

ЭЛЕКТРОХИМИЯ.

Обыкновенная форма,
в которой выделяется химическая
энергия – есть динамическое электричество.
Н.Н.Бекетов

Цель: приобрести системные знания:

1. о редокс-процессах и равновесиях, их роли в живых организмах;
2. об электрической проводимости растворов, жидкостей и тканей организма как проводников второго рода;
3. о механизмах возникновения потенциалов разного типа;
4. о применении кондуктометрии и потенциометрии в медикобиологических исследованиях.

Изучение данной темы позволит научиться рассчитывать величину потенциалов, электродвижущую силу (ЭДС), определять направление протекания ОВР, пользоваться рН-метром, производить расчеты по результатам эксперимента и по заданным параметрам.

Значимость темы. Окислительно-восстановительные процессы, являющиеся поставщиком энергии биологических систем, представляют собой совокупность серии взаимосвязанных равновесных окислительно-восстановительных систем, причем часть из них также является рН-зависимыми процессами. Таким образом, интенсивность протекания биологических окислительно-восстановительных превращений тесно увязана с кислотнo-щелочным состоянием организма.

Вопросы к занятию:

1. Электрохимическое равновесие. Химическое равновесие в окислительно-восстановительных реакциях.
2. Гальванический элемент. Основные понятия. Уравнение Нернста.
3. Потенциометрия. Электрометрическое измерение рН.
4. Классификация электродов: водородный, каломельный, хлорсеребряный, хингидронный, рН-зависимые.
5. Ионметрия. Ионоселективные электроды и их классификация.

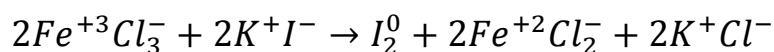
6. Диффузионные и мембранные потенциалы.
7. Биоэлектрические потенциалы и их значимость
8. Кондуктометрия.

8.1. Химическое равновесие в окислительно-восстановительных реакциях

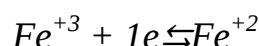
С окислительно-восстановительными реакциями связаны дыхание и обмен веществ, гниение и брожение, фотосинтез и нервная деятельность живых организмов. Окислительно-восстановительные процессы лежат в основе горения топлива, коррозии металлов, электролиза, металлургии и т.д.

Реакции, протекающие с изменением степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих молекул, называются окислительно-восстановительными. Процессы окисления и восстановления протекают одновременно: если один элемент, участвующий в реакции, окисляется, то другой должен восстанавливаться.

Окислитель – это вещество, содержащее элемент, который принимает электроны и понижает степень окисления. Окислитель в результате реакции восстанавливается. Так, в реакции:

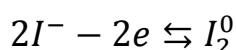


окислителем является ион Fe^{+3} .



окислительная восстановительная
форма форма

Восстановитель – вещество, содержащее элемент, который отдает электроны и повышает степень окисления. Восстановитель в результате реакции окисляется. Восстановителем в предлагаемой реакции является ион I^- :



восстановительная окисленная
форма форма

Приведенные отдельно для окислителя и восстановителя уравнения называются полуреакциями. Окисленная (ox) и восстановленная (red) формы,

участвующие в полуреакции, составляют так называемую редокс-пару (от английских слов oxidation – окисление и reduction – восстановление).

Таким образом, окислительно-восстановительные реакции являются примером единства двух противоположных процессов – окисления и восстановления.

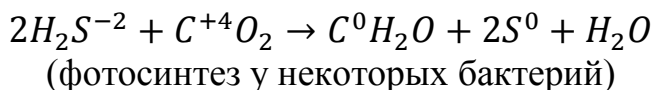
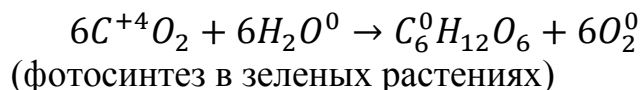
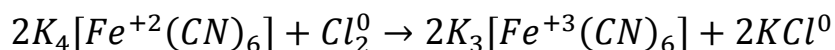
Соединения, содержащие атом какого-либо элемента в низшей возможной степени окисления, могут быть только восстановителями, поскольку они способны лишь отдавать электроны и повышать свою степень окисления. К ним относятся, например, металлы, галогенид-ионы, сульфиды и т.д.

Соединения какого-либо элемента с высшей возможной степенью окисления, напротив, могут быть только окислителями, так как [например, перманганат калия, оксид хрома (VI), азотная кислота, концентрированная серная кислота, оксид свинца (IV), висмутат натрия и т.д.].

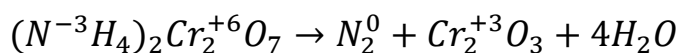
Соединения с промежуточными степенями окисления элементов имеют двойственный окислительно-восстановительный характер. Таковы оксид углерода (II), сульфиты, нитриты и т.д.

Окислительно-восстановительные реакции делят на три группы:

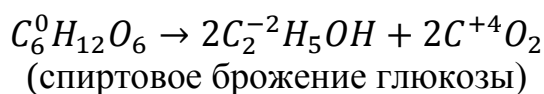
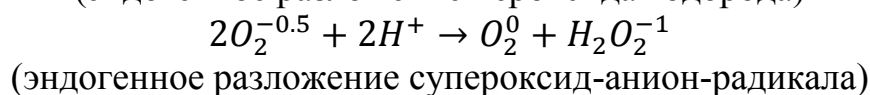
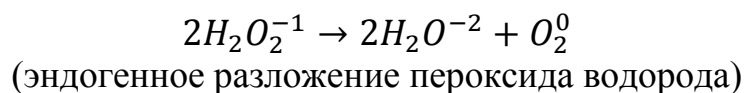
а) Межмолекулярные, в которых изменяются степени окисления атомы разных молекул, например:



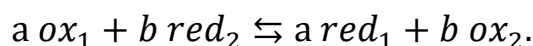
б) Внутримолекулярные, в которых изменяют степени окисления атомы, входящие в состав одной молекулы, например:



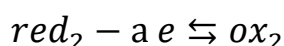
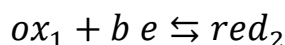
в) Диспропорционирование, в котором атом одного и того же элемента одновременно и повышает, и понижает первоначальную степень окисления, например:



Как известно, в окислительно-восстановительной реакции окислитель (ox_1) принимает n электронов, превращаясь в восстановительную форму (red_1), а восстановитель (red_2), отдает n электронов и окисляется в окисленную форму (ox_2):



Это можно выразить двумя полуреакциями:



Общее количество электронов $n = ab$.

Суммарной реакции отвечает константа равновесия:

$$K_{\text{равн}} = \frac{[red_1]^a [ox_2]^b}{[ox_1]^a [red_2]^b}.$$

В принципе две полуреакции можно пространственно разделить, а электроны, отдаваемые восстановителем, будут переходить к окислителю по проводнику. Для замыкания электрической цепи сосуда с окислителем и восстановителем соединяют солевым (или электролитическим) мостиком (стеклянная трубка с насыщенным раствором KCl) и получают гальванический элемент, т.е. устройство для превращения энергии химической реакции в электрический ток. Принцип действия гальванического элемента рассматривается в разделе 11.6. Гальванический элемент можно получить комбинацией любой пары полуреакций.

Изменение свободной энергии (ΔG^0) в окислительно-восстановительной реакции реализуется через выполняемую в гальваническом элементе электрическую работу:

$$\Delta G_0 = -nFE_0,$$

где n – число обмениваемых в реакции электронов (наименьшее общее кратное а и b), F – число Фарадея (96500 кулонов), E_0 – электродвижущая сила гальванического элемента (ЭДС, в вольтах), измеряемая в стандартных условиях. Так как $\Delta G_0 = -RT \ln K_{\text{равн}}$, то переходя к десятичным логарифмам, имеем

$$\lg K_{\text{равн}} = \frac{nFE^0}{2,303RT}.$$

Следовательно, в окислительно-восстановительных реакциях измерение электродвижущей силы гальванического элемента в стандартных условиях дает возможность быстрого и точного определения константы химического равновесия.

