте на наконечник захисний ковпачок.

Виготовлені мембрани, що містять в якості ЕАК фталоціанат заліза (III) ( $\text{PcFe (III)}$ ),  $\text{PcFe (III)}$  з аніонообмінних іонообмінними ліпофільними добавками - тетрафенілборатом натрію (ТФБNa) і тетраоктиламмонія бромідом (ТОАВг) та досліджено їх електрохімічні характеристики. Встановлено, що кращими властивостями володіє ІСЕ з мембраною на основі  $\text{PcFe (III)}$  і ТОАВг в якості ліпофільної катіоногенної добавки. Відтворений відгук до саліцилат-іону характеризується теоретичною крутизною

електродної функції ( $59 \pm 1$  мВ / дек) в широкому діапазоні концентрацій і низькою межею виявлення ( $C_{\text{мін}} = 1,5 \cdot 10^{-5}$  М).

Вивчено час відгуку отриманих ІСЕ. Встановлено, що для всіх датчиків час відгуку не перевищує 10 секунд навіть в розбавлених розчинах.

Встановлено, що в інтервалі рН 4,5 – 8,5 потенціал всіх мембран не залежить від кислотності досліджуваного розчину.

Методом біонних потенціалів встановлено, що для всіх мембран спостерігається антигофмейстерська селективність до саліцилати, що вказує на те, що реалізуються специфічні взаємодії визначуваного іона з електродноактивним компонентом мембрани. Введення в мембранну композицію іоногенних ліпофільних добавок підвищує селективність до саліцилату в присутності гідрофільних аніонів.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРИ

1. Шведене Н.В. Ионоселективные электроды. Соросовский образовательный журнал. 1995. №5. Стр.60
2. Никольский Б.П., Матерова Е.А. Ионоселективные электроды.: Химия. 1980 стр. 48-67
3. "Ионселективные электроды". Под ред. Р. Дарста. / Пер. с англ. - к.х.н. А.А.Белюстина и В.П. Прозе, - под ред. д.х.н., проф. М.М. Шульца
4. Лакшминараянах Н. "Мембранные электроды" : Пер. с англ./ Под ред. канд. хим. наук А.А. Белюстина.- Л.: Химия, 1979.- 360 с.
5. Корыта И., Штулик К. Ионоселективные электроды. М.: Мир. 1989
6. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2008, т. LI, № 2
7. Hofmeister F. / Arch. Exp. Pathol. Pharmacol. 1888. 24. 247.
8. Leyzerovich N., Shvedene N., Blikova Yu., Tomilova L., Pletnev I. // Electroanalysis. 2001. V.13. P.246.
9. Chaniotakis N., Park S., Meyerhoff M. // Anal. Chem. 1989. V.61. P. 566.
10. Malinowska E., Meyerhoff M.E. // Anal. Chim. Acta. 1995. V.1. P. 33.
11. Нитрат тестер «СОЭКС» // SOEKS Нитрат тестер «СОЭКС» [Электронный ресурс]
12. Нитратомер // Нитратомер - экспресс определение нитратов в овощах и фруктах. [Электронный ресурс]
13. Нитраты. Определение нитратов // Edimka.ru