

НЕОПРЕДЕЛЕННОСТЬ ИЗМЕРЕНИЙ АНАЛИТИЧЕСКОГО СИГНАЛА И ДРУГИЕ ИСТОЧНИКИ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ В ПОТЕНЦИОМЕТРИИ

Л.П. Логинова

Кафедра химической метрологии, Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, пл. Свободы, 4, Харьков 61077, Украина

Потенциометрия — один из немногих методов, относящихся к тому разделу химического анализа, который в англоязычной литературе называется *speciation analysis*, в русскоязычной — компонентный или вещественный анализ. Задачи этого раздела связаны с необходимостью различать химические формы, в которых находится тот или иной элемент в объекте анализа, и состоят в разделении и количественном определении разных окислительных состояний или химических форм элемента. Разные химические формы, образуемые одним и тем же элементом, могут отличаться химическим поведением, биодоступностью и токсичностью, поэтому данные компонентного анализа необходимы для лучшего понимания процессов в окружающей среде и биологических системах, для оценки рисков и правильного выбора условий удаления токсикантов или применения лекарств, нужны для токсикологии, медицины, биохимии, геохимии, минералогии и т.п.

Потенциометрические методы химического анализа сегодня связаны в основном с использованием мембранных или ионоселективных электродов (ИСЭ). Появление мембранных электродов внесло существенные изменения в аналитическую химию ряда элементов и объектов анализа. Измерения с ИСЭ стали наиболее распространенными методами определения фтора и азота в виде аммония и нитрата и рекомендованы как стандартные методы в отдельных отраслях анализа [1-4]. Потенциометрия с ИСЭ составляет основу методик определения загрязнителей воздуха, таких как NH_3 , HCN , HF , HCl , HI , HBr , H_2S , NO_2 ; на этом принципе сконструированы многочисленные портативные газоанализаторы воздуха [3]. Методики потенциометрического определения ионов натрия, аммония, нитрата, хлорида, фторида входят в число нормативных методик выполнения измерений (МВИ) для контроля химических параметров окружающей среды [4], в частности, контроля питьевой воды [1, 5 (доп. 5)].

Для оценки метрологических характеристик химического анализа принято использовать статистику градуировочных графиков, которые в большинстве методов анализа отображают линейную зависимость аналитического сигнала от концентрации аналита. В потенциометрии градуировочная характеристика специфична, поскольку отображает логарифмическую зависимость аналитического сигнала, и не от концентрации, а от активности ионов, определяющих потенциал ИСЭ. В зависимости от методики определения результатом потенциометрического анализа может быть общая концентрация элемента или концентрация конкретной ионной формы, реже —

ее активность. К наиболее известным задачам speciation-анализа, решаемым с помощью ИСЭ, относится определение содержания в крови ионизированного кальция, натрия и калия [6-8] и определение двух химических форм азота в воде — аммонийного и нитратного, для которых установлены существенно разные значения ПДК: 0.5 мг/дм^3 для NH_4^+ и 50 мг/дм^3 для NO_3^- [5].

Потенциометрия требует особого подхода к оцениванию неопределенности и других метрологических характеристик анализа, поскольку в силу специфики градуировочной характеристики здесь не могут использоваться общие приемы, разработанные для линейных градуировочных графиков. В потенциометрии имеются также специфические источники неопределенности, такие как изменение диффузионного потенциала и коэффициента активности иона при изменении состава раствора, влияние мешающих ионов, связанное с селективностью мембранных ИСЭ, диффузия ионов из мембраны, влияющая на концентрацию разбавленных растворов. Однако исследования по количественному оцениванию компонентов неопределенности, относящихся к отдельным источникам, до сих пор мало отражаются в практике потенциометрии и испытаниях новых разрабатываемых ИСЭ. Имеющиеся данные об отдельных источниках неопределенности не используются для прогноза неопределенности результатов анализа при разработке новых методик с применением ИСЭ. В итоге в публикациях, посвященных разработке новых мембранных электродов и методик анализа, появляются значения метрологических характеристик, которые не соответствуют измерительным возможностям используемой аппаратуры; прецизионность методик характеризуется только стандартным отклонением в условиях сходимости, найденным из 3-5 параллельных определений; для определения коэффициентов селективности используются неадекватные условия.

Настоящая статья имеет целью привлечь внимание к адекватному оцениванию неопределенности результатов и других метрологических характеристик потенциометрического анализа. В статье приведены результаты исследования неопределенности аналитического сигнала в потенциометрии и оценки соответствующего компонента неопределенности результата анализа, а также количественные характеристики специфических источников неопределенности в потенциометрическом анализе.

1. Электроды и оборудование. В работе используются данные, которые были получены ранее при исследовании коммерческих образцов мембранных электродов, предназначенных для определения анионов и катионов:

электроды с пластифицированными жидкостными мембранами ЭМ- NH_4 -01; ЭМ-К-01; ЭМ-Са-01; ЭМ-Мg-01; ЭМ- NO_3 -01; ЭМ- ClO_4 -01; ЭМ- BF_4 -01;

электроды с твердофазными мембранами: медь(II)-селективные халькогенидные (С.-Петербург), Orion 94-29; Crytur 29-17; кадмий(II) - селективные Orion 94-48, Crytur 48-27, свинец(II) - селективные халькогенидные (С.-Петербург), Crytur 82-17, Orion 94-

82; йодидселективные Orion 94-53, Crytur 53-17, хлоридселективные Crytur 17-17; фторидселективные ЭФ-У1 (Россия).

Электродвижущую силу (э.д.с.) измеряли по компенсационной схеме против элемента Вестона класса 0.005 (потенциометр Р-307, рН-метры-милливольтметры типа рН-121 в качестве нуль-инструмента). Минимальное изменение э.д.с., которое позволяла регистрировать измерительная схема, не превышало 0.1 мВ. Температура исследований, где она не указана отдельно, равнялась $(25.0 \pm 0.1) ^\circ\text{C}$; ее поддерживали с помощью водного термостата.

В качестве электрода сравнения в ячейке с переносом использовали хлоридсеребряный полуэлемент ЭВЛ-1М3, в ячейке без переноса – намазной хлоридсеребряный электрод, изготовленный по методике, приведенной в [9, с. 248-250], или фторидселективный электрод ЭФ-У1.

Жидкостное сообщение в ячейках с переносом создавали с помощью электролитических ключей следующих конструкций: (i) стеклянный капилляр-асбестовое волокно (полуэлемент ЭВЛ-1М3) (ii) мостик типа капилляр-пришлифованная муфта, заполненный раствором KCl, KNO₃, NH₄NO₃, NaCl или LiCl; (iii) стеклянный или полиэтиленовый мостик с насыщенным раствором KCl в агар-агаровом геле. Такие конструкции электролитического ключа обеспечивают воспроизводимость и стабильность жидкостного соединения. При этом строение жидкостной границы приближается к жидкостному соединению со свободной диффузией. Считается, что свежееобразованная межжидкостная граница такого типа хорошо согласуется с моделью "непрерывного ряда смесей" [9, с. 236-241], что позволяет применять уравнение Гендерсона [10] для приближенных оценок диффузионного потенциала.

2. Неопределенность измерения электродвижущей силы.

В качестве характеристики неопределенности при измерении э.д.с. использовали стандартное отклонение s_E , которое определяли экспериментально из 20-40 повторений измерения э.д.с. в одном и том же растворе. После каждого повторного измерения мембранный электрод и электролитический ключ вынимали из раствора, промывали дистиллированной водой и промокали фильтровальной бумагой. По критерию Колмогорова [11] установлено, что разброс результатов измерения э.д.с. соответствует нормальному распределению. Исключение составляли измерения с BF₄⁻-селективным электродом в разбавленном ($1 \cdot 10^{-4}$ моль/л) растворе NaBF₄, где отклонения от нормального распределения обусловлены гидролизом иона BF₄⁻ и падением его концентрации в растворе [12]. Полученное для NO₃⁻-селективных электродов ЭМ-NO₃-01 значение $s_E = 0,2$ мВ близко к значению $s_E = 0,3$ мВ, которое наблюдалось для аналогичных электродов другими авторами [13].

Значения стандартных отклонений э.д.с. (табл. 1) почти не зависят от типа ИСЭ. Величины того же порядка характеризуют разброс значений э.д.с., обусловленный

влиянием жидкостного соединения со свободной диффузией: стандартное отклонение 0.2 мВ для растворов с ионной силой выше 10^{-4} моль/кг, до 1 мВ для растворов с ионной силой около 10^{-5} моль/кг [14].

Таблица 1 Значения стандартных отклонений при измерении э.д.с.

Электрод	Состав раствора	Число параллельных измерений	s_E , мВ
ЭМ-BF ₄ -01	$1 \cdot 10^{-4}$ моль/л NaBF ₄	30	—*
	$1 \cdot 10^{-2}$ моль/л NaBF ₄	40	0.2
	$1 \cdot 10^{-2}$ моль/л NaBF ₄ , 0.99 моль/л NaCl	33	0.4
ЭМ-Ca-01	$1 \cdot 10^{-4}$ моль/л CaCl ₂	25	0.3
	0,1 моль/л CaCl ₂	25	0.4
Cu ²⁺ –селективный халькогенидный	$1 \cdot 10^{-4}$ моль/л Cu(NO ₃) ₂ , 0.1 моль/л NaNO ₃	20	0.2
ЭСЛ-63-07	$5 \cdot 10^{-2}$ моль/л гидрофталата калия, рН 4.01	20	0.2
ЭМ-NO ₃ -01	$1 \cdot 10^{-2}$ моль/л KNO ₃ , 0.49 моль/л KCl	30	0.2

* разброс результатов не соответствует нормальному распределению.

3. Определение углового коэффициента градуировочной характеристики.

В потенциометрическом анализе используют ячейки с переносом и градуировку, как правило, проводят по растворам с постоянной ионной силой, близкой к ионной силе анализируемого раствора. Для стабилизации ионной силы в градуировочные и анализируемые растворы вводят поддерживающий (фоновый) электролит. Тогда градуировочная зависимость для потенциометрического определения иона А описывается уравнением:

$$E = E^0 + k \cdot \lg [A], \quad (1)$$

где E — э.д.с.; $[A]$ — равновесная концентрация определяемого иона; k — угловой коэффициент градуировочной характеристики; E^0 — постоянная составляющая э.д.с., включающая постоянную составляющую потенциала ИСЭ; $E_{ИСЭ}^0$, потенциал электрода сравнения; $E_{ЭС}$, остаточный диффузионный потенциал; $E_{диф}$, коэффициент активности определяемого иона f_A :

$$E^0 = E_{ИСЭ}^0 - E_{ЭС} + E_{диф} + k \lg f_A. \quad (2)$$

Уравнения (1-2) в общем виде относятся к определению как катионов, так и анионов, если учесть, что для анионов величина k принимает отрицательные значения.