Например, известно, что для гальванического элемента Якоби (медно-цинковая пара) ЭДС в стандартных условиях (т.е. при 25°C, 1 атм. и одномолярных концентрациях катионов Cu^{2+} и Zn^{2+}) составляет 1,1 В. Отсюда легко вычисляется $K_{\text{равн}}$:

$$\lg K_{\text{равн}} = \frac{1,1 \cdot 96500 \cdot 2}{2,303 \cdot 1,98 \cdot 298} = 37 \text{ и } K_{\text{равн}} = 10^{37}.$$

Такая величина $K_{\text{равн}}$ и определяет тот хорошо известный факт, что реакция $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$ практически нацело идет слева направо.

Окислительно-восстановительные потенциалы

Изменение свободной энергии (ΔG^0) в окислительно-восстановительных реакциях есть разница между свободными энергиями ее полуреакций, для каждой из которых можно записать:

$$G_{\text{ox/red}} = G_{\text{ox/red}}^0 + 2,303RT \lg \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]}.$$

Переходя к электрохимическому преобразованию, получим:

$$\varphi_{\text{ox/red}} = \varphi_{\text{ox/red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]},$$

где $[ox]$ и $[red]$ – концентрации окисленной и восстановленной форм вещества, участвующего в процессе окисления-восстановления, n – число обменивающихся электронов, $\varphi_{ox/red}$ – потенциал редокс-пары, участвующей в полуреакции, $\varphi_{ox/red}^0$ – стандартный электродный потенциал, то есть величина потенциала при $[ox] = [red] = 1$ моль/л и при стандартных условиях.

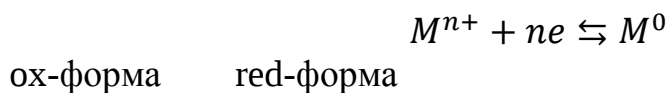
Последнее выражение, известное как уравнение Нериста, характеризует величину потенциала окислительно-восстановительной полуреакции.

Любую окислительно-восстановительную реакцию можно представить как сумму двух гипотетических полуреакций, а разность потенциалов (ΔE^0) как алгебраическую сумму потенциалов полуреакций ($\varphi_1 - \varphi_2$). Зная величины стандартных потенциалов (а их значения имеются в таблицах), можно рассчитать величину ΔE^0 , а из нее – $K_{равн}$ и тем самым определить направление окислительно-восстановительного превращения.

Возникновение окислительно-восстановительного потенциала φ можно рассмотреть на примере металлического электрода. Если опустить металлическую пластинку в воду, то металл в ней хотя бы частично растворяется (даже если растворимость ничтожно мала). Так, хорошо известно, что пропускание воды через серебряный фильтр дезинфицирует ее и поэтому является одной из стадий очистки воды. Это объясняется бактерицидными свойствами ионов серебра, переходящих в раствор. Растворение характерно для всех металлов и обусловлено возрастанием энтропии.

При растворении в воду переходят катионы металла, и металлическая пластина заряжается отрицательно. В результате возникает двойной электрический слой. Система, в которой металл контактирует с раствором электролита, характеризующаяся наличием двойного электрического слоя на их границе с некоторым потенциалом φ , называется электродом (или полуэлементом).

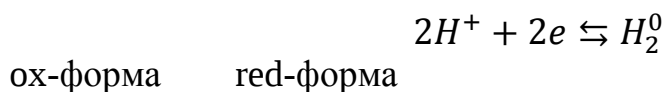
Если погрузить металлическую пластину в раствор соли этого же металла, то могут реализоваться два механизма образования двойного электрического слоя. Химически активные металлы (например, цинк, алюминий) при погружении в раствор своей соли любой (практически достижимой) концентрации частично переходят в раствор, и пластины заряжаются отрицательно. Для малоактивных металлов (медь, серебро, золото) наблюдается обратная картина: при любой концентрации раствора происходит осаждение ионов металла на пластине, которая при этом заряжается положительно. Описанные выше процессы являются обратимыми и протекают до момента достижения динамического равновесия.



Образование двойного электрического слоя сопровождается возникновением электродного потенциала, т.е. разности потенциалов на границе «металл-раствор», которая определяется природой металла, концентрацией раствора и температурой. Поэтому для сравнения электродных потенциалов были выбраны стандартные условия ($t = 25^\circ\text{C}$ или $T = 298\text{ K}$, активная концентрация равна 1 моль/л, $p = 1\text{ атм.}$).

Абсолютное значение электродного потенциала измерить невозможно, поэтому измеряют разность потенциалом между данным электродом и электродом сравнения, потенциалов которого условно принимают равным нулю.

В качестве электрода сравнения используют стандартный водородный электрод. В нем газообразный водород находится в равновесии с ионами водорода, и механизм возникновения электродного потенциала аналогичен таковому для металлического электрода.



Электродные потенциалы, измеренные по отношению к стандартному водородному электроду, называются стандартными.

Принято все окислительно-восстановительные полуреакции записывать в виде реакций восстановления, и только в этом случае можно сравнивать значения электродных потенциалов.

Чем выше положительная величина электродного потенциала, тем более сильным окислителем является ок-форма редокс-пары.

Увеличению отрицательной величины потенциала соответствует увеличение восстановительной способности ред-формы.

Полезно уметь заранее оценить, будет ли протекать та или иная окислительно-восстановительная реакция. Существует следующее правило: окисленная форма одной редокс-пары будет взаимодействовать с восстановленной формой другой редокс-пары, если редокс-потенциал последней имеет меньшее значение.

Разность между стандартными окислительно-восстановительными потенциалами окислительной и восстановительной редокс-пар называют электродвижущей силой реакции (ΔE^0 или ЭДС). Если ЭДС, вычисленная путем вычитания из окислительного потенциала редокс-пары, используемой в данной реакции в качестве окислителя, потенциала редокс-пары, используемой в качестве восстановителя, будет иметь положительное значение ($\text{ЭДС} > 0$), то данная реакция осуществима. Если же вычисленная таким образом ЭДС окажется отрицательной ($\text{ЭДС} < 0$), то предполагаемая реакция не пойдет; принципиально возможной будет обратная реакция, для которой ЭДС будет иметь то же самое абсолютное значение, но с обратным знаком.

8.2. Гальванический элемент. Основные понятия.

Уравнение Нернста

В гальваническом элементе происходит окислительно-восстановительная реакция, которая протекает раздельно на двух электродах: на одном – процесс окисления, в результате которого здесь накапливаются электроны, а на другом – восстановления (электроны расходуются).

Примером гальванического элемента служит известный элемент Даниэля-Якоби (рис.1).

