# Стеклянные электроды и их приминение

Стеклянные электроды - старейшие и наиболее распространенные ИСЭ.  Эти электроды превосходят все другие по удобству и универсальности своих применений и в последнее время занял монопольное положение для измерения  и регулирования рН в практике научных исследований и в промышленности.

Стеклянный электрод- это несколько условное название несложной системы, включающей небольшой сосуд из стекла с помещенным в него стандартным раствором и токоотводом. Сосуд имеет горловину из изолирующего стекла, на конце которой напаян шарик из специального электродного стекла; обладающего заметной электропроводностью. Стекло проводит электричество благодаря тому что в нем могут мигрировать ионы щелочных металлов ( натрия или лития ) , входящие в состав стекла при его синтезе.

Устройство гальванического элемента служащего для определения рН, иллюстрируется схемой (рис. 1) .

Здесь в качестве внутреннего стандартного раствора выбран раствор соляной кислоты( 0,1н) ; иногда туда добавляют хлористый натрий или хлористый калий ;часто берут какой-либо буферный раствор  с добавкой хлоридов или бромидов. Токоотводом здесь служит хлорсеребряный электрод. Это серебряная проволочка, покрытая осадком хлористого серебра (то, что это осадок, символизируется подчеркиванием). К ней припаивается изолированный, экранированный и заземленный медный провод.

На границе хлорсеребряного электрода и раствора НСI возникает совершенно определенный скачок потенциала. Он возникает и на границе стеклянной мембраны с внутренним раствором.

В ходе измерения рН внутренний раствор, а значит, и сумма внутренних скачков потенциала остаются постоянными.

В качестве вспомогательного электрода на схеме изображен так называемый каломельный электрод. Он состоит из ртути, смешанной с трудно растворимой солью ртути- каломелью; все это в растворе хлористого калия, в данном случае насыщенном. Потенциал вспомогательного электрода при измерении рН также не меняется, так как он зависит от концентрации ионов хлора, которая около ртути задана и остается постоянной.

Вспомогательный электрод соединен с исследуемым раствором ключом с насыщенным раствором хлористого калия. Роль этого ключа – обеспечивать проведение тока между исследуемым раствором и вспомогательным электродом, стабилизировать и свести к минимуму потенциал на этой границе.

Графически зависимость э.д.с. гальванического элемента со стеклянным и вспомогательным электродами от рН («характеристика») в области водородной функции стеклянного электрода представляет собой прямую линию. В очень кислых растворах могут наблюдаться «кислотные ошибки», в очень щелочных растворах «щелочные ошибки» т.е кривая отклоняется от линейного хода. Положение этих отклонений зависит от сорта стекла и природы ионов. Уравнение этой прямой

E= a+blgaH+ = a- bpH.

Здесь b=(RT\F). 2,303; R- газовая постоянная; T- температура (в градусах абсолютной шкалы Кельвина); F- число Фарадея; 2,303= ln 10- модуль перехода от натуральных логарифмов к десятичным.

Такое уравнение означает, что прямая отсекает на оси э.д.с. (ордината), проходящей через рН=10, отрезок, равный *а мв*, и идет под углом, тангенс которого равен *b*,. Положение прямой в координатах E-рН для каждого электрода устанавливается с помощью калибровки по стандартным растворам с известным и устойчивым значением рН- буферным растворам. Иногда для калибровки бывает достаточно одного раствора, но лучше, чтобы их было не менее двух. Установив положение прямой, можно далее  по графику или по откалиброванной таким образом шкале прибора узнать рН любого раствора, если опустить в него откалиброванный стеклянный электрод с тем же вспомогательным электродом, что и при калибровке, и измерить э.д.с.

Происхождение потенциала стеклянного электрода можно представить так. Когда электрод помещается в раствор, в поверхностные слои электродного стекла интенсивно проникают ионы содержащегося в стекле щелочного металла, например, натрия или лития. Способность к такому обмену в сильной степени зависит от химического состава стекла. Разработаны стекла, в которых практически все ионы щелочного металла в поверхностном слое могут быть замещены ионами водорода( даже при очень малой их концентрации в растворе). Энергетическое состояние ионов в стекле и в растворе различно. Это приводит к тому что ионы водорода так распределяются между стеклом и раствором, что поверхности этих сред приобретают противоположные заряды, а между стеклом и раствором возникает разность потенциалов. Величина этой разности потенциалов зависит от рН, потому что стремление ионов водорода перейти в стекло зависит от их концентрации в растворе. Чем она больше, тем больше это стремление.