Задача стабилизации ионной силы, точнее, солевого состава растворов, состоит в нивелировании помех за счет изменения двух последних составляющих параметра E^0 при изменении состава растворов. Эти помехи устраняются тем эффективнее, чем меньше на солевом фоне раствора отражается варьирование концентрации целевых ионов в пределах градуировки. С этой точки зрения, для стабилизации ионной силы предпочтительны высокие концентрации поддерживающего (фоновое) электролита. Однако при этом возрастает опасность помех, связанных с ограниченной селективностью мембранных электродов: на потенциал мембраны могут влиять не только целевые ионы, но и другие ионы с таким же знаком заряда, в том числе ионы поддерживающего электролита.

Особенности мембранных электродов состоят также в том, что угловой коэффициент k может приобретать суб- и гипернёрнстовские значения [15] и является градуировочным параметром, в отличие от классических электродов, для которых $k = \frac{2,303RT}{n_e F}$. Поскольку градуировка ячейки с переносом по растворам с постоянной ионной силой может осложняться помехами за счет селективности, надежность получаемых значений углового коэффициента нуждается в подтверждении.

Независимую оценку углового коэффициента градуировочной характеристики обеспечивает использование того же ИСЭ в ячейке без переноса, содержащей растворы индивидуального электролита. Здесь результаты градуировки представляются более надежными, поскольку для их получения делается меньше допущений: отсутствуют помехи за счет влияния конкурирующих ионов фонового электролита и диффузионный потенциал, а изменение коэффициентов активности при изменении состава раствора учитывается с помощью независимо определенных средних коэффициентов активности электролита.

Так, при исследовании NO_3^- -селективного электрода ячейка без переноса содержала растворы азотной кислоты и стеклянный электрод ЭСЛ-43-07 в качестве электрода сравнения, и ее э.д.с. описывалась уравнением:

$$E = E^0 + k_{cm} \lg a(\text{H}^+) + k \cdot \lg a(\text{NO}_3^-), \quad (3)$$

где E^0 — постоянная составляющая э.д.с., $a(\text{H}^+)$ и $a(\text{NO}_3^-)$ — активности ионов, k_{cm} и k — угловые коэффициенты отклика стеклянного и нитрат-селективного электродов соответственно. Стеклянные электроды предварительно были проверены относительно классического водородного электрода, и для исследований выбраны те экземпляры, для которых угловой коэффициент соответствовал теоретическому значению $\frac{2,303RT}{F}$. Если и для NO_3^- -селективного электрода значение углового коэффициента равно теоретическому, то уравнение для э.д.с. принимает вид:

$$E = E^o + \frac{2 \cdot 2,303RT}{F} \lg a_{\pm}(\text{HNO}_3), \quad (4)$$

где $a_{\pm}(\text{HNO}_3)$ — средняя активность азотной кислоты в соответствии с литературными данными [16]. Электроды, для которых зависимость э.д.с. ячейки без переноса от $\lg a_{\pm}(\text{HNO}_3)$ соответствовала уравнению (4), использовались в ячейке с переносом, полученные значения углового коэффициента приведены в табл. 2. Результаты градуировки при постоянной ионной силе статистически незначимо отличаются от результатов определения углового коэффициента в ячейке без переноса.

На основе данных о прецизионности измерения э.д.с. и значений углового коэффициента можно при заданном значении ионной силы установить диапазоны концентраций целевого иона, где отсутствуют помехи за счет изменений величин $E_{\text{диф}}$ и f_A за счет влияния ионов фонового электролита на мембранный потенциал или изменения k , приводящие к отклонениям от линейной зависимости (1).

Таблица 2 Значения углового коэффициента (мВ) градуировочной характеристики для электродов ЭМ- NO_3 -01

Условия определения	Экземпляры электродов		
	1	2	3
Ячейка без переноса, растворы HNO_3 с концентрацией от $5 \cdot 10^{-4}$ до 0.1 моль/л, 9 параллельных серий	-59.1 ± 0.4	-59.2 ± 0.3	-59.2 ± 0.6
Ячейка с переносом, растворы KNO_3 с концентрацией от $3 \cdot 10^{-2}$ до 0.1 моль/л и постоянной ионной силой 0.1 моль/л (KCl); 7 параллельных серий	-59.4 ± 0.7	-60.1 ± 0.9	-58.8 ± 0.6

Критерием отсутствия помех является постоянство величины E' при изменении концентрации целевых ионов:

$$E' \equiv E - k \cdot \lg c(A) = E_{\text{ИСЭ}}^0 - E_{\text{ЭС}} + E_{\text{диф}} + k \lg f_A. \quad (5)$$

В табл. 3 приведены значения E' , полученные в растворах с постоянной ионной силой 1 моль/л (NaCl) для двух типов анионселективных электродов. Как видно из таблицы, для ClO_4^- -селективных электродов во всем диапазоне концентраций разброс значений E' соответствует прецизионности измерения э.д.с., следовательно, помехи за счет других источников не проявляются. В то же время для менее селективных электродов, предназначенных для определения NO_3^- , при низких концентрациях NO_3^- , вплоть до 0.03 моль/л значения E' занижены, что объясняется влиянием ионов Cl^- на

потенциал электрода (коэффициент селективности NO_3^- -селективного электрода в присутствии Cl^- равен $4 \cdot 10^{-3}$ [17]).

Таблица 3 Значения E' для NO_3^- -селективных электродов в растворах NaNO_3 и NaCl и для ClO_4^- -селективных электродов в растворах NaClO_4 и NaCl при ионной силе 1,0 моль/л

Концентрация NO_3^- или ClO_4^- , моль/л	E'_i , мВ NO_3^- -селективные электроды		E'_i , мВ ClO_4^- -селективные электроды	
	электрод 1	электрод 2	электрод 1	электрод 2
$3.0 \cdot 10^{-4}$	—	—	23.4	31.1
$5.0 \cdot 10^{-4}$	—	—	23.4	31.4
$1.0 \cdot 10^{-3}$	95.2	108.5	23.1	31.4
$5.0 \cdot 10^{-3}$	111.7	124.4	23.8	31.0
$7.0 \cdot 10^{-3}$	112.0	124.5	24.0	31.1
$1.0 \cdot 10^{-2}$	112.4	124.6	23.8	30.8
$3.0 \cdot 10^{-2}$	114.4	126.8	23.5	30.3
$5.0 \cdot 10^{-2}$	114.1	126.3	23.7	30.4
$7.0 \cdot 10^{-2}$	114.5	126.5	23.8	30.4
$9.0 \cdot 10^{-2}$	114.5	126.2	-	-
0.10	114.0	126.3	23.9	30.8

Другим примером проявления помех при использовании растворов с постоянной ионной силой являются данные, полученные для двух типов Ag^+ -селективных электродов: аргентитового электрода ЭАЛ-01 (аналог современного ЭА-2, твердая мембрана на основе Ag_2S) и стеклянного электрода ЭСЛ-51-07 (табл. 4).

В случае аргентитового электрода изменения значений E' вплоть до самых низких концентраций Ag^+ (около $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л) похожи на случайный разброс. Для стеклянного электрода при концентрациях Ag^+ ниже $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л наблюдаются заниженные значения E' , которые нельзя объяснить помехами за счет мешающего влияния катионов фона (для катионселективных электродов они вызывали бы положительные отклонения E'). Характер отклонений E' в области низких концентраций Ag^+ свидетельствует о снижении углового коэффициента, то есть об уменьшении чувствительности стеклянной электродной мембраны по отношению к ионам Ag^+ .

Таблица 4 Значения E' для двух типов Ag^+ –селективных электродов в растворах AgNO_3 и KNO_3 (ионная сила 2.0 моль/л)

$c(\text{Ag}^+)$, моль/л	E' , мВ для ЭАЛ-01	$c(\text{Ag}^+)$, моль/л	E' , мВ для ЭСЛ-51-07
$9.6 \cdot 10^{-5}$	-574.9	$9.7 \cdot 10^{-4}$	-411.6
$4.8 \cdot 10^{-4}$	-575.3	$3.0 \cdot 10^{-3}$	-410.5
$9.5 \cdot 10^{-4}$	-574.9	$5.1 \cdot 10^{-3}$	-409.5
$1.9 \cdot 10^{-3}$	-574.8	$7.0 \cdot 10^{-3}$	-409.5
$4.8 \cdot 10^{-3}$	-574.9	$9.9 \cdot 10^{-3}$	-409.6
$9.7 \cdot 10^{-3}$	-574.0	$3.0 \cdot 10^{-2}$	-409.7
$1.9 \cdot 10^{-2}$	-574.2	$4.9 \cdot 10^{-2}$	-409.4
$4.8 \cdot 10^{-2}$	-574.0	$7.0 \cdot 10^{-2}$	-409.5
		$9.1 \cdot 10^{-2}$	-409.4

В процессе эксплуатации мембранных электродов в течение полутора месяцев значения углового коэффициента практически не менялись; значимые изменения наблюдались через три месяца использования электродов (табл. 5). В то же время значения параметра E^0 между днями отличались более заметно.

В практике рН-метрии принято определять оба параметра градуировочной характеристики (угловой коэффициент и E^0) по двум градуировочным растворам перед каждой серией измерений. Из опыта работы с различными ИСЭ следует, что к определению градуировочных параметров целесообразно подходить отдельно. Определение углового коэффициента каждого экземпляра ИСЭ следует повторять периодически, измеряя э.д.с. в 5-7 растворах с постоянной ионной силой, охватывающих весь участок линейности зависимости (1) (при постоянной эксплуатации электрода — через 3-4 недели). Непосредственно перед анализом следует по 2-3 градуировочным растворам определять значение E^0 , используя ранее найденное значение углового коэффициента.

Таблица 5 Контроль стабильности во времени углового коэффициента градуировочной характеристики электродов ЭМ- BF_4 -01 и ЭМ- NO_3 -01

Дата	Значения k с использованием 7 градуировочных растворов		
	BF_4^- –селективные электроды		
	электрод 1	электрод 2	электрод 3
17.04	-58.9 ± 0.6	-58.7 ± 0.6	-59.1 ± 0.6
03.06	-58.5 ± 0.4	-58.7 ± 0.3	-58.7 ± 0.4
	NO_3^- –селективные электроды		
	электрод 1	электрод 2	электрод 3
	электрод 1	электрод 2	электрод 3
10.05	-59.4 ± 0.7	-58.8 ± 0.6	-60.1 ± 0.9

08.08	-56.5 ± 0.4	-57.0 ± 0.4	-56.4 ± 0.5
-------	-----------------	-----------------	-----------------

5. Оценка компонентов неопределенности результата потенциометрического определения, связанных с измерением э.д.с. и градуировкой. Результат прямого потенциометрического определения вычисляют по уравнению:

$$c = 10^{\frac{E-E^{\circ}}{k}}, \quad (6)$$

где c — концентрация определяемого иона.