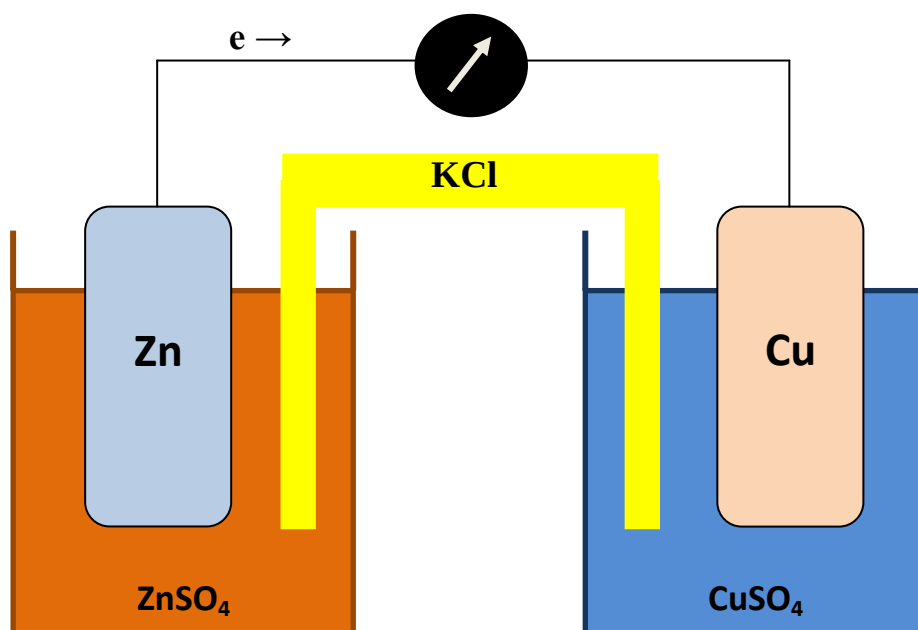
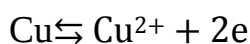
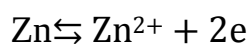


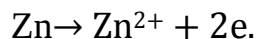
Рис.1. Схема гальванического элемента (элемент Даниэля-Якоби)

Он состоит из цинкового и медного электродов. Цинковую пластину погружают в растворе ZnSO_4 , а медную – в раствор CuSO_4 . Для каждого из электродов существует равновесие:

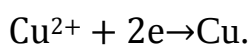


Однако цинк – более активный металл и легче, чем медь, посылает свои ионы в раствор. Поэтому на цинковой пластинке накапливается больше избыточных электронов, чем на медной. Если обе пластинки соединить

проволокой, то электроны будут переходить по ней с цинка на медь. В результате этого первое равновесие должно сместиться вправо, то есть на цинковом электроде будет происходить прямая реакция – переход ионов цинка в раствор



С другой стороны, переход электронов на медную пластинку должен смещать второе равновесие влево. Таким образом, на медном электроде будет происходить только обратная реакция – переход ионов меди из раствора на медную пластинку



Казалось бы, такой гальванический элемент должен работать до тех пор, пока вся цинковая пластинка не растворится или все ионы меди из раствора не перейдут на медную пластинку. Однако работа элемента прекратится раньше. В самом деле, до соединения двух пластинок проволокой оба раствора – ZnSO_4 и CuSO_4 – были электронейтральны, так как в них концентрация катионов была равна концентрации анионов. В результате работы элемента соотношения изменятся: $[\text{Zn}^{2+}] > [\text{SO}_4^{2-}]$ и $[\text{Cu}^{2+}] < [\text{SO}_4^{2-}]$, раствор у цинкового электрода – отрицательный. Очевидно, это должно препятствовать перетеканию электронов от цинка к меди. Поэтому оба раствора необходимо соединить электролитическим мостиком – раствором KCl , по которому избыточные ионы SO_4^{2-} будут переходить от медного электрода к цинковому. В результате заряды растворов будут выравниваться, и теперь элемент будет работать, пока не израсходуются составляющие вещества. Схему гальванического элемента представляют следующим образом



В такой схеме обычно сначала записывается электрод с более отрицательным потенциалом, далее раствор, в который он погружен, электролитический мостик, затем состав второго раствора и, наконец,

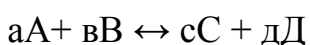
электрод с более положительным потенциалом. Границы раздела фаз обозначают вертикальными черточками. Электрод, на котором происходит реакция окисления, называют анодом, а электрод, на котором происходит реакция восстановления – катодом. Так, цинковый электрод является анодом, а медный электрод – катодом.

Количественной характеристикой электрохимического элемента (или цепи элементов) является электродвижущая сила (ЭДС или E), которая равна разности потенциалов между двумя электродами. При вычислении разности потенциалов вычитание производят из потенциала более положительного электрода. Так, для элемента Даниэля-Якоби:

$$E = \varphi_{Cu}^{+} - \varphi_{Zn}^{+}.$$

Общее выражение для ЭДС гальванического элемента.

Обозначим электрохимическую реакцию следующим образом:



Для реакции, протекающей при постоянных давлении и температуре, убыль энергии Гиббса можно оценить с помощью уравнения изотермы химической реакции:

$$\Delta G = -RT \ln K_a + RT \ln (a^c C \cdot a^d D / a^a A \cdot a^b B)$$

В соответствии со вторым началом термодинамики максимальная работа равна убыли энергии Гиббса

$$W_{\max} = -\Delta G.$$

Электрическая работа в изобарно – изотермических условиях равна

$$W_{\max} = zFE, \text{ где } E = \text{ЭДС}$$

Следовательно:

$$zFE = RT \ln K_a - RT \ln (a^c C \cdot a^d D / a^a A \cdot a^b B)$$

Разделив обе части уравнения на величину zF получим

$$E = \frac{RT}{zF} \ln K_a - \frac{RT}{zF} \ln (a^c C \cdot a^d D / a^a A \cdot a^b B)$$

Выражение $RT/zF \ln K_a$ при $T = \text{const}$, является величиной постоянной, определяемой свойствами электродов. Эту величину обозначают через E° и называют стандартной ЭДС.

В конечном итоге следует общее выражение для ЭДС гальванического элемента.

$$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln(a^c C \cdot a^d D / a^a A \cdot a^b B)$$

Конкретно для реакции $\text{Zn(т)} + \text{Cu}^{2+}(\text{т}) \leftrightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{р}) + \text{Cu(т)}$, протекающей в гальваническом элементе Якоби - Даниеля, выражение для ЭДС можно записать следующим образом:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a(\text{Zn}^{2+})}{a(\text{Cu}^{2+})}$$

Где активность твердого вещества (металла) при данной температуре постоянна и равна единице.

При активных концентрациях ионов цинка и меди в растворах, равных единице, ЭДС составляет 1,1 В. Электрическая работа, которую можно получить от элемента при вытеснении цинком 1 моля атомов меди, равна $A = nFE = 2 \cdot 96500 \cdot 1,1 = 212300$ Дж.

Гальванические элементы можно разделить на три типа: химические, концентрационные и топливные. **Химическими** называются такие гальванические элементы, у которых ЭДС возникает вследствие различной химической природы электродов. Примером может служить описанный элемент Даниэля-Якоби.

Гальванические элементы могут быть составлены и из двух одинаковых электродов, погруженных в раствор одного и того же электролита с различной активной концентрацией ионов. Такие элементы **называются концентрационными**. Например, составим элемент из двух медных пластинок, погруженных в растворы с разной активностью ионов меди (a_1 и a_2).

Эти растворы соединены солевым мостиком из KCl:



$a_1 a_2$

В данной цепи второй электрод погружен в раствор с более высокой концентрацией ионов меди.

По уравнению Нернста потенциалы этих металлических электродов равны:

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^1 = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg a_{1\text{Cu}^{2+}},$$

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^2 = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg a_{2\text{Cu}^{2+}}.$$

Так как $a_{2\text{Cu}^{2+}} > a_{1\text{Cu}^{2+}}$, второй электрод более положителен.

