

Метод ионометрии основан на измерении активности (концентрации) определяемых ионов с помощью ионоселективных (индикаторных) электродов. Ионоселективный электрод обладает избирательной чувствительностью к определенному виду ионов, от содержания которых зависит его потенциал. В основу ионометрии положен принцип потенциометрического анализа, заключающийся в измерении разности потенциалов (электродвижущей силы) индикаторного ионоселективного электрода и электрода сравнения, потенциал которого постоянен.

Зависимость электродвижущей силы электродной системы от активности потенциалопределяющего иона описывается уравнением Нернста:

$$E = E_0 + 2,303 \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \lg a$$

(1)

где: E - разность потенциалов между измерительным электродом и электродом сравнения (электродвижущей силы), мВ;

E_0 - стандартное значение электродвижущей силы при $a=1$, мВ;

R - универсальная газовая постоянная, Дж/(моль К);

T - абсолютная температура, К;

F - число Фарадея, Кл/моль;

z - заряд определяемого иона;

a - активность или эффективная концентрация свободных ионов

в растворе, связанная с концентрацией соотношением:

$$a = f \cdot C$$

(2),

где:

C - молярная концентрация, моль/л;

f - коэффициент активности.

Для очень разбавленных растворов коэффициент активности близок к единице и активность ионов равна концентрации.

Если коэффициент активности поддерживается постоянным, уравнение Нернста принимает вид:

$$E = E_0 + \frac{k}{z} \lg(f \cdot C)$$

, где

(3)

$$k = 2,303 \frac{R \cdot T}{F}$$

- коэффициент, который означает изменение электродвижущей силы на единицу изменения $\lg a$, и может быть рассчитан по формуле при любой температуре:

$$k = [0,05916 + 0,000198 \times (t - 25^\circ\text{C})]$$

(4)

и приведен в табл. 1.

Таблица 1

Значения k при различных температурах

Температура, °C	k, В
15	0,0572
20	0,0582
25	0,0592
30	0,0602
35	0,0611

Коэффициент активности (f) считается постоянным, если при измерениях во всех анализируемых и калибровочных растворах поддерживается одинаковая ионная сила. Для создания постоянной ионной силы к раствору добавляют раствор индифферентного электролита (фоновый раствор) с концентрацией в 10-100 раз больше, чем суммарная концентрация других ионов в растворе, с тем, чтобы различные количества анализируемого иона не влияли на ионную силу раствора и коэффициент активности определяемого иона оставался постоянным.

$$\text{Если } E = E_0 + \frac{k}{z} \lg f = E_0' \quad \text{и} \quad S = \frac{k}{z},$$

где: S - крутизна электродной функции, то

$$E = E_0' + S \lg C = E_0' - S \cdot pC$$

(5),

где: $pC = -\lg C$.

Таким образом, при постоянной ионной силе раствора и постоянной температуре наблюдается линейная зависимость электродвижущей силы электродной системы от концентрации определяемого иона.

Измерение активности и концентрации ИОНОВ

Ионометрические измерения осуществляют с использованием ионометра (высокоомного вольтметра с входным сопротивлением по крайней мере в 100 раз большим, чем сопротивление используемых электродов), который включает в себя электродную систему и измерительный преобразователь.

В качестве ионоселективных электродов могут использоваться электроды с жидкой (пластифицированные электроды) или с твердой мембраной (монокристаллические, поликристаллические или стеклянные электроды), электроды с заряженными (положительно или отрицательно) или нейтральными подвижными носителями, сенсibilизированные электроды (электроды с ферментативной подложкой, газ-индикаторные электроды). Электродом сравнения служит, главным образом, хлорсеребряный электрод или каломельный электрод с соответствующими индифферентными соединительными жидкостями.

Показания прибора снимают в милливольтках или в единицах рХ. Подготовка ионометра к работе и проведение измерений производятся согласно инструкциям, прилагаемым к прибору. Измерения выполняют при постоянной температуре $\pm 0,5^\circ\text{C}$ и постоянной ионной силе раствора. Помещают электроды в испытуемый раствор и снимают установившееся показание при медленном и постоянном перемешивании.