Возникающая разность потенциалов так направлена что она уменьшает стремление ионов водорода переходить в стекло. При определенной концентрации ионов водорода в растворе между стремлением их переходить в стекло и электрическими силами, которые приходится им преодолевать установится равновесие. При этом переход ионов Н+ из раствора в стекло будет осуществляться с той же скоростью, что и обратный переход из стекла в раствор. Э.д.с. гальванического элемента, которую мы измеряем, включает в себя этот потенциал стеклянного электрода и находится в линейной зависимости от рН в определенном, зависящем от состава стекла диапазоне значений. В этом диапазоне наличие других ионов в растворе не сказывается на показаниях электрода.

От других индикаторных рН - электродов стеклянный электрод отличается надежностью, высокой точностью измерений, устойчивостью к химическим воздействиям, в том числе со стороны сильных окислителей и восстановителей, и к «отравляющим» загрязнителям. Датчик[[1]](" \l "_ftn1" \o "), включающий стеклянный и вспомогательный электроды, в сочетании с электронным прибором (рН-метром) применяется в линиях автоматического контроля и регулирования процессов. Электрический сигнал рН-метра может быть преобразован в команду, по которой процесс может быть ускорен или замедлен, может быть добавлен нужный реактив и т.п.

До недавних пор широкое использование всех этих преимуществ стеклянных электродов сдерживалось их сравнительно высоким электрическим сопротивлением, что заставляло делать эти электроды очень тонкими (толщиной до 0,05 мм и диаметром до 15 мм) и потому хрупкими – не притронуться, а также сравнительно узким интервалом рН, в котором они работали как индикаторные рН-электродв.

В сильно кислых и щелочных растворах простая зависимость потенциала стеклянных электродов от рН нарушается и на потенциал их влияют другие ионы.

Преодолеть эти недостатки помогла, с одной стороны, разработка новых составов электродных стекол с расширенным рабочим интервалом рН; с другой стороны, общий прогресс электроники, позволивший создать такие приборы, измеряющие э.д.с. элементов, для которых высокое сопротивление не помеха. Это позволило делать электроды не очень тонкими (до 0,2 – 0,3 мм), сравнительно небольшими, выдерживающими перепад давлений и температуры, механическую очистку, соприкосновение с твердыми частицами и т.д., т.е. снять старые ограничения на их применение в технике, почвенных исследованиях и т.п.

Разработки новых электродных стекол были подготовлены исследованиями ученых 30-40-х годов.

В 1937 г. Б.П. Никольским была предложена ионообменная теория стеклянного электрода. Эта теория была быстро принята большинством исследователей, нашла приложение во многих работах и получила дальнейшее развитие.

Новые составы стекол для стеклянных электродов разрабатывали: Ленинградский университет (Б.П. Никольский, М.М. Шульц, А.И. Парфенов, Н.В. Пешехонова), Ленинградский технологический институт имени Ленсовета (К.С. Евстропьев, О.В. Мазурин), московские институты: ВНИИ автоматики Министерства черной металлургии (А.С. Беневольский, В.П. Юхновский), Государственный институт стекла (Г.С. Богданова и другие), Тбилисские СКБ аналитического приборостроения (В.А. Долидзе, В.М. Тарасова и др.).

Сотрудниками ВНИИАчермет, ЛГУ и СКБ АП была обоснована необходимость и намечены пути создания специального набора электродных стекол.

В зависимости от требуемого интервала кислотности растворов, в котором буду работать стеклянные электроды, их типы маркируют индексом «К» - кислотные, «У» - «универсальные» или «Н» - нормальные – для среднего интервала рН и «Щ» - для щелочных сред. По температуре – низкотемпературные (НТ – 5-20оС), среднетемпературные (СТ 15-60оС),  высокотемпературные (ВТ 50-100оС). Например, УНТ, ЩВТ, КСТ и т.д. Типы электродных стекол различаются в основном содержанием входящего в них щелочного компонента. В современных стеклах для рН-метрии в качестве такового употребляется окись лития Li2O.

Основное требование к стеклам типа НТ – их высокая электропроводность. Ток через стекло переносится ионами лития. Значит, их должно быть сравнительно много. Рекомендуется в стекла типа НТ вводить Li2O в количестве 28-33 мол.%. Агрессивное воздействие среды на стекло при низких температурах выражено в слабой степени, и некоторое снижение химической устойчивости стекла, вызванное увеличением концентрации Li2O, здесь не страшно.