Действительно, чем больше в растворе концентрация ионов Cu^{2+} , тем больше вероятность их перехода в кристаллическую решетку металла и тем положительнее должен быть потенциал металлического электрода. Таким образом, между двумя медными электродами возникает разность потенциалов

$$E = \varphi^2 - \varphi^1 = \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{2\text{Cu}^{2+}}}{a_{1\text{Cu}^{2+}}},$$

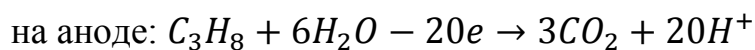
и, если соединить их проводником, а оба раствора – электролитическим мостиком, то в цепи пойдет электрический ток. Для каждого электрода мостиком окислительно-восстановительная реакция выражается уравнением: $\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2e$. Очевидно, что в результате перехода электронов от первой медной пластинки ко второй, на первом электроде будет происходить реакция растворения меди: $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}$.

Элемент будет работать до тех пор, пока первая пластинка не растворится полностью или пока концентрации растворов не выровняются. Таким образом, источником энергии концентрационного гальванического элемента являются диффузионные осмотические силы, стремящиеся к выравниванию концентрации.

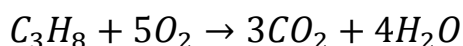
Топливными элементами называются такие гальванические элементы, с помощью которых энергию, выделяющуюся при реакции

окисления топлива (горючего), получают непосредственно в виде электрического тока. В топливных элементах те же реакции, что и при сжигании топлива, идет гораздо медленнее, т.е. в значительной степени обратимо. В результате большее количество химической энергии превращается в работу.

Примером топливного элемента может служить пропан-кислородный элемент. Он состоит из раствора электролита, например, серной кислоты или гидроксида натрия, и двух инертных электродов (например, платиновых). Пропан и кислород пропускают, соответственно, через анодное и катодное пространство, где протекают следующие реакции:



Суммарная реакция



идентична реакции горения пропана в кислороде. Между электродами устанавливается разность потенциалов, а по проволоке, соединяющей электроды, течет ток от анода к катоду. Роль электродов здесь двойка. Во-первых, анод служит источником электронов, а катод – их ловушкой. Во-вторых, на поверхности электродов происходит разложение молекул пропана и кислорода на атомы, т.е. электроды здесь действуют как электрокатализатор.

При надлежащей конструкции удастся достигнуть к.п.д. такого элемента до 70%, что вдвое превышает к.п.д. двигателя внутреннего сгорания. Кроме того, топливные элементы в отличие от обычных источников энергии не создают шума и вибрации, не образуют выхлопных газов. Все перечисленные преимущества топливных элементов создают широкие перспективы для внедрения их в технику.

1.3. Потенциометрия. Электрометрическое измерение pH

Потенциометрия – это ряд методов анализа и определения физико-химических характеристик электролитов и химических реакций, основанных на измерении электродных потенциалов и электродвижущих сил гальванических элементов. Потенциометрические измерения являются надежными при изучении констант равновесия электродных реакций, термодинамических характеристик реакций, коэффициентов активности ионов, констант нестойкости комплексных ионов, pH растворов.

Потенциометрические методы анализа имеют ряд преимуществ. Они очень чувствительны; существуют модификации потенциометрического определения, позволяющие проводить анализ в пробах объемом до десятых долей миллилитра, что важно для биологических исследований. Поскольку равновесие значение потенциала устанавливается быстро, то потенциометрические измерения не требуют значительных затрат времени. Их можно проводить в мутных и окрашенных растворах, вязких средах.

Потенциометрический метод анализа основан на измерении электродного потенциала (ϕ) индикаторного электрода и нахождении зависимости между его величиной и активностью потенциалопределяющего иона в растворе.

Особенно широкое применение нашли потенциометрические измерения при определении pH. Для этого используют электрохимическую цепь, составленную из индикаторного электрода и электрода сравнения.

Ниже рассмотрим полную классификацию электродов.

1.4. Классификация электродов

Электроды можно разделить на 3 типа: 1) первого рода, обратимые только по отношению к катиону; 2) второго рода, обратимые по отношению к аниону и катиону; 3) окислительно-восстановительные.

На металлических электродах, погруженных в раствор соли того же металла, идет процесс перехода катиона из металла в раствор или в противоположном направлении – в зависимости от знака ЭДС цепи, в которую включен электрод. Эти электроды обратимы относительно катиона

и называются *электродами первого рода*, к которым относится и водородный электрод.

К электродам второго рода относятся электроды, в которых металл покрыт слоем его малорастворимой соли и находится в растворе, насыщенном этой солью и содержащем другую, легко растворимую соль с тем же анионом (например, $\text{Ag} + \text{AgCl} + \text{KCl}$). Электроды этого типа обратимы относительно концентрации анионы (Cl^-) и катионы (Ag^+).

Существует группа *окислительно-восстановительных электродов* (иначе редокс-электроды в узком смысле этого слова, так как, строго говоря, все электроды являются окислительно-восстановительными), т.е. электродов, потенциал которых возникает между пластиной из благородного металла и растворов, содержащим окислительную и восстановительную формы какого-либо элемента. Для них присоединение или отдача электронов связаны с изменением степеней окисления веществ, находящихся в растворе. Сам электрод (обычно это платиновая пластина) не принимает участие в электродном процессе, а лишь служит переносчиком электронов. Так, например, на платиновой пластине, опущенной в раствор, содержащий ионы Fe^{3+} (ох-форма) и Fe^{+2} (red-форма), возникает потенциал, величина которого зависит от температуры и соотношения активных концентраций ионов железа.

Смысл классификации электродов будет более понятным после ознакомления с конкретными типами электродов.

1.4.1. Металлический электрод

Металлический электрод является электродом первого рода и представляет собой металл, погруженный в раствор его соли. Уравнение Нернста для металлического электрода приобретает следующий вид (при 25°C):

$$\varphi_{M^{n+}/M} = \varphi_{M^{n+}/M}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{M^{n+}}}{a_M} (B).$$

Принято, что активность любого чистого кристаллического вещества равна единице ($a_M = 1$), и, таким образом, она устраняется из формулы. Это вполне согласуется с тем, что скорость любой химической реакции не зависит от концентрации твёрдого вещества в объёме фазы, а может зависеть лишь от площади поверхности. В данном случае, чем больше поверхность металла, тем больше скорость ухода ионов в раствор и скорость их обратного перехода в кристаллическую решётку металла. Таким образом,

$$\varphi_{M^{n+}/M} = \varphi_{M^{n+}/M}^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{M^{n+}}.$$

В очень разбавленном растворе вместо активной концентрации можно подставить молярную концентрацию:

$$\varphi_{M^{n+}/M} = \varphi_{M^{n+}/M}^0 + \frac{0,059}{n} \lg [M^{n+}].$$

В этой формуле $\varphi_{M^{n+}/M}^0$ – стандартный потенциал металлического электрода при активности катионов, равной 1 моль/л. Он зависит от температуры и природы металла.

Значения стандартных электродных потенциалов некоторых металлов представлены в табл.1. По мере роста величины потенциала металлического электрода падает восстановительная активность металла. Эта зависимость известна как ряд напряжений металлов, впервые сформулированный Н.Н.Бекетовым.

Таблица 1.

Ряд напряжений металлов

M/M^{n+}	$\varphi^0, В$	M/M^{n+}	$\varphi^0, В$
Li/Li ⁺	-3.00	Ni/Ni ²⁺	-0.25
K/K ⁺	-2.92	Sn/Sn ²⁺	-0.14
Na/Na ⁺	-2.71	Pb/Pb ²⁺	-0.13
Ca/Ca ²⁺	-2.37	Cu/Cu ²⁺	+0.34
Mg/Mg ²⁺	-2.36	Ag/Ag ⁺	+0.80
Mn/Mn ²⁺	-1.18	Hg/Hg ²⁺	+0.85
Zn/Zn ²⁺	-0.76	Pt/Pt ²⁺	+1.20
Fe/Fe ²⁺	-0.44	Au/Au ⁺	+1.70

Потенциал металлического электрода зависит только от концентрации катионов металла и не зависит от концентрации анионов. Следовательно, металлический электрод относится к электродам первого рода.