В монографиях и публикациях прежних лет [18-21], а также в учебной литературе, приводится упрощенная оценка прецизионности (погрешности) потенциометрических определений, которая следует из соотношения: изменение э.д.с. на 1 мВ соответствует относительному изменению концентрации однозарядных ионов, равному 0,04 (4%). Тогда относительное стандартное отклонение результата потенциометрического определения ионов А равно:

$$\frac{s_c}{c} = 0.04 |z_A| s_E, \quad (7)$$

где z_A — заряд определяемого иона, s_E — стандартное отклонение э.д.с.

Однако это соотношение отражает лишь функциональную связь между концентрацией и э.д.с. и не учитывает неопределенность градуировки, поэтому дает явно заниженную оценку.

Рассмотрим зависимость стандартного отклонения результата потенциометрического анализа от прецизионности измерения э.д.с., если значение углового коэффициента определено предварительно, как рекомендовано в предыдущем подразделе, а параметр E° найден непосредственно перед определением при градуировке ИСЭ по одному градуировочному раствору с концентрацией c_s . Тогда уравнение аналитической функции принимает вид:

$$c = c_s \cdot 10^{\frac{E-E_s}{k}}, \quad (8)$$

где индекс s относится к градуировочному раствору. Отсюда следует, что в неопределенность результата вносят вклад неопределенности двух измерений э.д.с. и определения углового коэффициента. Применяя формулу распространения погрешностей к уравнению (8), получаем выражение для относительного стандартного отклонения результата определения:

$$\frac{s_c}{c} = 2,303 \left[2 \frac{s_E^2}{k^2} + \left(\frac{s_k}{k} \right)^2 \cdot (\lg c_s - \lg c)^2 \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (9)$$

Отсюда следует, что при использовании одного и того же измерительного прибора неопределенность результата анализа зависит от выбора градуировочного раствора и близости его концентрации к определяемой концентрации. Подставим в уравнение (9) значения $s_E = 0.2$ мВ; $\frac{s_k}{k} \approx 0.01$, типичные для большинства ИСЭ и измерительных схем, использованных в нашей работе. Предположим также, что концентрации определяемых ионов в градуировочном и анализируемом растворах отличаются на порядок, то есть $|\lg c_s - \lg c| = 1$. Тогда расчет относительного стандартного отклонения результата определения по уравн. (9) дает значение $\frac{s_c}{c} = 0.025$ (2,5%) для однозарядных ионов. При том же значении $s_E = 0.2$ мВ упрощенная оценка по уравн. (7) для однозарядных ионов оказывается заниженной в 3 раза: $\frac{s_c}{c} = 0.008$ (0.8%). В расчете на стандартное отклонение э.д.с. 1 мВ (при $\frac{s_k}{k} = 0.03$; $|\lg c_s - \lg c| = 1$) уравнение (9) дает значение относительного стандартного отклонения концентрации однозарядных ионов $\frac{s_c}{c} = 0,09$ или 9 % — выше, чем 4 % по упрощенной оценке.

Уравнение (9) показывает, что неопределенность результата анализа уменьшается при увеличении углового коэффициента; последний обратно пропорционален заряду определяемого иона. В ряде работ предложено повышать чувствительность потенциометрических определений путем «усиления отклика» [22-25]. Для этого измерительные ячейки, содержащие однотипные пары индикаторный электрод – электрод сравнения, соединяют последовательно. При измерении э.д.с. в последовательном соединении n ячеек значение углового коэффициента действительно увеличивается в n раз, а стандартное отклонение измерений э.д.с. увеличивается лишь в \sqrt{n} раз. Тогда, как следует из уравн. 9, относительное стандартное отклонение концентрации должно уменьшаться в \sqrt{n} раз. Ожидаемое уменьшение неопределенности наблюдалось при определении ионов Cu^{2+} с использованием четырех последовательно соединенных ячеек [24]. Однако при последовательном соединении n ячеек падает надежность измерений, и могут возникать дополнительные источники неопределенности. О незначительном выигрыше при "усилении" углового коэффициента свидетельствуют результаты разработки [26], в которой 4 сенсорных мембраны объединены на одной проводящей основе с операционным усилителем. Для полученной конструкции угловой коэффициент градуировочной характеристики увеличился более чем в 4 раза по сравнению с обычным ИСЭ, содержащим такую же мембрану (значения k 255.8 ± 3.8 и 57.3 ± 1.0 соответственно). Но при этом, как видно из приведенных

экспериментальных данных, относительное стандартное отклонение $\frac{s_k}{k}$ уменьшается незначительно (0.015 и 0.017 соответственно).

6. Влияние ионной среды на коэффициенты активности и остаточный диффузионный потенциал как источники неопределенности потенциометрического анализа

Реализация принципа постоянной ионной силы в потенциометрии с мембранными электродами осложняется помехами за счет влияния ионов фонового электролита, обусловленного ограниченной селективностью мембран. Если в ячейке с переносом используются растворы индивидуальных электролитов без стабилизации ионной силы, на зависимости э.д.с. от логарифма концентрации ионов наблюдаются субнёрнстовские отклонения от прямой, хотя в ячейках без переноса отклик используемых ИСЕ соответствовал теоретическому значению углового коэффициента (рис. 1).

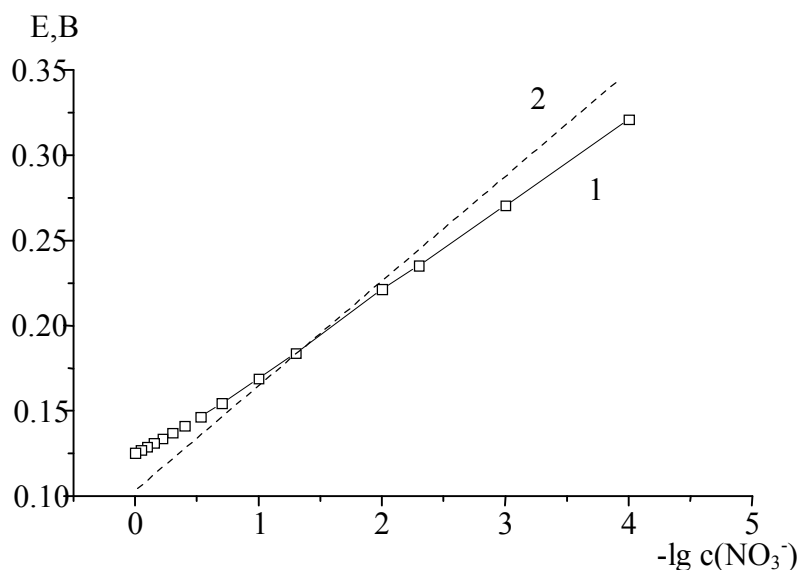


Рисунок 1 Градуировочная характеристика NO_3^- – селективного электрода в растворах KNO_3 .

1 – экспериментальные данные; 2 – прямая при $k = \frac{2,303RT}{F}$.

Отклонения от прямой обусловлены несколькими факторами, возникающими при изменении состава раствора в ячейке с переносом: (i) изменением диффузионного потенциала; (ii) зависимостью коэффициентов активности целевого иона от ионной среды; (iii) влиянием материала мембраны на общую концентрацию целевых ионов,

которое становится заметным в разбавленных растворах (менее 10^{-4} - 10^{-5} моль/л) и связано с пределом обнаружения ИСЭ [27].

Количественной мерой влияния ионной среды на диффузионный потенциал и коэффициенты активности целевых ионов является изменение величины E' при изменении ионного состава раствора (см. урavn. (5)). По мнению Н.П. Комаря, изучение этой зависимости составляло задачу первичной градуировки потенциометрической ячейки с соответствующим ИСЭ. Н.П. Комарь предложил описывать зависимость E' от ионной силы на основе известных моделей для коэффициентов активности [28-31]: уравнения Дебая-Хюккеля [28]

$$\lg f = -\frac{A\sqrt{I}}{1 + B a^o \sqrt{I}} + bI \quad (10)$$

или уравнений, линейных относительно ионной силы в дробной степени: в степени $1/2$ – в соответствии с первым приближением теории Дебая-Хюккеля; в степени $1/3$ – в соответствии с решетчатой моделью и структурной теорией растворов электролитов [16, 29-30]:

$$\lg f = b_1 I^{1/2} + b_2 I, \quad (11)$$

$$\lg f = b_3 I^{1/3} + b_4 I. \quad (12)$$

Тогда уравнения описывающих функций приобретали вид:

$$E' = E^o + k \left\{ -\frac{A\sqrt{I}}{1 + B a^o \sqrt{I}} + bI \right\}, \quad (13)$$

или

$$E' = E^o + k (b_3 I^{1/3} + b_4 I), \quad (14)$$

где $E^o = E^o_{ИСЭ} - E_{ЭС} + E_{диф}$.

Параметры E^o , a^o , b , b_1 – b_4 находили как подгоночные параметры методом регрессии и использовали для расчета коэффициентов активности ионов по уравнениям (10-12) [32-47]. Тем самым создавалась возможность градуировать потенциометрические ячейки по активностям целевых ионов и подбирать для конкретных определений градуировочные растворы с таким солевым фоном, который бы максимально приближался к солевому фону анализируемого раствора. Аналогичный подход определения активности ионов при высоких ионных силах использовался позже другими авторами [48].