В стеклах СТ концентрация окиси лития должна быть несколько ниже – 25-27%. И, наконец, в стеклах, предназначенных для электродов, работающих в условиях высоких температур (ВТ), она минимально возможная – 20-24%. Этого достаточно, чтобы обеспечить необходимую электропроводность стекла, которая при повышении температуры тоже повышается, и в то же время сообщить стеклу необходимую устойчивость к агрессивному воздействию горячих растворов. Этот эффект еще усиливается добавками некоторых оксидов, таких, как TiO2, Zo2.

Функционирование электродов в том или ином интервале кислотности (К, Н или Щ) обеспечивается специальными добавками окислов Cs2O, CaO, La2O3, Nd2O3.

Теоретическими исследованиями, а также систематическим изучением зависимости электродных свойств стекол от их состава были значительно расширены области применения стеклянных электродов.

Определенные изменения состава стекла (введением в него окислов алюминия и бора) можно получить стекло, электроды из которого в широком интервале рН начинают отвечать не на изменение рН, а на изменение концентрации (активностей) ионов натрия, калия, лития, аммония, серебра и др.

О возможности получения стеклянных электродов для измерения активностей металлических ионов было известно еще в 30-х годах, но только в середине 50-х годов в Ленинградском университете были разработаны первые стекла для измерения активности натрия и изготовлены первые образцы электродов. Они сразу же нашли применение в работах почвоведов и гидрохимиков.

Особенно велика потребность в ионометрии у медиков и биологов. Велика не столько по количеству требуемой аппаратуры, сколько по разнообразию ее применений. Уж очень заманчивы раскрывающиеся перспективы – проследить за ионными процессами, происходящими в организме, не вмешиваясь в них.

Очень заинтересовало медиков и биологов возможность создания прибора-анализатора ионного (рН, pNa, pK, pCa, pCl) и газового (О2, СО2) состава крови, причем в одной и той же пробе или непосредственно в кровеносном сосуде.

Разработаны и применяются системы для контроля кислотности непосредственно в пищеварительном тракте человека. Вместо процедуры глотания зонда с последующей откачкой содержимого и определением концентрации  кислоты в нем в некоторых клиниках предлагают глотать зонд с индикаторным рН-электродом – сурьмяным или стеклянным. Внутри резинового зонда проходят провода, связывающие датчик (рН-оливу) с измерительным прибором. Датчиком может быть несколько, для разных мест пищеварительного тракта.

Теория стеклянного электрода имеет более общее значение, так как сами стеклянные электроды входят в еще более общий тип ионообменных электродов, т.е. электродов, в образовании потенциала которых существенную роль играют реакции ионного обмена между материалом электрода и раствором.

Процессом ионного обмена заключается в том, что некоторое вещество – ионообменик, ионит, помещенное в раствор (или расплав), посылает в него свои подвижные ионы в обмен на ионы того же знака заряда. Новые ионы занимают в ионите места старых, в строго соответствии с принципом электронейтральности. Обмен происходит в эквивалентных количествах. Структура ионита при этом существенно не изменяется.

Ионообменными свойствами в какой то мере обладают материалы самого разнообразного происхождения. Процессы ионного обмена постоянно происходят в горных породах, морских и речных песках, в почвах, илах.

Ионит, как правило, - твердое вещество[\*](" \l "_ftn2" \o "), обладающее полимерным каркасом (матрицей). Каркас имеет заряженные тем или иным знаком узлы - фиксированные ионы[\*\*](" \l "_ftn3" \o "). Каркас катионита несет отрицательно заряженные узлы и представляют собой, таким образом, гигантский полианион; каркасанионита заряжен положительно и представляет собой поликатион. Заряд каркаса, т.е. заряд фиксированных ионов, компенсируется зарядами подвижных ионов противоположного знака – противоинов. Противоионы попадают при его синтезе и могут быть полностью или частично заменены на ионы раствора того же знака. Вместе с противоинами из раствора могут попасть в ионит и подвижные ионы того же знака заряда, что фиксированные ионы – коионы.

Из практических важных характеристик ионитов отметим следующие. Это прежде всего ионообменная емкость – способность обменять то или иное число противоионов на ионы раствора. Теоретически емкость определяется как концентрация фиксированных ионов в единице объема ионита. В ионит могут проникать противоионы и коионы, причем противоионов поглощается всегда больше, чем коинов. То, насколько их больше, определяет одну из важнейших характеристик ионита – селективность поглощения. Заметное влияние на эту величину оказывает концентрация внешнего раствора. Из более концентрированного раствора и коиноны поглощаются в большей степени, т.е. селективность поглощения уменьшается.