1.4.2. Водородный электрод

К числу электродов первого рода принадлежит и водородный электрод, стандартный потенциал которого условно принят за ноль.

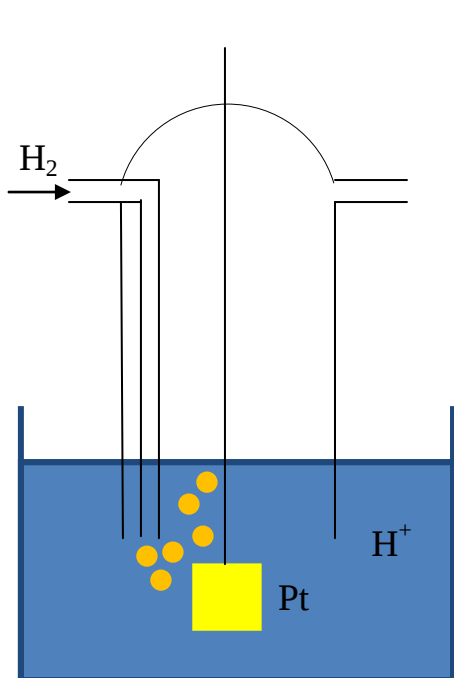
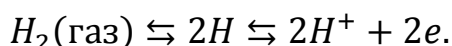


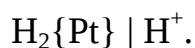
Рис. 2. Водородный электрод

Водородный электрод представляет собой пластинку из инертного металла (платины), погруженную в раствор, содержащий ионы водорода, например, в раствор H_2SO_4 (рис. 2). Предварительно электролизом раствора хлорида платины на пластинку наносится слой платиновой черни. Такая платинированная пластинка обладает большой активной поверхностью и способна поглощать большое количество водорода. Через раствор пропускают ток чистого газообразного водорода при постоянном давлении (1 атм).

Газообразный водород адсорбируется на платине и затем, распадаясь на атомы, переходит в раствор в виде ионов. Таким образом, между атомами водорода на платине и ионами водорода в растворе в водородном электроде устанавливается равновесие:



Схематически водородный электрод записывается так:



Очевидно, что он аналогичен металлическому электроду.

Применяя уравнение Нернста при 25°C для водородного электрода, получим:

$$\varphi_{2H^+/H_2} = \varphi_{2H^+/H_2}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{H^+}^2}{a_{H_2}}.$$

Активность газа a_{H_2} равна его давлению $a_{H_2}=p_{H_2}$, тогда при атмосферном давлении ($p_{H_2} = 1$ атм.)

$$\varphi_{2H^+/H_2} = \varphi_{2H^+/H_2}^0 + \frac{0,059}{2} \lg a_{H^+}^2 = \varphi_{2H^+/H_2}^0 + 0,059 \lg a_{H^+}.$$

Но $\varphi_{2H^+/H_2}^0 = 0$, тогда $\varphi_{2H^+/H_2} = 0,059 \lg a_{H^+}$.

И так как $-\lg a_{H^+} = pH$, то

$$\varphi_{2H^+/H_2} = -0,059 pH \text{ (В)}$$

Таким образом, потенциал водородного электрода зависит от активности ионов водорода и, следовательно, его можно применять для измерения pH. При отсутствии посторонних окислителей и восстановителей водородный электрод является самым точным электродом для измерения кислотности среды в широком интервале pH - от сильнокислой до сильнощелочной среды.

Посторонними окислителями могут быть многие органические вещества, способные восстанавливаться водородом в присутствии платины. Платина легко отравляется галогенами, соединениями серы, ртути и мышьяка, которые уменьшают её способность поглощать водород. Установка для измерения pH с водородным электродом включает электролизер для получения водорода и систему поглотительных склянок для сильной очистки водорода от других газов и потому является громоздкой. Кроме того, перед измерением pH требуется длительное насыщение раствора водородом.

Вместо водородного в качестве электродов сравнения используют каломельный и хлорсеребряный электроды.

1.4.3. Каломельный электрод

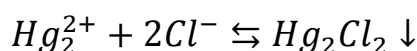
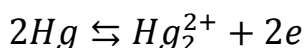
К электродам второго рода, как уже отмечено, принадлежат электроды, обратимые относительно катионы и анионы. В электродах второго рода

металл погружен в раствор своей трудной растворимой соли и хорошо растворимого электролита одноимённым анионом.

Так, каломельный электрод состоит из металлической ртути, которая находится на дне сосуда, а сверху покрыта пастой из каломели Hg_2Cl_2 (рис.3). Сосуд наполняется раствором KCl определенной концентрации, насыщенным Hg_2Cl_2 .

Схема записи: $\text{Hg} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl}$.

На каломельном электроде устанавливаются равновесия



Рассматривая этот электрод как обратимый относительно катиона, применим к нему уравнение Нерста для металлического ртутного электрода (при 25°C).

$$\varphi_{\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}} = \varphi_{\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Hg}_2^{2+}}$$

Активная концентрация ионов Hg_2^{2+} в растворе, возникающая за счет незначительной растворимости каломели, связана активной концентрацией ионов Cl^- .

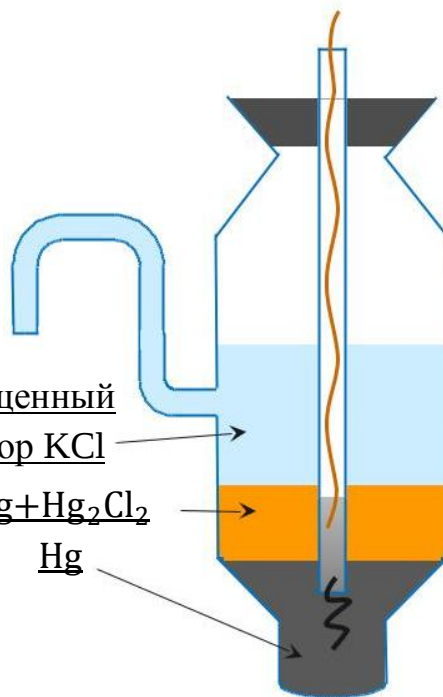


Рис.3. Каломельный электрод

$$\text{ПР}_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} = a_{\text{Hg}_2^{2+}} \cdot a_{\text{Cl}^-}^2.$$

$$\text{Отсюда } a_{\text{Hg}_2^{2+}} = \frac{\text{ПР}_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}}{a_{\text{Cl}^-}^2}$$

Постановка величины $a_{\text{Hg}_2^{2+}}$ в формулу приводит к выражению:

$$\varphi_{\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}} = \varphi_{\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{\text{ПР}_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}}{a_{\text{Cl}^-}^2}$$

$$\varphi_{\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}} = \varphi_{\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \text{ПР}_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} - \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Cl}^-}^2.$$

Как видно из формул, потенциал каломельного электрода действительно зависит и от концентрации катиона Hg_2^{2+} , и от концентрации аниона Cl^- . Вообще, если металлический электрод находится в насыщенном растворе своей соли, то его потенциал определяется концентрацией катионов в растворе, но изменение концентрации анионов влияет на концентрацию катионов и в результате вызывает изменение потенциала электрода. Сумма постоянных величин $\varphi_{\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \text{ПР}_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}$ является постоянной.

Обозначая ее $\varphi_{\text{клм}}^0$, получим: $\varphi_{\text{клм}} = \varphi_{\text{клм}}^0 - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-}^2$ (В)

Суммарная концентрация ионов хлора в растворе практически равна концентрации раствора KCl в каломельном электроде. Потенциалы каломельного электрода с различной концентрацией KCl приведены в табл.2.