Метод определения коэффициентов активности по Н.П. Комарю отличался универсальностью как в отношении ассортимента ионов, так и в отношении возможностей регулирования солевого фона растворов с помощью разных фоновых электролитов или их смесей. Недостатком метода считалось предположение об

остаточном диффузионном потенциале [49-50]. Аппроксимируя зависимость E' от ионной силы уравнениями для коэффициентов активности, тем самым полагали, что остаточный диффузионный потенциал $E_{\text{диф}}$ рассматривается как постоянная составляющая. То, что величина $E_{\text{диф}}$ при изменении ионной силы растворов могла изменяться, вносило неопределенность в оценку коэффициентов активности ионов.¹

Для проверки предположения, на котором базировался метод Н.П. Комаря, и для понимания специфики потенциометрических измерений необходимо было бы разделить эффекты, связанные с изменениями коэффициентов активности ионов и остаточного диффузионного потенциала. Общеизвестно, что это нельзя сделать термодинамически строгими методами. Тогда представляет интерес найти диапазоны концентраций, где преобладает один из эффектов. Такая возможность была обнаружена при исследовании катионселективных электродов и оценке тренда диффузионного потенциала по уравнению Гендерсона [10]. Для катионселективных электродов значения k положительны, тогда величины $E_{\text{диф}}$ и $k \lg f_A$ в уравн. (5) с ростом концентрации или ионной силы раствора должны меняться в разных направлениях: величина $E_{\text{диф}}$, как следует из уравнения Гендерсона, становится более положительной, а $k \lg f_A$ — более отрицательной². О том, какой эффект преобладает, можно судить по виду зависимости E' от концентрации раствора. Так, при измерениях с Ca^{2+} -селективным электродом величина E' уменьшается с увеличением концентрации CaCl_2 или ионной силы раствора вплоть до 0.3 моль/л, следовательно, здесь изменение ионной среды более существенно влияет на коэффициент активности ионов кальция, чем на остаточный диффузионный потенциал (рис. 2).

¹ В.А. Рабинович формулировал это предположение как «независимость $E_{\text{диф}}$ при постоянной ионной силе от состава раствора» и считал его особо сомнительным [50, с. 78]. Конечно, это не то предположение, которое использовалось при выводе уравнений (13-14). Эффекты, связанные с изменением состава раствора при постоянной ионной силе, исследовались независимо как отклонения E' от постоянного значения при изменении концентрации целевых ионов при постоянной ионной силе.

² Речь идет об умеренных значениях ионной силы — не выше 0.1–0.2 моль/л. В некоторых более концентрированных растворах зависимость $\lg f_A$ проходит через минимум и далее растет [190].

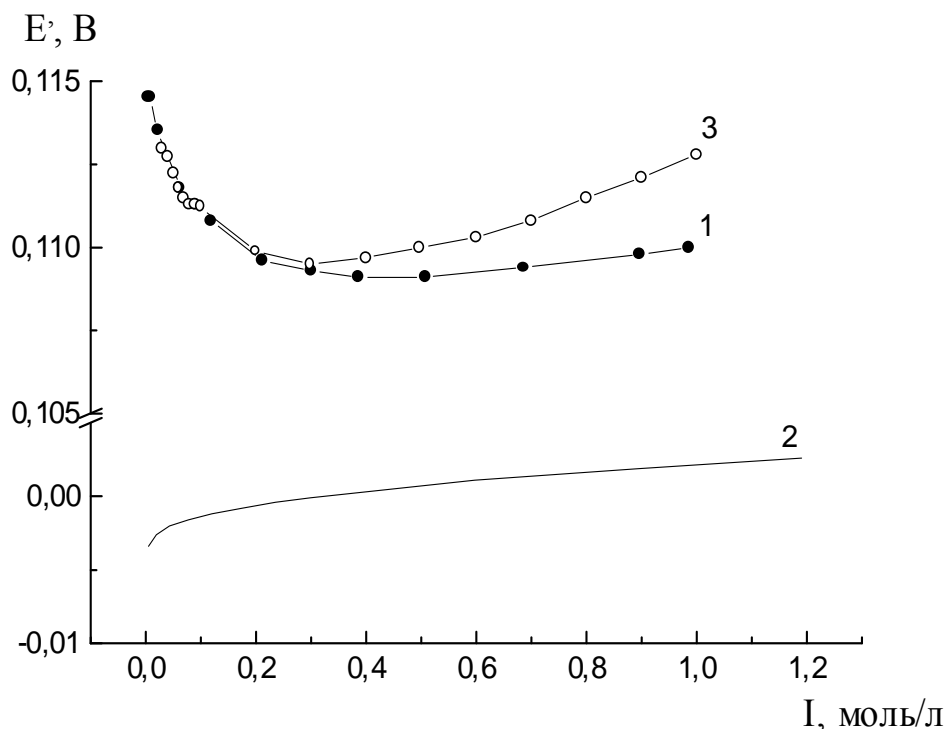
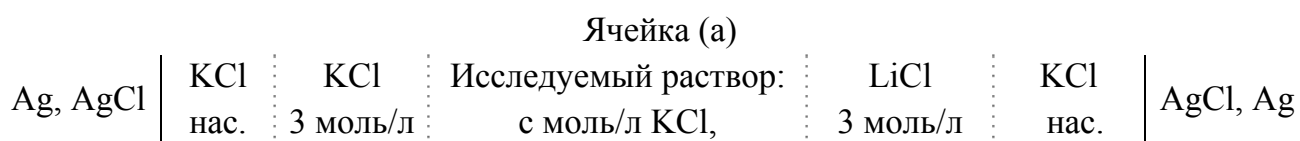


Рисунок 2 Зависимость $E'_i \text{ Ca}^{2+}$ -селективного электрода от ионной силы раствора; 1 – E' в растворах CaCl_2 ; 2 – $E_{\text{диф}}$ в этих же растворах, рассчитанные по уравнению Гендерсона; 3 – E' в растворах 3,0 ммоль/л CaCl_2 в присутствии фонового электролита NaCl .

Изменяя концентрацию электролита в широких пределах, на зависимостях E' для катионселективных электродов можно ожидать появления максимума, который соответствует взаимной компенсации двух противоположно направленных эффектов. Это предположение подтвердилось при изучении зависимости E' K^+ -селективного электрода от концентрации KCl в диапазоне от $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л до 0,1 моль/л (рис. 3). Зависимости, представленные на рис. 3, получены следующим образом. Обычно используемый в качестве соединительного электролита хлорид калия не пригоден при измерениях с K^+ -селективным электродом, поскольку на концентрацию раствора в ячейке может влиять диффузия ионов калия из жидкостного соединения.

Поэтому электролитический ключ при измерении э.д.с. заполняли растворами LiCl или NaCl , а поправку на разность диффузионных потенциалов, обусловленную заменой LiCl или NaCl на KCl в жидкостном соединении, определили из независимого эксперимента, используя два полуэлемента ЭВЛ-1МЗ в составе следующих ячеек:



			(I-с) моль/л LiCl			
			Ячейка (б)			
Ag, AgCl	KCl нас.	KCl 3 моль/л	Исследуемый раствор: с моль/л KCl, (I-с) моль/л LiCl	NaCl 3.5 моль/л	KCl нас.	AgCl, Ag

Примеры исследования разностей диффузионных потенциалов приведены в табл. 6; из нее также видно, что при низких значениях ионной силы исследуемого раствора значения разностей хорошо согласуются с расчетами по уравнению Гендерсона.

Таблица 6 Разность диффузионных потенциалов, обусловленная заменой в жидкостном соединении раствора 3 моль/л LiCl (а) и 3,5 моль/л NaCl (б) на 3 моль/л KCl, измеренная в ячейках:

I, моль/л	Ячейка (а)		Ячейка (б)	
	$\Delta E_{\text{диф.}}$ (эксп.), мВ	$\Delta E_{\text{диф.}}$ (расч.), мВ	$\Delta E_{\text{диф.}}$ (эксп.), мВ	$\Delta E_{\text{диф.}}$ (расч.), мВ
0.005	-42.0	-42.5	—	—
0.01	-38.3	-38.1	—	—
0.05	-28.0	-26.6	-15.8	-16.0
0.1	-23.4	-21.7	-13.1	-13.2
0.2	-19.3	-16.8	-10.5	-10.4
0.5	-12.5	-10.8	-7.1	-6.8
0.7	-10.5	-8.6	-6.1	-5.6
1.0	-9.0	-6.6	-4.9	-4.4
2.0	-4.5	-3.0	—	—
3.0	-2.4	-1.2	—	—

С учетом найденных таким образом поправок получены данные для ячеек с K^+ -селективным электродом и жидкостным соединением, заполненным KCl (рис. 3).

На зависимостях E' наблюдается максимум при концентрации KCl около 0.01 моль/л. Это позволяет утверждать, что с ростом концентрации электролита до 0.01 моль/л преобладает изменение остаточного диффузионного потенциала, а при более высоких концентрациях KCl изменяется в основном коэффициент активности иона K^+ .

При измерении э.д.с. с K^+ -селективным электродом в ячейке, где электролитический ключ заполнен раствором LiCl, характер зависимости E' свидетельствует о преимущественном изменении диффузионного потенциала (рис. 4). Аналогично выглядела зависимость, если электролитический ключ заполняли раствором NaCl.

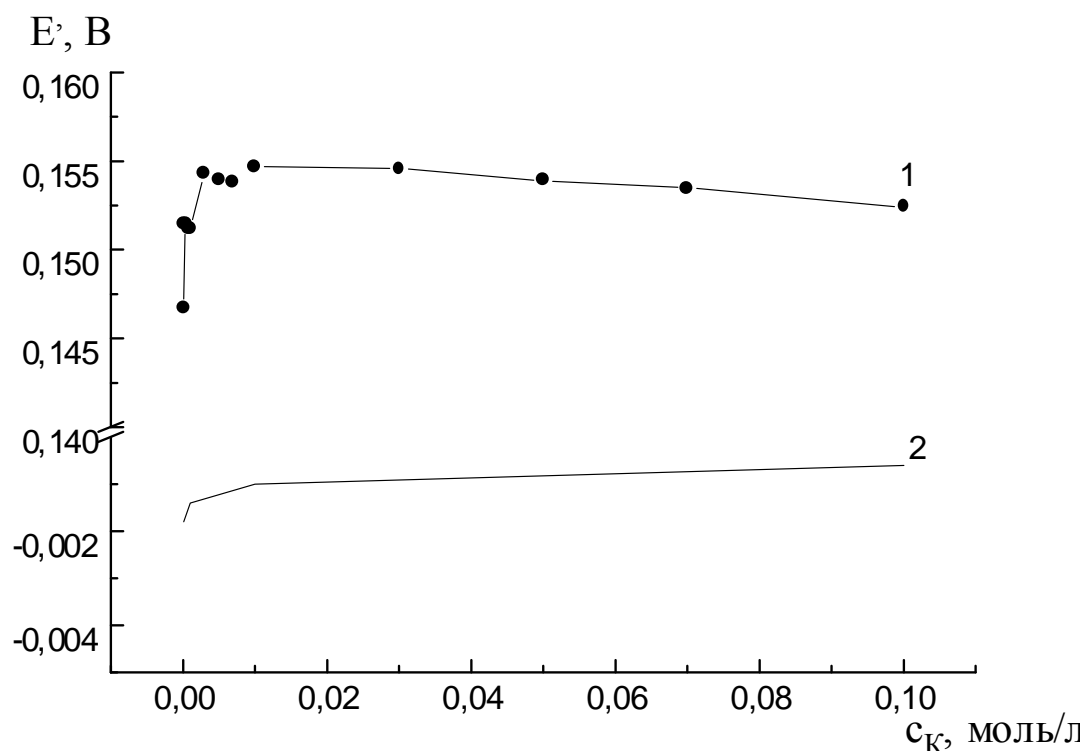


Рис. 3 Зависимость величины E' для K^+ -селективного электрода в растворе KCl от концентрации раствора (жидкостное соединение заполнено раствором 3 моль/л KCl); 1 – E' ; 2 – $E_{\text{диф}}$ по уравнению Гендерсона.