Если раствор содержит несколько сортов ионов одного знака и каждый из них может играть роль противоиона, а ионит явно «предпочитает» один из них, то говорят о специфичности поглощения по отношению к этому сорту ионов сравнительно с другими. Количественной мерой специфичности поглощения является «константа обмена» - Кобм.

Полупроницаемые мембраны – это соли материала, которые вследствие особенностей своего строения и химического состава обладают способностью пропускать через себя одни вещества и задерживать другие. Такие мембраны широко распространенны в природе, и их роль чрезвычайно важна. Оболочки всех живых клеток и их более мелких составных частей, кожа животных, почвенный покров, фильтрующий слой песка или гравия на водопроводной станции, слой озона в верхних слоях атмосферы и сама атмосфера – все это в определенном масштабе может рассматриваться как полупроницаемая мембрана.

Искусственные ионитовые мембраны – пленки, листы, трубки из ионитов – появились в 1950г. Их сразу начали интенсивно изучать и использовать. Одно из главных применений мембраны нашли в электродиализе. Электродиализ – проникновение ионов через мембрану под воздействием приложенного электрического напряжения. Применяется для очистки растворов от электролитов; с другой стороны, для повышения концентрации электролитов в растворе или для замены в растворе одного иона на другой.

Устройство ионитовых мембранных электродов не сложно. Обычно это – мембрана из соответствующего материала, приклеенная к концу какой-либо изолирующей трубки (стекло, пластмасса). Чтобы изготовить мембрану, материал смешивают с инертной связкой и затем спекают или отливают изделие нужной формы («гетерогенные», неоднородные мембраны). Бывают и мембраны, состоящие из одного ионита, без связки – гомогенные. Жидкие ионообменники помещают между двумя инертными мембранами, например из целлофана, играющими роль механической поддержки, но не препятствующими прохождению ионов. Этим слоем ионита разделяют два раствора. Внутрь одного отделения полученной камеры наливают стандартный раствор и опускают стандартный электрод – токоотвод. Система мембранного электрода готова.

Поскольку ионообменики бывают катионо- и анионообменниками, возможности ионометрии значительно расширяются. Электрометрически могут быть определены также и анионы. При этом если для одних анионов, напрмер, хлора, брома, иода, сульфат-иона, имеются электроды и неионобменного происхождения (так называемые электроды второго рода, или осадочные), то концентрация таких анионов, как нитрат- и нитрит-ионы, перхлорат-ион, может быть в настоящее время электрометрически определена с помощью только анионообменных электродов.

Применение электродов из некоторых жидких ионообменников открывает большие перспективы в определении отдельных ионов (К+,Са2+) вследствие высокой специфичности этих веществ к названным ионам.

Согласно теории в той области концентраций, где потенциал соответствующего индикаторного электрода Пинд определяется только одним сортом однозарядных ионов, уравнение для э.д.с. элемента, построенного из такого электрода и из вспомогательного, будет иметь уже знакомый нам вид:

Е = Пинд – Пвсп = a ± blgab

Знак + или – сответствует катионам или анионам. Если ионы двухзарядные, например Са2+ или SO2-, то формула имеет вид:

E = a ± b/2 lgab

Влияние однозарядного иона второго сорта («мешающего») на потенциал ионообменного электрода выражается общей формулой:

E = a + blg(ab + Kспb-aa a)

Константа специфичности функции Kспb-a – коэффициент, содержащий в себе константу ионообменного равновесия ионов А и В в ионите:

Kспb-a = Ua/Ub Kспb-a

Вообще теория механизма диффузии ионов в твердом теле достаточно хорошо разработана лишь для простых ионных кристаллов строго регулярной структуры, типа каменной соли, галогенидов серебра и т.п. В них можно выделить 3 главных механизма диффузии.

1.    Диффузия по вакантным узлам решетки. Ион перескакивает из одной группы к другому аналогичному узлу, где место противоиона было не занято (т.е. была вакансия, «дырка»). Этот процесс, повторяясь, приводит к перемещению ионов в одном направлении, а вакансий – в другом, противоположном. Такой механизм диффузии называют «вакансионным», или «дырочным».

2.    Ион может заранее отдиссоциировать от узла и занимать положение, не связанное с его пребыванием  возле какого-либо определенного узла, находиться между узлами – в междоузлиях. Выход из этого положения и миграция в другое, аналогичное также связаны с некоторыми энергетическими затратами, но они меньше, чем в предыдущем случае. Такой механизм миграции называют «межузельным».