Таблица 2.

Потенциалы каломельного электрода с различной концентрацией KCl

C_{KCl} , моль/л	$\varphi_{\text{клм}}$, В при 25°C
0,1	0,336
1,0	0,282
Насыщ.	0,250

Избыток KCl гарантирует, что раствор остается насыщенным при значительных изменениях температуры. Наиболее удобен и устойчив, а потому чаще применяется на практике насыщенный каломельный электрод, содержащий насыщенный раствор хлорида калия.

1.4.4. Хлорсеребряный электрод

Другим электродам второго рода является хлорсеребряный электрод, простой в изготовлении и дающий хорошо воспроизводимую величину потенциала.

Он применяется как внутренний вспомогательный электрод в стеклянных электродах, а также в качестве внешнего стандартного электрода сравнения при измерении рН.

Хлорсеребряный электрод обычно получают осаждением серебра на платиновую проволоку с последующим проведением поверхностного слоя осажденного серебра в хлорид серебра электролизом в растворе хлорида. Это

проволока погружено в раствор хорошо растворимого электролита, содержащего ионы Cl^- (например, раствор KCl , насыщенный AgCl).

Схема электрода: $\text{Ag} \mid \text{AgCl}, \text{KCl}$

На рис. 4 приведена одна из конструкций хлорсеребряного электрода. Этот электрод состоит из стеклянного корпуса 1 с впаянной асбестовой нитью 2, по которой просачивается раствор хлорида калия (насыщ), создавая электролитический ключ. Внутри электрода находятся серебряная проволока 5 и паста из хлорида серебра 4. Корпус полностью заполняется насыщенным раствором хлорида кобальта 3, контакт которого с парой осуществляется при помощи асбестового фитиля 6. На электроде происходит реакция:

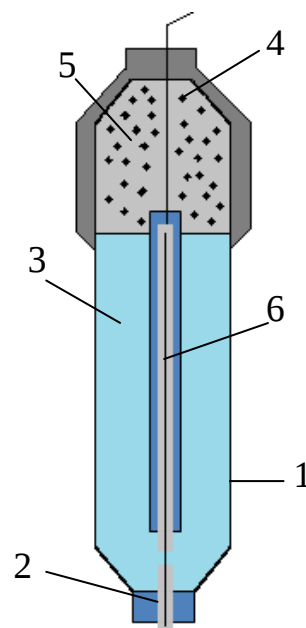
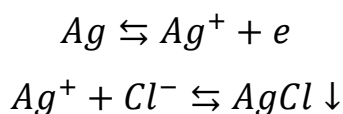


Рис. 4. Хлорсеребряный электрод



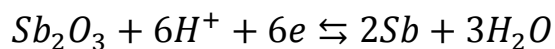
Потенциал хлорсеребряного электрода, выведенный из уравнения Нернста так же, как и для каломельного, имеет вид:

$$\varphi_{xc} = \varphi_{xc}^0 - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-} (B).$$

1.4.5. Сурьмяный электрод

Сурьмяный электрод является одним из наиболее употребимых металлоксидных электродов, которые обычно относятся к электродам второго рода. Формальное сходство сурьмяного электрода с характерными электродами второго рода заключается в том, что здесь металл (Sb) погружен в концентрированный раствор труднорастворимого оксида Sb_2O_3 , тогда как в рассмотренных выше электродах второго рода - каломельном и хлорсеребряном - металл погружен в насыщенный раствор своей труднорастворимой соли.

Для бруска сурьмы, отлитого на воздухе, электрохимический процесс протекает с участием сурьмы и тонкого слоя её малорастворимого оксида на поверхности металла:



Сурьма и её оксид находятся в кристаллическом состоянии, и, следовательно, их активности не изменяются. Активная концентрация воды в разбавленных растворах так же приблизительно постоянно. Поэтому потенциал электрода зависит только от активной концентрации ионов водорода, и, следовательно, сурьмяный электрод можно использовать для измерения рН:

$$\varphi_{\text{сур}} = \varphi_{\text{сур}}^0 + \frac{0,059}{6} \lg a_{H^+} = \varphi_{\text{сур}}^0 + 0,059 \cdot \lg a_{H^+};$$

$$\varphi_{\text{сур}} = \varphi_{\text{сур}}^0 - 0,059 \text{pH}.$$

Потенциал сурьмяного электрода зависит от состояния поверхности металла. Кроме того, на его величину влияют окислители и восстановители. Поэтому с его помощью измеряют рН в тех случаях, когда не требуется высокая точность. Однако сурьмяный электрод имеет очень простое устройство, легко может быть выполнен в виде электрода очень малых размеров, и потенциал его устанавливается очень быстро.

Сурьмяный электрод нашёл, в частности, применение при изучении изменений рН в желудке в процессе пищеварения. Он представляет собой брусок сурьмы длиной 5 мм и диаметром 1 мм с трехжильным медным проводом, который легко можно проглотить. Вспомогательный каломельный электрод можно включать в цепь, например, с помощью солевого раствора, в который помещены ноги пациента.

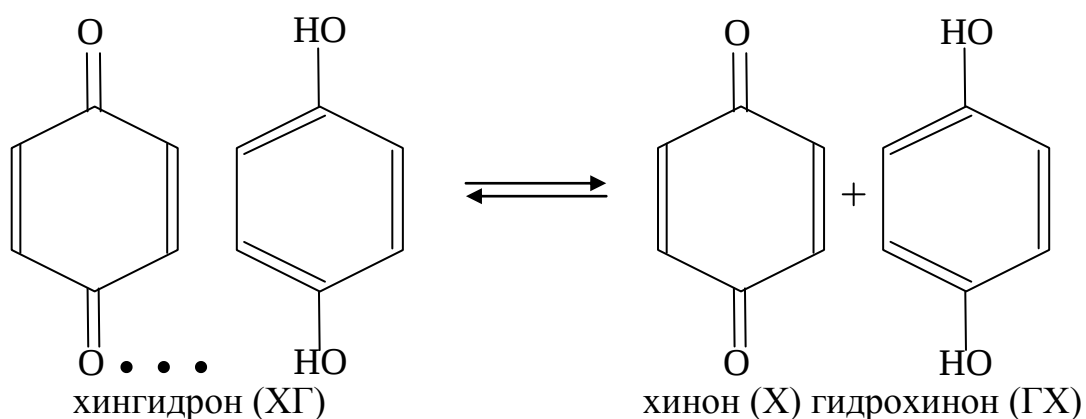
1.4.6. Хингидронный электрод

Хингидронный электрод является представителем окислительно-восстановительных электродов.

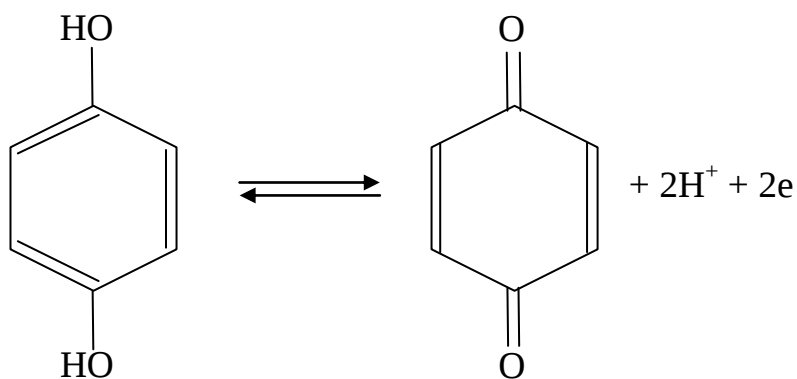
Как известно, многие окислительно-восстановительные реакции в водных растворах протекают с участием ионов водорода. В этом случае

потенциал редокс-электрода зависит от концентрации ионов H^+ . Такие электроды в принципе можно использовать для измерения pH. Из них наибольшее практическое применение нашёл хингидронный электрод.