При частых измерениях периодически проверяют стабильность отклика и линейность градуировочного графика в диапазоне концентраций испытуемого раствора. В противном случае проверку проводят перед каждым измерением.

1. Метод градуировочного графика

Метод градуировочного графика заключается в построении графика зависимости электродвижущей силы электродной системы от логарифма концентрации стандартных растворов и последующем нахождении концентрации испытуемого раствора по измеренному в нем значению электродвижущей силы электродной системы. Градуировочный (калибровочный) график строится микропроцессором измерительного преобразователя автоматически на основе введенных в него значений электродвижущей силы электродной системы и соответствующих им значений рХ при калибровке ионометра в стандартных растворах (двух и более). Подбор концентраций стандартных растворов должен соответствовать диапазону концентраций испытуемых растворов: крайние значения концентраций испытуемых растворов должны находиться внутри линейной области калибровочного графика. Значение рХ в испытуемом растворе находится автоматически с использованием градуировочного графика по измеренному значению электродвижущей силы электродной системы (Е) - рис.1.

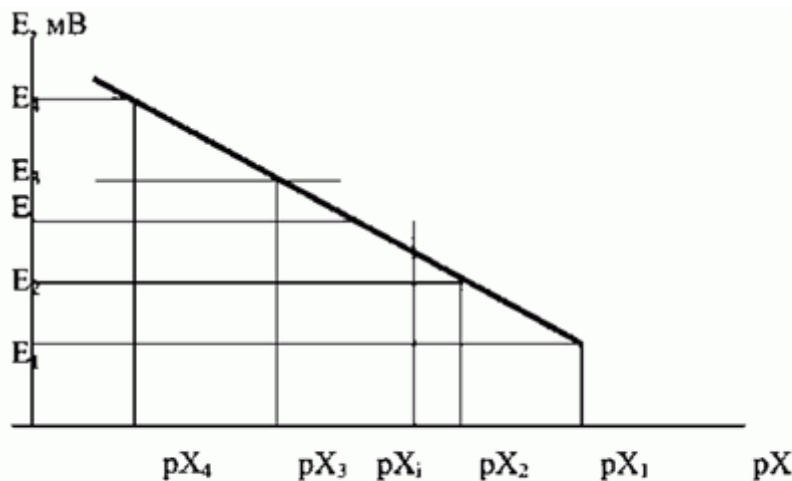


Рисунок 1. Градуировочный график зависимости электродвижущей силы электродной системы от концентрации потенциалоопределяющего иона.

Поскольку в разбавленных растворах $pX = -\lg C$, значение молярной концентрации (моль/л) вычисляют по уравнению:

$$C = 10^{-pX}$$

(6),

Значение массовой концентрации иона (г/л) рассчитывают, исходя из уравнения:

$$C = M \cdot 10^{-pX}$$

(7),

где: M - молярная масса иона, г/моль.

При наличии влияния других компонентов испытуемого раствора на потенциал ионоселективного электрода используют метод стандартных добавок.

2. Метод стандартных добавок

Метод применим в линейных областях калибровочной кривой.

2.1. Метод многократных добавок

В испытуемый раствор объемом V , приготовленный, как указано в фармакопейной статье, вводят несколько (не менее трех) порций объемом V_0 ($V_0 \leq 0,01 \cdot V$) раствора с известной концентрацией определяемого иона, соблюдая условие неизменной ионной силы в растворе.

Измеряют потенциал до и после каждой добавки и вычисляют разность ΔE между потенциалом, измеренным после добавки раствора с известной концентрацией, и исходным потенциалом испытуемого раствора. Полученная величина связана с концентрацией определяемого иона

уравнением:

$$\Delta E = S \cdot \lg \left(1 + \frac{C_0 \cdot V_0}{C \cdot V} \right)$$

(8)

или

$$10^{\Delta \frac{E}{S}} = 1 + \frac{C_0 \cdot V_0}{C \cdot V}$$

(9)

где: V - объем испытуемого раствора, л;

C - молярная концентрация определяемого иона в испытуемом растворе, моль/л;

V_0 - добавленный объем стандартного раствора, л;

C_0 - концентрация определяемого иона в стандартном растворе, моль/л;

S - крутизна электродной функции, определяемая экспериментально при постоянной температуре измерением разности потенциалов двух стандартных растворов, концентрации которых отличаются в 10 раз и соответствуют линейной области калибровочной кривой, мВ.