3.    Третий механизм объединяет черты двух предыдущих. Ион из междоузлия попадает в занятый другим ионом узел и выбивает другой из лунки или как бегун передает эстафетную палочку, оставаясь сам на месте. Этот механизм так и называется – «крокетный», или «эстафетный».

Иониты, за исключением, может быть, цеолитов, не принадлежат к числу твердых тел регулярной структуры. Хотя в последнее время синтезируется кристаллические неорганические иониты, в большинстве своем иониты – аморфные вещества, гелеобразный характер которых усугубляется их склонностью к набуханию в воде и других растворителях. Поэтому закономерности, установленные для регулярных кристаллических тел, нельзя прямо переносить на тела нерегулярной аморфной структуры. Однако некоторое их подобие можно допустить хотя бы потому, что в любом аморфном теле сохраняются элементы кристаллической структуры – «ближний порядок». Кристаллические тела с твердыми аморфными ионитами сближает также некоторое сохранение жесткости и компактности структуры последних, вызывающие, как и в кристаллах, пространственные затруднения для движения ионов. Кроме того, возможно, что гетерогенная мембрана имеет более жесткую структуру, чем ионит, из которого она сделана. Во всяком случае энергетические различия между состоянием иона в ионогенной группе, вблизи узла квазирешетки – «как будто бы – решетки» ионита, и состоянием отдиссоциированного иона в междоузлии могут быть достаточно велики.

Из рассмотренных механизмов для мембран из наиболее набухших гелеобразных ионитов наиболее вероятен межузельный механизм; можно предположить, что чем  регулярнее и жестче структура ионита (а стекло – один из наиболее компактных и «жестких» ионитов), тем больше вероятность включения и других механизмов. Это зависит также от концентрации фиксированных ионов, природы противоионов и других факторов.

Только по отношению к некоторым ионам удалось создать высокоспецифичные электроды из твердых ионитов. Это, например, стеклянные электроды, специфичные к ионам Н+ и Ag+-ионам, резко отличающийся по своей природе от других однозарядных ионов. Для этих ионов можно предположить и механизм переноса, отличающийся от межузельного.

С другой стороны, по отношению к иону, совершенно неподвижному в фазе ионита и на границе мембрана – раствор иона, ионит не может обладать устойчивой электродной функцией. Доля участия ионов в переносе заряда зависит от соотношения их концентраций (энергетический фактор).

Ионный обмен определяет, до какого соотношения активностей ионов А и В в растворе можно «не обращать внимания» на присутствие «постороннего» иона. Только в переходной области от функции иона В к функции иона А на потенциал электрода оказывает соизмеримое влияние оба иона.

Единообразное для всех электродов математическое выражение потенциала предполагает и единообразие измерительного прибора, единообразную обработку его показаний.

Это – огромное преимущество ионометрии перед другими аналитическими методами.

Некоторые представления и выражения ионообменной теории пригодны для описания процессов и явлений, происходящих в живых клетках и тканях. Это представления о проницаемости биологических мембран для различных ионов, возникновение биопотенциалов и связанное с этим распространение нервного возбуждения, а также обмен веществ в организме.

Стеклянный электрод и другие ионообменные электроды здесь являются не инструментом исследования, а полезной моделью. Некоторые аналогии могут быть найдены также и в структуре биоматериалов, с одной стороны, и синтетических ионообменников, с другой.

Электрическая деятельность некоторых клеток позволяет рассматривать их как «живые гальванические элементы», а специфичность электродных функций материалов неорганического, органического и биологического происхождения в зависимости от изменения активностей отдельных ионов укладывается в сходные ряды. Последнее было установлено американским физиологом Дж. Эйзенманом.

В большинстве электрических процессов участие электронов обязательно, и если до сих пор нам удавалось обойтись без рассмотрения их роли, то это лишь потому, что для процессов, о которых мы вели речь, более характерны ионные переходы.

Однако важнейшая группа процессов их явлений, не имеющих выраженного эклектического характера – химических, биологических, геологических, производственных, - характеризуется именно участием в них электронов, в то время как роль ионов подчиненная. Эта так называемые окислительно-восстановительные процессы. На их долю, по оценкам ряда авторов, приходится около 80% всех химических превращений, происходящих в живой и неживой природе. Среди них горение; дыхание; брожение и другие энергетические преобразования  в живом организме; возникновение рудных месторождений и распределение элементов в осадочной оболочке Земли; процессы основной химической, легкой, пищевой, фармацевтической; микробиологической и других отраслей промышленности; гидрометаллургии и т.д.