Таким образом, если жидкостное соединение заполнено не равнопереносящим электролитом, поправки на коэффициенты активности иона K^+ лишены смысла. Влияние состава раствора на э.д.с. ячейки с K^+ -селективным электродом и LiCl в электролитическом ключе описано уравнением

$$E = E^{\circ} + (k + 0.0156)\lg c - 0.0263 c^2, \quad (14)$$

вид которого выбран с учетом следствий из уравнения Гендерсона. Эту зависимость можно использовать для градуировки K^+ -селективных электродов по растворам KCl без стабилизации ионной силы. Получаемые значения k совпадают с результатами градуировки при постоянной ионной силе (0.5 моль/л NaCl), например, в первом случае $k = 57 \pm 2$ мВ, во втором — 56 ± 1 мВ. В то же время описание э.д.с., измеренной в ячейке с LiCl в электролитическом ключе, линейной зависимостью от логарифма концентрации KCl или активности K^+ дает завышенные значения углового коэффициента: 72 ± 2 и 74 ± 2 мВ соответственно. Применение индивидуальных растворов KCl для изучения градуировочной зависимости калийселективных электродов имеет то преимущество, что позволяет более объективно охарактеризовать

работу электрода в области низких концентраций ионов K^+ , в которой при использовании растворов с постоянной ионной силой возникают помехи за счет катионов фонового электролита.

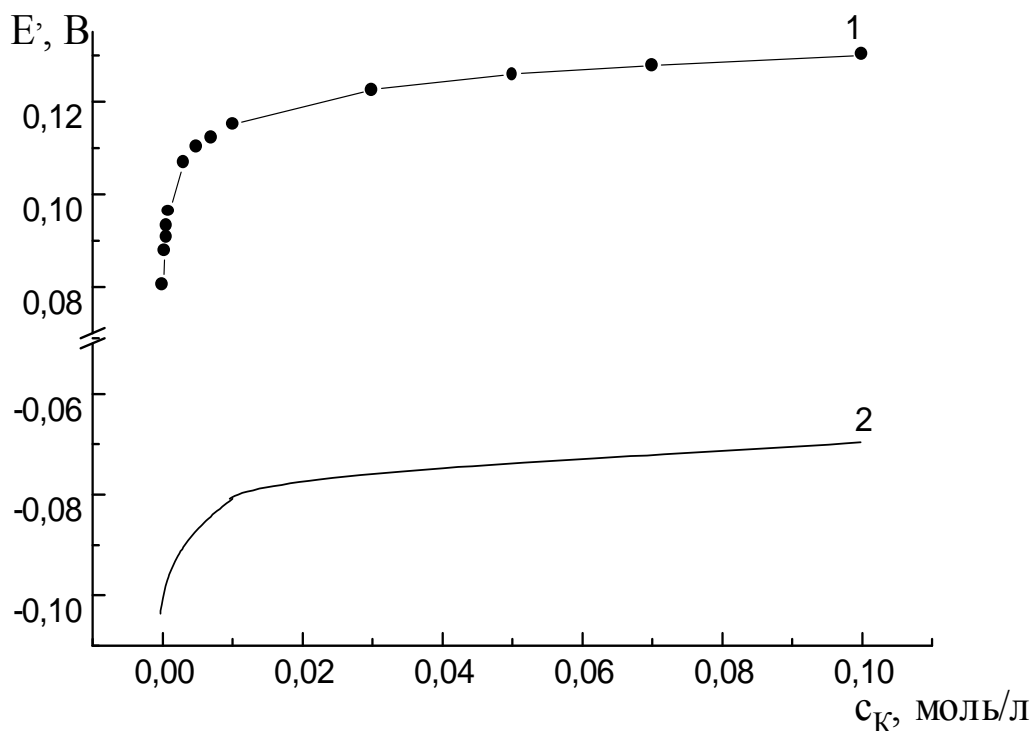


Рис. 4 Зависимость величины E' для K^+ -селективного электрода в растворе KCl от концентрации раствора (жидкостное соединение заполнено раствором 3 моль/л LiCl); 1 – E' ; 2 – $E_{\text{диф}}$ по уравнению Гендерсона.

Таким образом, в случае катионселективных электродов сам вид зависимости E' от концентрации или ионной силы показывает, какой эффект преобладает в каждой области концентраций – изменение $E_{\text{диф}}$, или $\lg f_A$. В случае анионселективных электродов угол наклона k отрицательный, и два последних слагаемых в уравн. (5) симбатно изменяются с ростом концентрации или ионной силы раствора: и увеличение $E_{\text{диф}}$, и уменьшение $\lg f_A$ приводят к росту E' (рис. 5). Испытание метода Н.П. Комаря начиналось с анионселективных электродов — хлорид- и фторидселективного [36-40]. В связи с этим длительное время не получалось проверить, насколько приемлемо основное допущение метода.

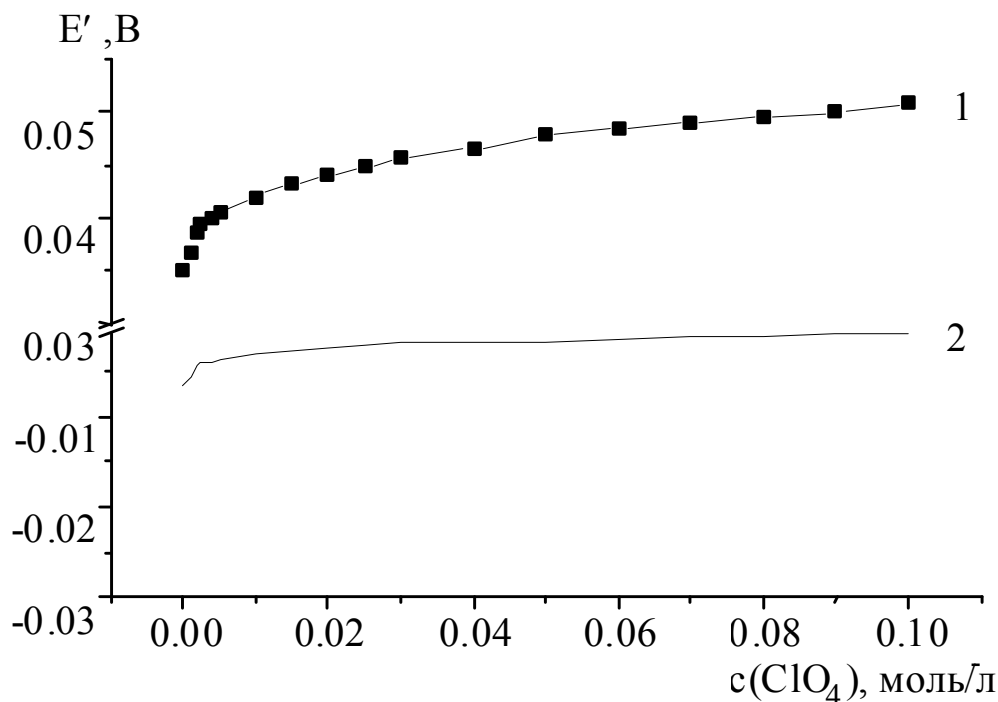


Рис. 5 Зависимость величины E' для ClO_4^- -селективного электрода в растворе NaClO_4 от концентрации раствора; 1 – E' ; 2 – $E_{\text{диф}}$ по уравнению Гендерсона.

В областях, где изменение E' определяется влиянием ионной среды на коэффициенты активности потенциалопределяющих ионов, найдены параметры уравнений (13, 14), для расчета коэффициентов активности катионов Ag^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , анионов BF_4^- , ClO_4^- , NO_3^- , додецилсульфата [41-47] (табл. 7).

Эти данные позволяют оценить неопределенность, связанную с изменениями коэффициентов активности ионов при варьировании состава раствора и установить, в какой мере нужно стабилизировать ионную силу для элиминирования соответствующего компонента неопределенности.

Таблица 7. Параметры уравнений для расчета коэффициентов активности ионов

$\lg f = -\frac{A\sqrt{I}}{1 + B\overset{\circ}{a}\sqrt{I}} + bI$					
Ион	Состав раствора (I , моль/л)	$\overset{\circ}{a}$	$S_a^2, 10^{-2}$	b	$S_b^2, 10^{-5}$
Ag^+	$\text{AgNO}_3 + \text{KNO}_3$ ($1 \cdot 10^{-2}$ –2.7)	1.86	0.134	–0.077	0.226
$\lg f = b_3 I^{1/3} + b_4 I$					

		b_3	$s_{b_3}^2, 10^{-5}$	b_4	$s_{b_4}^2, 10^{-5}$
K^+	KCl + NaCl ($5 \cdot 10^{-2}$ –1.0)	–0.36	15	0.121	7.2
Ca^{2+}	$CaCl_2$ ($9 \cdot 10^{-3}$ –1.0)	–0.573	1.8	0.320	1.0
Ca^{2+}	$CaCl_2$ + NaCl ($3 \cdot 10^{-2}$ –1.0)	–0.661	2.6	0.502	1.4
Mg^{2+}	$MgCl_2$ ($9 \cdot 10^{-3}$ –1.0)	–0.526	4.1	0.338	2.4
NH_4^+	NH_4Cl ($1 \cdot 10^{-3}$ –1.0)	–0.33	140	—	—
NH_4^+	NH_4Cl + LiCl ($5 \cdot 10^{-3}$ –2.3)	–0.152	1.1	0.072	0.28
BF_4^-	$NaBF_4$ +NaCl (10^{-2} - 3.0)	–0.498	1.7		
ClO_4^-	$NaClO_4$ (10^{-2} - 0.1)	–0.402	1.3	–	
	$NaClO_4$ +NaCl (10^{-2} - 3.0)	–0.412	1.9	0.075	0.3
NO_3^-	$NaNO_3$ (10^{-2} - 1.0)	–0.312	2.9	–	
	KNO_3 (10^{-2} - 1.0)	–0.15	18	–0.15	9.6
	KNO_3 + KCl (1:1) (10^{-2} - 2.0)	–0.244	18	–0.088	16
DS^-	$NaDS$ +NaCl (10^{-3} - 1.0)	–0.259 ($9 \cdot 10^{-4}$)	90	0.382 ($9 \cdot 10^{-4}$)	90

7. Неопределенность измерения э.д.с. и условия определения коэффициентов селективности мембранных электродов

Потенциометрический коэффициент селективности $K_{A,B}^{Pot}$ [51] входит в уравнение градуировочной характеристики для мембранных электродов как параметр, описывающий влияние мешающих ионов с тем же знаком заряда, что и целевой ион:

$$E = E^{\circ} + k \lg(c_A + K_{A,B}^{Pot} \cdot c_B). \quad (15)$$

Требования к надежности определения коэффициента селективности возрастают, если его используют для введения расчетных поправок на мешающее влияние. Для определения коэффициентов селективности предпочтительнее

использовать методы смешанных растворов, содержащих первичный ион А и мешающий В [51]. Нами ранее была предложена модификация метода, касающаяся состава смешанных растворов: в серии измерений концентрации солей, содержащих ионы А и В изменялись так, чтобы сумма концентраций оставалась постоянной. В случае электролитов 1:1 при этом остается постоянной и ионная сила.