для приготовления этого электрода исследуемый раствор взбалтывают со щепоткой хингидрона (труднорастворимого тёмно-зелёного порошка) и таким образом получают его насыщенный раствор. Хингидрон является молекулярным соединением хинона и гидрохинона и при растворении в воде частично диссоциирует на хинон и гидрохинон:



В полученный раствор погружают платиновую пластинку. Хинон и гидрохинон участвуют в окислительно-восстановительном равновесии, от положения которого зависит потенциал платиновой пластинки.



Здесь окисленной формой является хинон и оны H^+ , а восстановленной формой – гидрохинон.

Схема электрода: $Pt | X, ГХ, H^+$

Применение формулы Нернста для этой окислительно-восстановительной реакции позволяет получить потенциал хингидронного электрода:

$$\varphi_{ХГ} = \varphi_{ХГ}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_X a_{H^+}^2}{a_{ГХ}}.$$

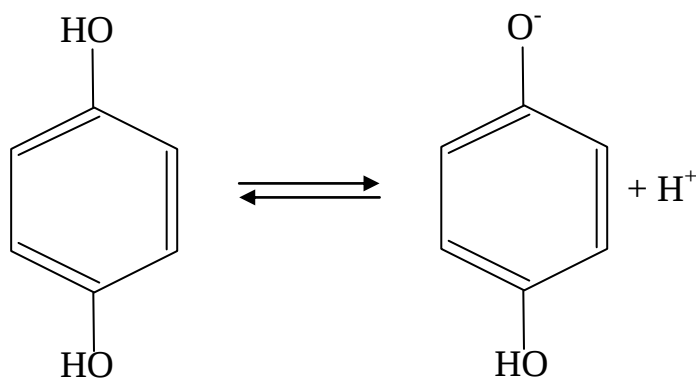
Концентрации хинона и гидрохинона в растворе равны, так как они образуются в результате диссоциации хингидрона. Поэтому

$$\varphi_{ХГ} = \varphi_{ХГ}^0 + 0,059 \lg a_{H^+},$$

где $\varphi_{ХГ}^0$ – величина стандартного потенциала хингидронного электрода при $a_{H^+} = 1$, равная 0,699 В. Отсюда

$$\varphi_{ХГ} = 0,699 - 0,059 \text{pH} \quad (\text{В})$$

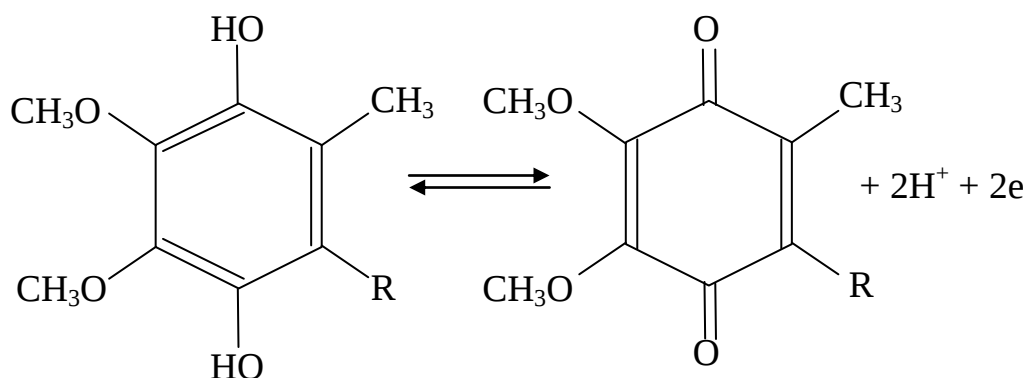
Хингидронный электрод удобен в работе и позволяет определять pH кислых и слабощелочных растворов с достаточной точностью. В щелочных растворах (при $\text{pH} > 8$) он не дает точных показаний из-за диссоциации гидрохинона, в результате чего концентрация гидрохинона меняется:



Присутствие в растворах окислителей и восстановителей влияет на потенциал хингидронного электрода. Кроме того, при измерении pH в исследуемый раствор приходится вносить постороннее вещество – хингидрон.

Поэтому хингидронный электрод в отличие от более совершенного и универсального стеклянного электрода нельзя применять для измерения рН многих биологических жидкостей.

Некоторые из звеньев окислительно-восстановительной дыхательной цепи, например кофермент КоQ, по механизму своего действия близки к рассмотренной окислительно-восстановительной системе.



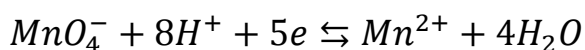
где R – длинный разветвленный радикал.

Окисленная форма этого кофермента, присоединяя электроны, превращается в соответствующий гидрохинон, а затем снова окисляется в хинон. Вообще хинонные и гидрохинонные структуры широко распространены в живой клетке: их имеют, например, такие важные для жизнедеятельности вещества, как витамин Е и К.

1.4.7. рН-зависимые электродные потенциалы

Полуреакция происходящая на хингидронном электроде, протекает с участием ионов гидроксония. Существует большая группа полуреакций, в которых участвуют протоны или гидроксильные ионы. В таких случаях концентрация этих ионов входит в уравнение Нернста и рН раствора влияет на потенциал полуреакции.

Например, потенциал редокс-пары

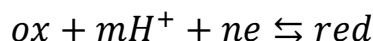


Будет вычисляться по уравнению:

$$\varphi_{\frac{MnO_4^- + 8H^+}{Mn^{2+}}} = \varphi_{\frac{MnO_4^- + 8H^+}{Mn^{2+}}}^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[MnO_4^-] \cdot [H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

Концентрация воды является величиной постоянной и потому ее значение учитывается в постоянной величине стандартного потенциала.

В общем виде зависимость окислительно-восстановительного потенциала от рН для уравнения



можно записать так:

$$\varphi_{ox/red} = \varphi_{ox/red}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[ox][H^+]^m}{[red]}$$

откуда

$$\varphi_{ox/red} = \varphi_{ox/red}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[ox]}{[red]} + \frac{mRT}{nF} \ln [H^+] \quad .$$

Из этого уравнения следует, что по мере подкисления раствора окислительно-восстановительный потенциал будет увеличиваться.

Величина сдвига $\varphi_{ox/red}$ при изменении концентрации ионов водорода зависит от числа электронов n и протонов m , участвующих в реакции, т.е. от отношения m/n . Такую разновидность окислительно-восстановительных полуреакций называют рН-зависимыми.

рН-зависимые полуреакции (и не только они) нашли широкое применение в клинической диагностике, являясь основой аналитических редокс-методов, прежде всего редоксиметрии – метода объемного анализа, основанного на применении окислительно-восстановительных реакций. В зависимости от применяемого титранта различают перманганатометрию, бихроматометрию, иодометрию, цериметрию и др.

В завершение, рассмотрим классификацию электродов в виде обобщающей таблицы 3.

Таблица 3.

Электроды сравнения и индикаторные электроды

Индикаторные электроды	Электроды сравнения
------------------------	---------------------

Водородный	Каломельный
Сурьмяный	Хлорсеребряный
Хингидронный	
Стекланный*	

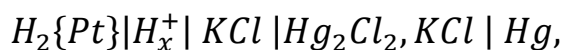
*Стекланный электрод относится к ионоселективным электродам. Принцип его работы описан ниже.