Строят график зависимости $10^{\Delta \frac{E}{S}}$ от объема добавки V_0 и экстраполируют полученную прямую до пересечения с осью абсцисс. В точке пересечения концентрация испытуемого раствора определяемого иона выражается уравнением:

$$C = \frac{C_0 \cdot V_0}{V}$$

(10)

2.2 Метод однократной добавки

К объему V испытуемого раствора, приготовленного как описано в фармакопейной статье, прибавляют объем V_0 стандартного раствора с концентрацией C_0 . Готовят контрольный раствор в тех же условиях. Измеряют потенциалы испытуемого и контрольного раствора до и после добавления стандартного раствора. Вычисляют концентрацию C анализируемого иона, используя следующее уравнение и делая необходимые поправки на контрольный раствор:

$$C = \frac{C_0 \cdot V_0}{10^{\frac{\Delta E}{S}} \cdot (V + V_0) - V}$$

(11)

где: V - объем испытуемого или контрольного раствора, л;

C - концентрация определяемого иона в испытуемом растворе, моль/л;

V_0 - добавленный объем стандартного раствора, л;

C_0 - концентрация определяемого иона в стандартном растворе, моль/л;

ΔE - разность потенциалов, измеренных до и после добавки, мВ;

S - крутизна электродной функции, определяемая экспериментально при постоянной температуре измерением разности потенциалов двух стандартных растворов, концентрации которых отличаются в 10 раз и соответствуют линейной области калибровочной кривой, мВ.

3. Потенциометрическое определение pH

Водородным показателем pH, характеризующим концентрацию ионов водорода в водных растворах, называется отрицательный десятичный логарифм активности ионов водорода

$$pH = -\lg a_H^+$$

(12)

Потенциометрическое определение pH заключается в измерении электродвижущей силы электродной системы, где в качестве ионоселективного электрода используют чувствительный к ионам водорода электрод (обычно стеклянный), в качестве электрода сравнения - стандартный электрод с известной величиной потенциала (насыщенный каломельный или хлорсеребряный электроды). На практике для измерения pH применяют метод градуировочного графика. pH испытуемого раствора связан с pH стандартного раствора следующим уравнением:

$$pH = pH_s - \frac{E - E_s}{k}$$

(13)

где: E - потенциал электрода в испытуемом растворе, мВ;

E_s - потенциал того же электрода в растворе с известным значением pH (стандартном растворе), мВ;

k - коэффициент, который означает изменение электродвижущей силы на единицу изменения pH, мВ;

pH_s - pH стандартного раствора.

Прибор. В качестве прибора для потенциометрического определения pH используют иономеры или pH-метры с чувствительностью не менее 0,05 единиц pH или 3 мВ. Калибровка приборов производится по стандартным буферным растворам, приведенным в общей фармакопейной статье "Буферные растворы".

Методика. Все измерения проводят при одной и той же температуре в интервале от 20 до 25°C, если нет других указаний в фармакопейной статье. В табл. 2 приведена зависимость значений pH от температуры для различных стандартных буферных растворов, используемых для калибровки прибора. Для приготовления указанных растворов могут быть использованы стандарт-титры для приготовления буферных растворов - работах эталонов pH (фиксаналы) промышленного производства.