В серии таких растворов величина E' не меняется, если помехи за счет мешающих ионов пренебрежимо малы: $K_{A,B}^{Pot} \cdot c_B \ll c_A$; тогда, согласно уравн. (5), $E' = E^\ominus$. Влияние мешающих ионов выражается в отклонении E' от постоянного значения при уменьшении концентрации целевого иона А (рис. 6)

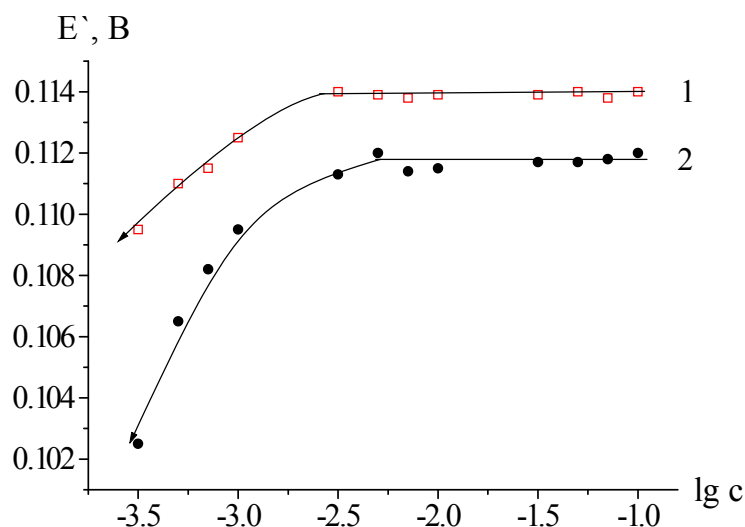


Рис. 6 Зависимость E' для BF_4^- – селективного электрода от логарифма концентрации ионов BF_4^- в растворах, содержащих NaBF_4 и NaCl : 1 – ионная сила 1 моль/л; 2 – ионная сила 2 моль/л.

Значения отклонений $\Delta E = E' - E^\ominus$ в точках наклонной части зависимости используются для расчета коэффициента селективности по уравнению:

$$K_{A,B}^{Pot} = \frac{c_A}{c_B} \left(10^{\Delta E / k} - 1 \right). \quad (16)$$

Неопределенность результата зависит от неопределенности измерения э.д.с. и определения углового коэффициента в соответствии с уравнением [17]:

$$\frac{S_{K^{Pot}}}{K_{A,B}^{Pot}} = \frac{2,303 \cdot 10^{\Delta E/k}}{k(10^{\Delta E/k} - 1)} \cdot \left[2s_E^2 + \left[\Delta E + k \lg \frac{c_1}{c_2} \right]^2 \cdot \left(\frac{s_k}{k} \right)^2 \right]^{1/2}, \quad (17)$$

где c_1 – концентрация иона А в растворе, по которому определено значение E^\ominus , c_2 – концентрация целевого иона А в растворе, по которому определено ΔE .

На рис. 7 приведена зависимость относительного стандартного отклонения коэффициента селективности $\frac{s_{K^{Pot}}}{K_{A,B}}$ от значения ΔE . При построении принято, что стандартное отклонение э.д.с. $s_E = 0.2$ мВ, относительное стандартное отклонение углового коэффициента $\frac{s_k}{k} = 0.01$, а концентрации c_1 и c_2 в растворах для определения E^\ominus и ΔE отличаются на три порядка: $\left| \lg \frac{c_1}{c_2} \right| = 3$.

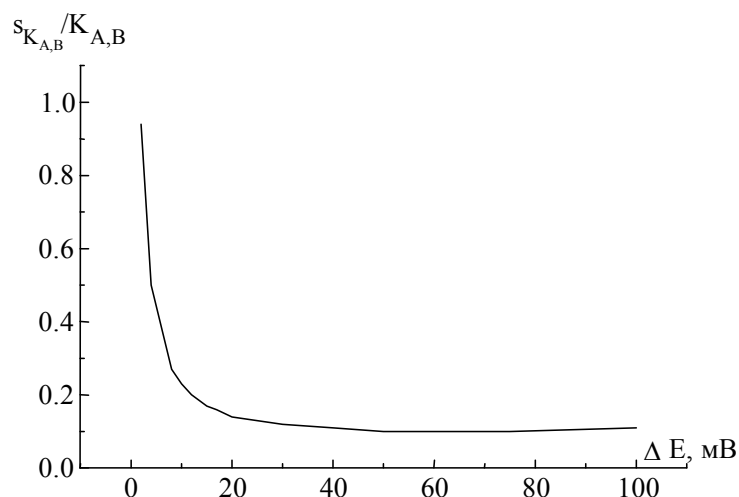


Рис. 7 Зависимость относительного стандартного отклонения коэффициента селективности от значения ΔE .

Вид графика практически не менялся при увеличении s_E от 0.2 мВ до 0.5 мВ. Из графика видно, что неопределенность коэффициента селективности начинает возрастать при $\Delta E < 20$ мВ. Значение $\Delta E = 20$ мВ отвечает примерно одинаковым вкладам целевых и мешающих ионов в аналитический сигнал, когда $c_A \approx K_{A,B}^{Pot} c_B$ или

$$\frac{c_A}{c_B} \approx K_{A,B}^{Pot}.$$

Более резкое увеличение неопределенности ожидается при $\Delta E < 10$ мВ. Поэтому критерием выбора экспериментальных точек для расчета коэффициента селективности может быть условие:

$$\Delta E > 10 \text{ мВ}. \quad (18)$$

Следует подчеркнуть, что этот предел намного превышает стандартное отклонение измерения э.д.с., которое иногда считают нижней границей значений ΔE [52].

Экспериментальные исследования селективности многочисленных образцов коммерческих мембранных электродов [17] подтвердили ожидаемую зависимость (7). Действительно, при $\Delta E < 10$ мВ разброс результатов определения $K_{A,B}^{Pot}$ увеличивался, тогда как при $\Delta E > 10$ мВ значения коэффициента селективности практически не зависели от значения ΔE , то есть от соотношения концентраций целевых и мешающих ионов. Примеры определений приведены в табл. 8 и 9.

Таблица 8 Результаты определения коэффициентов селективности BF_4^- – селективных электродов $K_{\text{BF}_4, I}^{Pot}$ в растворах $\text{NaBF}_4 + \text{NaI}$, ионная сила 0.1 моль/л

Концентрация BF_4^- , моль/л	электрод 1		электрод 2		электрод 3	
	ΔE , мВ	$K_{\text{BF}_4, I}^{Pot}$	ΔE , мВ	$K_{\text{BF}_4, I}^{Pot}$	ΔE , мВ	$K_{\text{BF}_4, I}^{Pot}$
$1 \cdot 10^{-2}$	25.9	0.196	24.4	0.178	26.4	0.202
$2 \cdot 10^{-2}$	14.2	0.188	13.9	0.183	14.6	0.195
$3 \cdot 10^{-2}$	5.6	0.106	4.7	0.088	6.1	0.117
$4 \cdot 10^{-2}$	4.5	0.130	4.6	0.133	4.5	0.130
$5 \cdot 10^{-2}$	2.6	0.108	1.9	0.078	2.7	0.112
$6 \cdot 10^{-2}$	2.2	0.136	2.6	0.162	2.2	0.136

Таблица 9 Результаты определения коэффициентов селективности ClO_4^- – селективных электродов $K_{\text{ClO}_4, \text{NO}_3}^{Pot}$ в растворах $\text{NaClO}_4 + \text{NaNO}_3$, ионная сила 1.0 моль/л

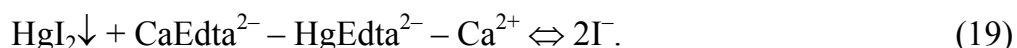
$\frac{c(\text{ClO}_4^-)}{c(\text{NO}_3^-)}$	электрод 1		электрод 2	
	ΔE , мВ	$K_{\text{ClO}_4, \text{NO}_3}^{Pot}, 10^{-3}$	ΔE , мВ	$K_{\text{ClO}_4, \text{NO}_3}^{Pot}, 10^{-3}$
$5.1 \cdot 10^{-5}$	78.7	1.03	64.8	0.58
$9.9 \cdot 10^{-5}$	61.8	1.00	48.8	0.56
$3.0 \cdot 10^{-4}$	36.9	0.91	27.3	0.58
$5.1 \cdot 10^{-4}$	27.3	0.96	19.7	0.58
$7.0 \cdot 10^{-4}$	22.0	0.95	15.3	0.57
$9.9 \cdot 10^{-4}$	17.2	0.94	11.8	0.58
$3.1 \cdot 10^{-3}$	6.6	0.89	3.7	0.47
$5.1 \cdot 10^{-3}$	4.0	0.85	2.5	0.52
$7.1 \cdot 10^{-3}$	2.6	0.76	1.5	0.43
$1.0 \cdot 10^{-2}$	2.2	0.90	1.3	0.53

Ограничение (17) играет особенно заметную роль при определении малых значений коэффициентов селективности. Нужное соотношение концентраций может

быть найдено по уравнению $\frac{c_A}{c_B} \sim 2K_{A,B}^{Pot}$. При малых значениях $K_{A,B}^{Pot}$ измерения приходится выполнять в области малых концентраций целевого иона, где отклонения E' , вызванные мешающими ионами, трудно отличить от отклонений, связанных с пределом определения, точнее, с изменением концентрации раствора за счет диффузии ионов из мембраны. Как правило, результаты таких определений $K_{A,B}^{Pot}$ оказываются завышенными.