В наиболее общей форме суть окислительно-восстановительных превращений можно выразить следующим образом.

Окислительные вещества – отнятие у него электронов посредством  другого вещества – окислителя. Окислитель со своей стороны присоединяет электроны, подвергаясь, таким образом, восстановлению. Восстановитель отдает электроны окислителю. Как видно из этих определений, окисление и восстановление – строго сопряженные между собой процессы. Один не может идти без другого.

В качестве меры окислительной или восстановительной способности вещества в растворе может быть естественно выбрана активность «свободных» электронов в нем. На самом деле среднее время жизни «свободного» электрона измеряется отрезками порядка 10-11 – 10-15 сек. Казалось бы, при этом нечего и говорить о существовании их в растворе. Однако, во-первых, это названы времена жизни какого-то отдельного электрона в процессе его перехода от Red к Ox. Вследствие статического характера превращений, связанного с многочисленностью элементарных актов превращения, число которых выражается единицей с множеством нулей, какое-то количество свободных электронов и выражает вероятность их появления. Во-вторых, некоторые элементарные процессы в растворе могут происходить еще быстрее, чем «гибнет»  электрон, и для их осуществления электронов всегда хватает.

Обычно способность химической системы производить какие-либо действия (в данном случае окисление или восстановление) выражают в энергетических единицах и называют «потенциалом» (в данном случае это восстановительный потенциал или окислительный потенциал (ОП). Потенциал – это работа, которую надо произвести, чтобы перевести систему из некоторого состояния, принятого за стандартное, в данное состояние.

Связь между активностью компонентов системы и потенциалом обычно логарифмическая; коэффициентом пропорциональности между логарифмом активности или концентрации и потенциалом, выраженным в электрических энергетических единицах, является множитель b = 2,303 RT / F:

ОП = const – b lg ae = const – b lg K – b/n lg aRed/aOx = (ОП)0 ± 1 + b/n lg aOx/aRed

Здесь (ОП)0 – значение ОП для стандартного состояния, в котором aRed = aOx = 1.

ОП, таким образом, линейно связан с логарифмом активности свободных электронов и выражает окислительную способность раствора, определяемую природой системы (константами, входящими в (ОП)0), заданными соотношением активности aOx- и aRed-форм и температурой раствора.

Окислительную способность раствора, выражаемая его ОП, тем больше, чем меньше активность свободных электронов в нем. Она тем больше, чем больше в растворе окислителей и меньше восстановителей.

Заметим, что применяемые часто термины «окислительно-восстановительный потенциал» или «редокс-потенциал», в которых подчеркивается двусторонность всякого редокс-превращения, по существу, не нужны, так как в действительности мы имеем дело всегда либо с окислительной, либо с восстановительной способностью раствора по отношению к какому-то другому раствору.

ОП раствора можно рассчитать или измерить. И при измерениях и при расчетах сравнивают соответственно реально или мысленно ОП исследуемой системы с ОП некоторой редокс-системы, принятой за стандарт: (ОП)0станд º 0. В качестве стандартной выбрана редокс-система газообразный водород – ион водорода:

Н+ + *е* = ½ Н2

Если водород подается в раствор при давлении 1 атм, а активность Н+ в растворе *а*Н+ = 1 (рН = 0), то (ОП)0Н+/Н2 º 0.

Непосредственное экспериментальное сравнение с ОП водородной системы часто по ряду причин бывает затруднительно. Тогда применяют другую систему Ох2/Red2, чей ОП относительно водородной системы точно известен. Исследуемую систему Ох1/Red1 приводят в равновесие с системой Ох2/Red2:

Ox1 + Red2  « Ox2 + Red1

В состоянии равновесия между обеими системами активности электронов в них одинаковы, так как они находятся в одном растворе. Их ОП также равны, а так как ОП второй системы предполагается известным, то становится  известным и ОП1. На этом соотношении основаны методы измерения ОП.

Практически сравнение  ОП исследуемой и стандартной систем может быть проведено двумя способами: калориметрически (с помощью цветных редокс-индикаторов) или электрометрически. Мы видим здесь полную аналогию с рН-метрией.