Таблица 2

pH стандартных буферных растворов при различных температурах

Температура, °C	0,05 М раствор калия тетраоксала	Насыщенный при 25°C раствор калия гидротартрата	0,05 М раствор калия дигидроцитрата	0,05 М раствор калия гидрофталата	0,025М раствор калия фосфата однозамещенного и 0,025М раствор динатрия гидрофосфата безводного	0,0087 М раствор калия фосфата однозамещенного и 0,0303 М раствор динатрия гидрофосфата безводного	0,01 М раствор натрия тетрабората	0,025 М раствор натрия карбоната и 0,025М раствор натрия гидрокарбоната	Насыщенный при 25°C раствор кальция гидроксида
15	1,67		3,80	4,00	6,90	7,45	9,28	10,12	12,81
20	1,68		3,79	4,00	6,88	7,43	9,23	10,06	12,63
25	1,68	3,56	3,78	4,01	6,87	7,41	9,18	10,01	12,45
30	1,68	3,55	3,77	4,02	6,85	7,40	9,14	9,97	12,29
35	1,69	3,55	3,76	4,02	6,84	7,39	9,10	9,93	12,29
$\frac{\Delta pH}{\Delta t}$ *	+0,001	-0,0014	-0,0022	+0,0012	-0,0028	-0,0028	-0,0082	-0,0096	-0,034

* - изменение pH на градус Цельсия.

Если необходимо, учитывают температурные поправки в соответствии с инструкцией предприятия-производителя. Прибор калибруют при помощи буферного раствора калия гидрофталата (первичный стандарт) и одного из буферных растворов с другим значением pH (предпочтительно одного из приведенных в табл. 2). Показания прибора для третьего буферного раствора с промежуточным значением pH не должны отличаться больше, чем на 0,05 единиц pH от табличного значения pH этого раствора. Электроды прибора погружают в испытуемый раствор и измеряют pH в тех же условиях, что и для буферных растворов.

Все испытуемые растворы и стандартные буферные растворы должны быть приготовлены на воде очищенной, не содержащей углерода диоксид, для чего перед употреблением ее необходимо прокипятить. Вода, не содержащая углерода диоксид, должна иметь pH 5,8 - 7,0.

Приготовление стандартных буферных растворов

0,05 М раствор калия тетраоксалата. 12,61 г $KC_4H_3O_8 \cdot 2H_2O$ растворяют в воде и доводят объем раствора тем же растворителем до 1000,0 мл.

Насыщенный при 25°C раствор калия гидротартрата. Избыток $KC_4H_5O_6$ энергично встряхивают с водой при температуре 25°C в течении 30 мин. Фильтруют или декантируют. Раствор используют свежеприготовленным.

0,05 М раствор калия дигидроцитрата. 11,41 г $KC_6H_7O_7$ растворяют в воде и доводят объем раствора тем же растворителем до 1000,0 мл. Раствор используют свежеприготовленным.

0,05 М раствор калия гидрофталата. 10,13 г $KC_8H_5O_4$, предварительно высушенного при температуре от 110 до 135°C до постоянной массы, растворяют в воде и доводят объем раствора тем же растворителем до 1000,0 мл.

0,025 М раствор калия фосфата однозамещенного и 0,025 М раствор динатрия гидрофосфата безводного. 3,39 г KH_2PO_4 и 3,53 г Na_2HPO_4 , предварительно высушенных в течение двух часов при температуре от 110 до 130°C до постоянной массы, растворяют в воде и доводят объем раствора тем же растворителем до 1000,0 мл.

0,0087 М раствор калия фосфата однозамещенного и 0,0303 М раствор динатрия гидрофосфата безводного. 1,18 г KH_2PO_4 и 4,30 г Na_2HPO_4 , предварительно высушенных при температуре от 110 до 130°C, растворяют в воде и доводят объем раствора тем же растворителем до 1000,0 мл.

0,01 М раствор натрия тетрабората. 3,80 г $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ растворяют в воде и доводят объем раствора тем же растворителем до 1000,0 мл. Хранят, защищая от углерода диоксида.

0,025 М раствор натрия карбоната и 0,025 М раствор натрия гидрокарбоната. 2,64 г Na_2CO_3 и 2,09 г $NaHCO_3$ растворяют в воде и доводят объем раствора тем же растворителем до 1000,0 мл.

При измерении рН в неводных и смешанных растворителях, а также в некоторых коллоидных системах, следует иметь в виду, что полученные значения рН являются условными.

Примечание. Буферные растворы хранят в хорошо закрытых склянках нейтрального стекла в течение 3-х мес. При образовании осадков и видимых изменений буферные растворы не подлежат использованию.