В растворах, приготовленных последовательным разбавлением, предел определения большинства ИСЭ соответствует общей концентрации целевого иона $10^{-4} - 10^{-5}$ моль/л. В связи с этим в таких растворах нельзя надежно определить коэффициенты селективности, значения которых ниже $10^{-5} - 10^{-6}$. Для оценки малых $K_{A,B}^{Pot}$ необходимо использовать ионобufferные растворы, в которых низкая равновесная концентрация целевых ионов стабилизируется за счет химической реакции [53-59]. Такая возможность продемонстрирована на примере йодидселективного электрода Crytur 53-17 с твердой мембраной на основе AgI. Литературные данные о коэффициентах селективности электродов такого типа вызывают сомнения: значение коэффициента селективности по отношению к Cl^- равно $4 \cdot 10^{-6}$, по отношению к NO_3^- — 10^{-5} [60]. С точки зрения функционирования мембраны непонятно, почему большее значение коэффициента селективности относится к ионам NO_3^- , которые, в отличие от Cl^- , не замещают ионы I^- в электродноактивном веществе мембраны.

Для оценки коэффициента селективности электрода Crytur 53-17 по отношению к NO_3^- нами использована йодид-буферная система, состоящая из осадка йодида ртути (II) и раствора, содержащего комплексоны $HgEdta^{2-}$, $CaEdta^{2-}$ и несвязанные ионы кальция [54]. Буферное действие по отношению к ионам I^- обеспечивает реакция:



Состав раствора над осадком йодида ртути (II) оптимизирован таким образом, чтобы система имела максимальную буферную емкость при ионной силе 0.1 моль/л. Ниже указаны молярные концентрации реагентов, используемых для приготовления раствора с оптимальным составом [54]:

$$\begin{aligned} c(Hg(NO_3)_2) &= 3.4 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}; \quad c(Ca(NO_3)_2) = 1.32 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}; \\ c(Na_2H_2Edta) &= 9.1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}; \quad c(NaOH) = 5.04 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}; \\ c(HNO_3) &= 3.22 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л (содержалась в исходном растворе } Hg(NO_3)_2). \end{aligned}$$

Молярная концентрация NO_3^- в растворе равна 0.065 моль/л.

С использованием литературных данных о константах устойчивости комплексов и произведении растворимости HgI_2 , для йодидбуферной системы рассчитано значение:

$$pI = -\lg [I^-] = 8,63 + 0,5 \{ \lg c_{Hg} + \lg (c_{Ca} - c_{Edta} + c_{Hg}) - \lg (c_{Edta} - c_{Hg}) \} = 7.46.$$

Принимая $K_{I,NO_3}^{Pot} = 1 \cdot 10^{-5}$, можно предвидеть, каким окажется результат экспериментального определения ионов I^- с электродом Crytur 53-17 в буферной системе, содержащей 0.065 моль/л NO_3^- :

$$pI = -\lg (10^{-7.46} + 1 \cdot 10^{-5} \cdot 0.065) = 6.16. \quad (20)$$

Однако в действительности экспериментально получено значение

$$pI_{изм} = -\lg [I^-] = 7.39 \pm 0.05,$$

лишь несколько заниженное по сравнению с расчетным 7.46. Считая, что отклонение измеренного значения $pI_{изм}$ от рассчитанного по уравн. (20) обусловлено влиянием нитрат-ионов, получаем оценку K_{I,NO_3}^{Pot} :

$$K_{I,NO_3}^{Pot} = \frac{10^{-7.39} - 10^{-7.46}}{0.065} = 9 \cdot 10^{-8} \approx 1 \cdot 10^{-7}, \quad (21)$$

Она значительно ниже, чем литературные данные, ниже, чем значение коэффициента селективности по отношению к Cl^- , и лучше согласуется с представлениями о механизме селективности твердых мембран на основе соединений серебра(I). Влияние нитрата, не образующего малорастворимой соли с ионами Ag^+ , должно быть незначительным, во всяком случае, более слабым, чем влияние хлорида.

К сожалению, продемонстрированный способ оценивания коэффициентов селективности не универсален, поскольку ассортимент ионобufferных систем ограничен, а электроды с жидкими мембранами дают неадекватный отклик в системах с комплексообразованием. Во всяком случае, следует с осторожностью относиться к значениям коэффициентов селективности ниже 10^{-4} , если они получены по стандартным методикам.

Выводы

В результате систематического исследования неопределенности потенциометрических измерений с мембранными электродами получены оценки стандартного отклонения э.д.с. Установлено, что их значения мало зависят от разновидности мембранного электрода и близки к литературным данным о разбросе значений э.д.с., обусловленном влиянием жидкостного соединения со свободной диффузией. Исследованы междневные колебания градуировочных параметров и установлено, что постоянная составляющая э.д.с. E^0 характеризуется большим разбросом, чем угловой коэффициент градуировочной характеристики. На этой основе рекомендовано раздельное определение каждого из параметров при градуировке

потенциометрических ячеек. Определение углового коэффициента каждого экземпляра ИСЭ следует повторять периодически, измеряя э.д.с. в 5-7 растворах с постоянной ионной силой, охватывающих весь участок линейного отклика. Значение E^0 следует определять непосредственно перед анализом по 2-3 градуировочным растворам с постоянной ионной силой, ионный состав которых близок к анализируемому раствору, используя ранее найденное значение углового коэффициента. Получены оценки компонента неопределенности результата потенциометрического анализа, связанного с измерением аналитического сигнала и определением градуировочных параметров. Они заметно превышают распространенную упрощенную оценку: разброс э.д.с. 1 мВ – относительная неопределенность концентрации однозарядных ионов 4 %.

Проверена справедливость допущений об остаточном диффузионном потенциале, на которых основано определение коэффициентов активности ионов по Н.П. Комарю. Впервые экспериментально обнаружены диапазоны ионной силы, где преобладает каждый из эффектов. С ростом концентрации индивидуального электролита или ионной силы до 0.01 моль/л в ячейках с равнопереносящим электролитом в жидкостном соединении преобладает изменение остаточного диффузионного потенциала, а при более высоких концентрациях/ионных силах изменяется в основном коэффициент активности иона. Приведены таблицы параметров, описывающих влияние ионной силы раствора на аналитический сигнал потенциометрии. Эти данные позволяют оценить неопределенность, связанную с изменениями коэффициентов активности ионов при варьировании состава раствора и установить, с какой точностью нужно стабилизировать ионную силу для элиминирования соответствующего компонента неопределенности.

Данные о неопределенности э.д.с. и градуировки использованы для выбора условий получения надежных значений потенциометрических коэффициентов селективности мембранных электродов. Показано, что надежность оценки по стандартным методикам снижается, если коэффициенты селективности имеют значения ниже 10^{-4} .

Литература

1. ГОСТ 4386-81. Вода питьевая. Методы определения массовой концентрации фтора / В сб. Вода питьевая. Методы анализа – М.: Изд-во стандартов, 1984. – С. 120-128.
2. Дмитриев М.Т., Казнина Н.И., Пинигина И.А. Санитарно-химический анализ загрязняющих веществ в окружающей среде. – М.: Химия, 1989. – 368 с.
3. Другов Ю.С. Экологическая аналитическая химия. – М.-Санкт-Петербург: Анатолия, 2000. – 432 с.
4. Контроль химических и биологических параметров окружающей среды / Под ред. Л.К.Исаева. Эколо-анал. информ. центр «Союз». – СПб: Крисмас+, 1998. – 896 с.
5. Державні санітарні норми та правила "Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною" (ДСанПіН 2.2.4-171-10)
6. Maas A.H.J., Covington A.K., Kelly P.M. Status of the reference method for the determination of ionized calcium in serum, plasma and whole blood // Proc. 5th Symp. "Ion-Select. Electrode.", Mátrafüred. – Oxford, New York, Budapest. – 1989. – P.481-489.
7. A Designated Comparison Method for the Measurement of Ionized Calcium in Serum; Approved Standard // NCCLS document C39-A (ISBN 1-56238-398-1). NCCLS, 940 West Valley Road, Suite 1400, Wayne, Pennsylvania 19087-1898, USA 2000.
8. Khalil S. A. H., Moody G.J., Thomas J.D.R. Ion-selective electrode determination of sodium and potassium in blood and urine // Anal. Lett. – 1986. – V.19, № 17-18. – P.1809-1830.
9. Бейтс Р. Определение pH. Теория и практика: Пер. с англ. 2-е изд. – Л.: Химия, 1972. – 400 с.
10. Henderson P. Zur Thermodynamik der Flussigkeitsketten // Z. Phys. Chem. – 1907. – V.59. – S.118-127.
11. Пустыльник Е.И. Статистические методы анализа и обработки наблюдений. – М.: Наука, 1968. – С.188.
12. Рысс И.Г. Химия фтора и его неорганических соединений. – М.: Гос. научн.-тех. изд-во хим. лит., 1956. – 718 с.
13. Керейчук А.С., Назарова Т.Ф., Черняева Л.В. Изучение метрологических характеристик и условий применения нитратного электрода методами математической статистики // В сб. Ионный обмен и ионометрия. Вып.8. – Л.: Изд-во Ленингр. ун-та. – 1993. – С.143-155.
14. Davison W., Harbinson T.R. Performance of reference electrodes with free diffusion junctions. The effect of ionic strength and bore size on junctions with simple cylindrical geometry // Anal. Chim. Acta. – 1986. – V.187. – P.55-56.
15. Морф В. Принципы работы ионоселективных электродов и мембранный транспорт: Пер. с англ. – М.: Мир, 1985. – 280 с.

16. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов: Пер. с англ. – М.: Иностран. лит., 1963. – 646 с.
17. Коэффициенты селективности мембранных электродов и устранение влияния матрицы в ионометрии (обобщающая статья) / Логинова Л.П., Решетняк Е.А., Маслий О.Г., Чернышова О.С. // Вісн. Харк. націон. ун-ту. – 1999. – № 454. Хімія. Вип.4(27). – С. 47–57.
18. Корыта И., Штулик К. Ионоселективные электроды: Пер. с чешск. – М.: Мир, 1989. – 272 с.
19. Никольский Б.П., Матерова Е.А. Ионоселективные электроды. – Л.: Химия, 1980. – 240 с.
20. Ionenselektive Sensoren / Simon V., Wuhrmann H.R., Vašak M., Pioda L.A.R., Dohner R., Štefanac Z. // Angew. Chem. – 1970. – V. 82, № 11. – P.433-443.
21. Horvai C., Toth K., Pungor E. The precision of potentiometric measurements // Bunseki kagaku. – 1981. – V.30, № 12. – P.117-124.
22. Suzuki K., Tonda K., Shirai T. Response amplification of ion-selective electrode // Anal. Lett. – 1987. – V.20, № 11. – P.1773-1779.
23. Stepak R. Application of CCS as a means to enhance the sensitivity of potentiometric analysis // Fresenius Z. Anal. Chem. – 1987. – V.315. – P.629.
24. Stepak R. Comparison of the potentiometric determination of copper with the CCS and SC methods // Fresenius Z. Anal. Chem. – 1987. – V.328. – P.268.
25. Gao S., Xiao J., Nic L. Электрохимическое поведение многослойных ИСЭ, соединенных последовательно, и эффект Нернстовского умножения // Гаоден сюэсяю хуасюэ сюэбао, Chem. J. Chin. Univ. – 1988. – V.9, № 6. – P.568-573.
26. Construction and evaluation of ion selective electrodes for perchlorate with a summing operational amplifier: Application to pyrotechnics mixtures analysis / Perez-Olmos R., Rios A., Martin M.P., Lapa R.A.S., Lima J.L.F.C. // Analyst. – 1999. – V.124, № 1. – P.97-100.
27. Midgley D. Detection limits of ion-selective electrodes // Ion-selec. Electrode Rev. – 1981. – V.3, № 1. – P.43-104.
28. Hückel E. Zur Theorie konzentrierterer wässriger Lösungen starker Elektrolyte // Phys. Z. – 1925. – B.26. – S.93-147.
29. Карельсон М.М. Структурная теория растворов электролитов. I. Введение // Реакц. способн. орг. соед. – Тарту. – 1984. – Т.21, вып. 2(74). – С.168-187.
30. Карельсон М.М., Сепп Т. Структурная теория растворов электролитов. II. Коэффициенты активности 1:1 - электролитов в водных растворах // Реакц. способн. орг. соед. – Тарту. – 1984. – Т.21, вып. 3(75). – С.339-369.
31. Кумок В.Н., Кулешова О.Н., Карабин Л.А. Произведения растворимости. – Новосибирск: Наука, 1983. – 267 с.

32. Комарь Н.П., Кафтанов А.З. Стандартизация цепей с переносом, предназначенных для измерения $pH \equiv p(H_3O^+)$ // Ж. физ. химии. – 1973. – Т.47, № 3. – С.643-646.
33. Комарь Н.П. К вопросу об измерении коэффициентов активности отдельных ионов и стандартизации ионометрических установок // Ж. физ. химии. – 1976. – Т. 50, № 3. – С.612-614.
34. Комарь Н.П., Рубцов М.И. Коэффициенты активности оксоний-ионов на фоне хлорида натрия в интервале 20 –60 °С // Ж. физ. химии. – 1974. – Т.48, № 12. – С. 199-200.
35. Комарь Н.П., Рубцов М.И. Коэффициенты активности гидроксильных ионов на фоне хлорида калия в интервале 20 –60 °С // Ж. физ. химии. – 1974. – Т.48, № 12. – С. 2614-2615.
36. Комарь Н.П., Логинова Л.П. Калибровка рCl–метрической установки // Матер. Всес. научн.-техн. совещ. «Аналитическое приборостроение. Методы и приборы для анализа жидких сред». – Тбилиси. – 1975. - Т. 2-4. – С.240-244.
37. Комарь Н.П., Логинова Л.П. Параметры рCl–метрической установки в растворах NaCl, KCl, HCl // Ж. физ. химии. – 1975. – Т.49, № 9. – С.2434-2435.
38. Комарь Н.П., Гудым Л.П. Калибровка рCl–метрической установки // Ж. физ. химии. – 1976. – Т.50, № 9. – С.2422-2424.
39. Комарь Н.П., Логинова Л.П., Маслун Н.П. Параметры рF–метрической установки в растворах KF и NaF // Изв. вузов, Химия и хим. технология. – 1977. – Т.20, вып. 2. – С.295–296.
40. Комарь Н.П. Логинова Л.П. Калибровка рF – метрической установки на фоне KCl // Ж. физ. химии. – 1977. – Т.51, вып. 4. – С.965–966.
41. Клещевникова В.Н., Логинова Л.П. Коэффициенты активности ионов Ag^+ в водных растворах при 25 °С // Ж. физ. химии. – 1982. – Т. 56, №1. – С.230–232.
42. Логинова Л.П., Маслий О.Г. Метрологическое обоснование влияния температуры на потенциометрическое определение тетрафторборат–ионов в водных растворах // Ж. аналит. химии. – 1985. – Т. 40, № 3. – С. 452–454.
43. Логинова Л.П., Романко Е.А., Бабич И.В. Коэффициенты активности аммоний–ионов в водных растворах // Вестн. Харьк. ун-та, 1985. – № 275. – С. 61–63.
44. Логинова Л.П., Маслий О.Г., Троян Г.Н. Коэффициенты активности перхлорат–ионов в водных растворах // Вестн. Харьк. ун-та, 1987. – № 300. – С. 59–62.
45. Логинова Л.П., Решетняк Е.А., Поднос В.Н., Петик М.Н. Влияние ионного фона на э.д.с. гальванических цепей с калий–селективными электродами // Вестн. Харьк. ун-та, 1987. – № 300. – С. 63–66.
46. Логинова Л.П., Решетняк Е.А., Дилавераки Е., Сузая Т.Н. Влияние способа оценки коэффициентов активности ионов кальция на результаты градуировки установок с кальций–селективным электродом // Вестн. Харьк. ун-та. – 1988. – № 319. – С. 33–36.

47. Логинова Л.П., Маслий О.Г. Модели электродного отклика мембранных электродов по отношению к ионам нитрата и додецилсульфата // Вопросы химии и хим. технологии. – 1999. – № 1. – С.216 – 218.
48. Uemasu I., Umezawa Y. Single ion activity at high ionic strengths with ion-selective electrodes and the Debye-Hückel equation // Anal. Chem. – 1983. – V.35, № 2. – P.386-388.
49. Александров В.В. Кислотность неводных растворов // В кн. «Научное наследие Н.А. Измайлова и актуальные проблемы физической химии» / Под ред. В.И. Лебеда, Н.О. Мchedлова-Петросяна и Ю.В. Холина. – Х.: ХНУ имени В.Н. Каразина, 2007. – С. 227-407.
50. Рабинович В.А. Термодинамическая активность ионов в растворах электролитов. – Л.: Химия, 1985. – 176 с.
51. Recommendations for nomenclature of ionselective electrodes (IUPAC Recommendations 1994) // Pure and Appl. Chem. – 1994. – V. 66. – p. 2532. <http://goldbook.iupac.org/P04791.html>
52. Macca C., Čakrt M. Determination of selectivity coefficients of ion-selective electrodes by means of linearized multiple standard addition techniques // Anal. Chim. Acta. – 1983. – V.154, № 1. – P.51-60.
53. Perrin D.D., Dempsey B. Buffers for pH and metal ion control.-London: Chapman and Hall Ltd., 1974.-174 p.
54. Loginova L.P., Bazilyanskaya V.D Jodide buffer systems for the calibration of iodide-selective electrodes // Anal. chim. acta. – 1995. – №307. – P. 37–41.
55. Loginova L., Bazilyanskaya V. Cu^{2+} – and Cd^{2+} –buffers in water–ethanol media // Anal. chim. acta. – 1995. – №315. – P. 55–61.
56. Бугаевский А.А., Преждо В.В., Хименко Н.Л., Логинова Л.П. Выбор состава металлобуферных систем // Ж. аналит. химии. – 1985. – Т. 40, № 8. – С. 1381–1386
57. Гомогенные Ag^+ –буферные растворы на основе тиосульфата для поверки Ag – метрических цепей / Бугаевский А.А., Дилавераки Е., Логинова Л.П., Холин Ю.В., Кравченко Н.Я. // Ж. аналит. химии – 1989. – Т. 44, № 9. – С. 1647–1650.
58. Металлобуферные системы на основе НТА и ЭДТА / Бугаевский А.А., Логинова Л.П., Каневская С.А., Кравченко В.А. // В сб. “Комплексоны и комплексоны”. – Калинин, 1988. – С. 17–22.
59. Логинова Л.П., Чернышева О.С. Кадмий–буферные растворы для ионометрии в мицеллярных средах // Вестник ХГУ. Химия, №2. – 1998. – С.258–260.
60. Pungor E., Toth K., Hrabeczy-Pall A. Selectivity coefficients of ion-selective electrodes // Pure and Appl. Chem. – 1979. – V. 51. – P. 1913-1980.



Логинова Лидия Павловна (1950 г. рождения), д.х.н., профессор. Закончила химический факультет Харьковского государственного университета в 1972 г. В 1977 г. под руководством проф., д.х.н. Н.П. Комаря защитила кандидатскую диссертацию «Калибровка рCl- и рF-метрических установок» по специальности аналитическая химия. С 1975 г. работает на кафедре химической метрологии Харьковского университета, с 2002 г. заведует кафедрой. В 2001 г. защитила докторскую диссертацию «Ионометрия в многокомпонентных и организованных растворах: параметры электродного отклика и ионобufferные системы». Научные интересы Логиновой Л.П. включают: применение наноразмерных и

наноструктурированных систем в химическом анализе; исследование и моделирование процессов распределения и связывания в истинно двухфазных и хроматографических системах и лиофильных наноразмерных дисперсиях; химическую метрологию; внедрение концепции неопределенности в химический анализ. Опубликовала свыше 150 научных статей, была соавтором 6 учебно-методических изданий, учебного пособия (2003 г.), монографии (2008 г.), 4 патентов. Руководитель ряда научно-исследовательских проектов, получивших финансирование украинских и международных организаций. Руководитель 9 защищенных кандидатских диссертаций. Член Научного Совета НАН Украины по проблеме „Аналитическая химия”, член редколлегии журналов «Методы и объекты химического анализа», «Вестник ХНУ. Серия Химия», «Фармаком», работает в специализированном научном совете Д 64.051.14. Организатор и руководитель городского научно-практического семинара «Современные проблемы аналитической химии и химической метрологии».

Web-page: <http://www-chemistry.univer.kharkov.ua/staff/loginova>