В качестве редокс-индикаторов употребляют некоторые органические красители, природные или синтезированные искусственно, Ох- и Red-формы которых имеют разную окраску. Цвет раствора будет зависеть от соотношения концентраций обеих форм, т.е. от активности электронов, т.е. от ОП изучаемой системы, к которой добавлен индикатор. Чтобы индикатор не внес при этом заметных изменений в саму изучаемую систему, его вводят в относительно малых, так называемых «индикаторных», количествах.

Примером редоксметрического индикатора является метиленовая синь, на основе которой делают синие чернила. Они потому синие, что делаются и хранятся в соприкосновении с кислородом воздуха – преобладающая при этом Ох-форма этой системы синего цвета. Чернила можно обесцветить, пропуская через них водород, приливая муравьиную кислоту, присыпая щавелевую кислоту или лимонную и тому подобные восстановители.

 Даже недостатки калориметрического метода рН-метрии и редоксметрии один и те же: необходимость отбирать пробы или «пачкать» индикатором весь раствор; невозможность или затруднительность применения в мутных или окрашенных жидкостях; адсорбция индикаторов на стенках сосуда или на твердых частицах и искажение этим данных о величине измеряемого ОП; трудность автоматизации контроля процесса на этой основе.

И как в рН-метрии, в редоксметрии этих недостатков лишен электрометрический метод определения ОП, в котором роль индикатора выполняет потенциал некоторого электрода.

Электрод мы не должны рассматривать в данном случае как некоторую редокс-систему, обладающую определенной активностью электронов.

Однако вследствие того что активности электронов в растворе и материале электрода, который представляет собой по отношению к раствору иную фазу, в общем случае не равны, возникает тенденция к переходу электронов из той фазы, где их активность больше, в ту, где она меньше. Но уход электронов, несущих отрицательный заряд, связан с заряжением фазы относительно другой. Вступают в игру электрические силы, препятствующие сколько-нибудь значительному заряжению фазы в целом. Электрическая разность потенциалов, таким образом, оказывается вполне определенным образом связанной с различием активностей электронов в электроде и растворе. эЛектрод здесь является некоторым резервуаром электронов. И только такой должна остаться его роль в идеальном случае.

Такими свойствами могут обладать металлы. Действительно, кристаллические решетки металлов построены из ионов металла, а электроны присутствуют там в виде электронного газа. Ионы металла Ox2-форма, а металл в целом -  Red2-форма. Однако не всякий металлический электрод может играть роль индикаторного. Для этого не годятся растворимые металлы, активно взаимодействующие с раствором своим материалом, посылающие в раствор свои ионы.

Всем требованиям отвечают электроды из так называемых благородных металлов: платины, золота, иридия и т.п. Электроды  из этих металлов и применяются наиболее часто в редоксометрии.

Если исследуемую редокс-систему удается привести в равновесие с таким электродом, то в этом, и только в этом случае измеряемый электрический потенциал электрода будет равен ОП системы.

К сожалению, лишь немногие неорганические и органические редокс-системы обладают способностью приходить в равновесие с электродами из благородных металлов (являются обратимыми по отношению к ним). Среди них системы Fe3+/Fe2+ в кислых растворах (ферри/ферро), ферриферроцианиды калия в нейтральных, слабокислых и слабощелочных растворах, системы хлор/ион хлора, бром/ион брома, йод/ион йода; из органических хинон гидрохинон и их производные и некоторые другие системы. Концентрированные и даже довольно разбавленные растворы этих систем обладают буферностью по электронам, другими словами, устойчивостью и определенностью по отношению к ОП. На основе любой из этих систем могут быть построены стандарты ОП, так как их ОП могут быть легко измерены относительно главной стандартной системы Н+/Н2.

Большинство других систем не достигают истинного равновесия с электродом, и измеряемый электродный потенциал не равен ОП системы. Это ставит перед редоксметрией определенные трудности, преодолеть которые не всегда удается[\*](" \l "_ftn4" \o ").

Есть случаи, когда электрод либо никак не реагирует на редокс-превращение, либо вызывает в самой редокс-системе побочный процесс, искажающий ее первоначальный ОП и изменяющий ее.

Так, например, упомянутые электроды из благородных металлов способны каталитически разлагать так называемые перекисные системы (перекись водорода и т.д.). ясно, что в этих случаях применять их попросту нельзя.

Существуют и другие электродные системы, которые играют роль индикаторных в редоксметрии: это электроды из различных модификаций углерода, некоторые металлы и сплавы (титан, цирконий, вольфрам, даже нержавеющая сталь и ртуть). Однако область их применения ограничена еще больше, чем область применения электродов из благородных металлов. Они могут служить индикаторными лишь в определенных растворах.

В качестве одной из самых общих причин, ограничивающих применение этих электродов в целях редоксметрии, может быть названа недостаточная индифферентность электрода по отношению к раствору. Даже электроды из благородных металлов, например в растворах с высокими ОП, могут, грубо говоря, окисляться.

Таким образом, желательным является поиск новых электродных систем, которые могли бы быть свободными от указанных недостатков. Шагом в этом направлении является открытие в 1963г. в Ленинградском университете редоксметрических стеклянных электродов (р.с.э.). Р.с.э. не пригодны ни для измерения рН, ни для измерения рМ, но способны обратимо отвечать свои потенциалом на изменение ОП раствора. Это связано с тем, что они изготавливаются из стекол особого рода, перенос тока через которые осуществляется не ионами, а электронами. Эти стекла синтезируются на основе окислов элементов, способных менять свою валентность (железо, титан), и обладают выраженным полупроводниковым характером. В растворах буферных редокс-систем р.с.э., так же как и все вышеупомянутые электроды, способны показывать правильные значения ОП.

Однако обнаружены и отличия свойств р.с.э. от других редоксметрических электродов, которые в определенных условиях могут быть расценены как их преимущества.

Главной особенностью р.с.э. является нечувствительность их потенциала к кислороду. Надо сказать, что кислородная редокс-система так или иначе присутствует во всех растворах, находящихся в соприкосновении с воздухом (аэрируемых), и, с одной стороны, может изменить соотношение Ох- и Red-форм самой системы в растворе, а с другой стороны, в какой-то мере навязать электроду свой потенциал. Любому электроду, кроме стеклянного, точнее, р.с.э. Этот факт и позволяет р.с.э. найти применение для измерения ОП в тех случаях, когда нужно знать ОП самой системы, исключая потенциал, навязываемый электроду кислородом.

Другой особенностью р.с.э. является их высокая устойчивость к воздействию сильных окислителей, с одной стороны, и отсутствие заметного каталитического воздействия на неустойчивые (например, перекисные) растворы, с другой стороны.

И еще одна важная особенность. Электроды из благородных металлов и другие редоксметрические индикаторные электроды подвержены «отравлению» так называемых каталитическими ядами. Интересно, что эти яды отравляют и живые организмы: сильная кислота, мышьяк, сероводород… Платиновый и другие электроды в присутствии этих вещвств теряют чувствительносьт к ОП, в то время как р.с.э. нормально реагируют на ОП в присутствии этих веществ.

Среди преимуществ р.с.э. отметим также их дешевизну по сравнению с платиновыми или золотыми электродами. Р.с.э. применяются с теми же приборами: потенциометрами, рН-метрами, самописцами, что и рН-метрические и ионометрические электроды, и в тех же системах датчиков. Они имеют те же формы и габариты, но по внутреннему устройству проще.

Наконец, введением в стекло в большой концентрации окислов железа или некоторых других элементов переменной валентности стекло лишается способности изменять свой потенциал как при изменении концентрации ионов Н+, так и ионов М+, и приобретает способность реагировать на изменение отношения концентраций окислителей и восстановителей.

**заключение**

Каждый класс стеклянных электродов находит свои специфические применения. Так расширить область применения стеклянных электродов удалось на основе углубленного изучения зависимости электродных свойств стекла от состава и структуры стекла. Как уже говорилось, установлены и «обратные связи», т.е. с помощью исследования свойств стеклянных электродов делаются суждения о структуре самого стекла.

[[1]](" \l "_ftnref1" \o ") Датчиком в технике называют устройство, содержание чувствительный «элемент», воспринимающий сведения о состоянии среды и преобразующий их в сигналы, передаваемые на измерительное устройство. В зависимости от назначения они имеют различное конструктивное оформление, хотя отдельные части устройств могут быть одинаковыми.

[\*](" \l "_ftnref2" \o ") под это описание не подходят так называемые жидкие ионообменики. Это растворы некоторых веществ в неполярных жидкостях, не смешиваются с водой. Эти вещества состоят из большого органического катиона или аниона и связанного с ним «обычного» противоиона.

[\*\*](" \l "_ftnref3" \o ") термин «ион» примене по традиции. На самом деле узел практически неподвижен.

[\*](" \l "_ftnref4" \o ") большинство этих систем и с цветным индикатором не приходит в равновесие, и применение калориметрического метода редоксметрии не решает проблемы.