Индикаторным электродом (или электродом определения) называется электрод, который обратим относительно активности анализируемого потенциалопределяющего иона. При измерении рН потенциал индикаторного электрода должен зависеть от концентрации (активности) ионов водорода в растворе.

Электродом сравнения называют электрод с известной и постоянной величиной электродного потенциала.

Обычно используемые электроды приведены в табл. 3.

В принципе любую пару электродов можно использовать для измерения рН. Для этого составляют гальваническую цепь из электрода определения, погруженного в исследуемый раствор, и электрода сравнения, и соединяют оба электродных раствора электролитическим мостиком. Электродвижущая сила гальванического элемента равна разности потенциалов двух электродов. Если более положителен электрод сравнения¹, то $E = \varphi_{\text{сравн}} - \varphi_{\text{инд}}$. Измерив ЭДС и зная величину $\varphi_{\text{сравн}}$, можно найти $\varphi_{\text{инд}}$, а отсюда по соответствующей формуле вычислить величину рН. Например, если цепь составлена из каломельного и водородного электродов,



$$E = \varphi_{\text{кклм}}^+ - \varphi_{\text{вод}}^- = \varphi_{\text{кклм}} - (-0,059pH_x) = \varphi_{\text{кклм}} + 0,059pH_x, \text{ отсюда}$$

$$pH_x = (E - \varphi_{\text{кклм}})/0,059.$$

Описанный выше способ измерения рН основан на применении химических гальванических элементов. Однако, для измерения рН можно использовать и концентрационные элементы.

¹ Этот случай более распространен. В элементе, состоящем из каломельного и хингидронного электродов, положителен последний, т.е. индикаторный электрод.

В этом случае в качестве электрода сравнения можно использовать тот же электрод, который взят в качестве индикаторного электрода, но поместить этот электрод в раствор с известным значением рН. Так, например, можно использовать цепь из двух водородных электродов, из которых один (индикаторный электрод) погружен в исследуемый раствор, а другой (электрод сравнения) – в стандартный раствор с известным значением рН. Поскольку концентрация ионов водорода в обоих электродных растворах различна, такой элемент является примером концентрационного гальванического элемента:

$$H_2\{Pt\}|H_x^+|KCl|H_{\text{станд}}^+|\{Pt\}H_2$$

$$E = \varphi_{\text{вод сравн}}^+ - \varphi_{\text{вод опред}}^- = -0,059pH_{\text{станд}} + 0,059pH_x,$$

$$pH_x = \frac{E}{0,059} + pH_{\text{станд}}.$$

1.4.8. Ионоселективные электроды

Одним из современных физико-химических методов анализа, позволяющих контролировать состояние окружающей среды, следить за изменением концентрации электролитов в биологических жидкостях, является ионометрия – потенциометрический метод исследования состава раствора с применением ионоселективных электродов (ИСЭ).

В настоящее время выпускается около 30 ионоселективных электродов, при помощи которых можно прямо или косвенно определять концентрацию более 50 катионов, анионов, а также молекулярных соединений. Из них наибольшее применение нашли электроды, чувствительные к ионам F^- , Cl^- , CN^- , S^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Ca^{2+} , $\Sigma (Ca^{2+}, Mg^{2+})$, а также ИСЭ для определения газов (CO_2 , NH_3 , HCl , H_2S , HCN , NO) и молекул (ацетилхолин, мочевины).

Ионометрия имеет принципиальные преимущества по сравнению с другими методами:

1. Она представляет собой идеальный метод анализа прежде всего водных растворов и проб, хорошо растворимых в воде или содержащих легкорастворимые в воде компоненты. Специфическая особенность ионометрии состоит в том, что метод позволяет определять активную концентрацию иона на фоне его общей концентрации, и в этом отношении ионометрия уникальна.

2. Измерения можно проводить в непрозрачных, мутных и окрашенных средах, даже в вязких пастах. При этом исключаются длительные, трудоемкие операции фильтрования, дистилляции и экстрагирования.

3. Время установления равновесного потенциала ИСЭ обычно невелико, что позволяет автоматизировать контроль за водной и воздушной средами.

4. Ионометрия относится к группе неразрушающих методов контроля, и анализируемый раствор может быть использован для дальнейших исследований.

5. Для ионометрии характерен широкий диапазон измерений, что позволяет определять содержание как основных макрокомпонентов смеси, так и фиксировать микропримеси с достаточной надежностью. Интервал определения активности ионов в различных природных и промышленных объектах находится в пределах от 1 до 10^{-6} моль/л, но возможно определение и до 10^{-8} моль/л. Погрешность определения при прямой потенциометрии (т.е. определении активности и концентрации по измеренным значениям электродного потенциала и ЭДС) составляет 2-10%.

6. Унифицированность аппаратуры, ее сравнительная (в сопоставлении с другими физико-химическими методами анализа) дешевизна, возможность создания не только стационарных, но и переносных приборов также являются достоинствами ионометрии.

Перечисленные преимущества метода позволяют широко использовать его для медико-биологических целей.

Как и любому методу анализа, ионометрии присущ и ряд недостатков. Так, селективность основной части электродов не так велика, чтобы производить непосредственное измерение активности интересующего иона в любой анализируемой среде. В некоторых случаях состав раствора должен быть приблизительно известен, чтобы оценить влияние мешающих ионов, на которые данный электрод дает отклик или предотвратить это влияние реакциями комплексообразования, осаждения или ионообмена.

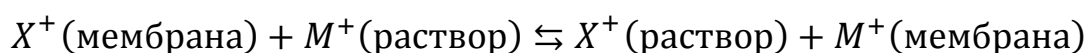
Возможность создания электродов, чувствительных к многозарядным ионам, ограничена точностью измерения ЭДС. Кроме того, для всех электродов характерен дрейф стандартного потенциала, что главным образом зависит от изменения температуры окружающей среды. В лабораторных условиях электрод показывает дрейф потенциала, составляющий ~ 2 мВ/сутки. Наличие дрейфа требует периодической градуировки электрода.

В ионометрии в роли индикаторных электродов используют ионоселективные электроды. Их аналитическими характеристиками – селективностью, диапазоном линейности электродной функции, временем отклика потенциала на изменение концентрации потенциалоопределяющего иона – определяется точность и стабильность ионометрии.

Основной ИСЭ является полупроницаемая мембрана, обладающая селективной ионной проводимостью.

Возникновение мембранного потенциала (при возможности его определения) и используют для измерения активности ионов.

Селективная проницаемость большинства мембран объясняется их ионообменными свойствами, способностью проявлять свойства ионита (см. гл.). Основная особенность ионита – способность к ионному обмену между противоионами ионита и ионами контактирующего с ним раствора. Если катионит R-X (то есть ионит с положительно заряженными противоионами) приведен в контакт с раствором электролита, содержащим катион M^+ , то в этой гетерогенной системе протекает процесс обмена ионами:



Процесс этот состоит из двух стадий: а) проникновение иона M^+ в мембрану, б) его перезамещение внутри мембраны.

Таким образом, за счет способности к ионообмену через тонкий слой полупроницаемой мембраны ионита из одного раствора в другой селективно перемещаются ионы и мембрана приобретает ионную проводимость. Особенностью мембранного потенциала является то, что в соответствующей ему электродной реакции не участвуют электроны. Здесь имеет место обмен ионами между мембраной и раствором.

Разность потенциалов между двумя растворами, расположенными с двух сторон ионоселективной мембраны, может быть измерена. Для этого необходимо обеспечить электрический контакт между внутренним раствором (стандартный раствор I с известной концентрацией электролита) и исследуемым раствором II, для чего используют электроды сравнения 1 и 2 – хлорсеребряные или каломельные (рис. 5).

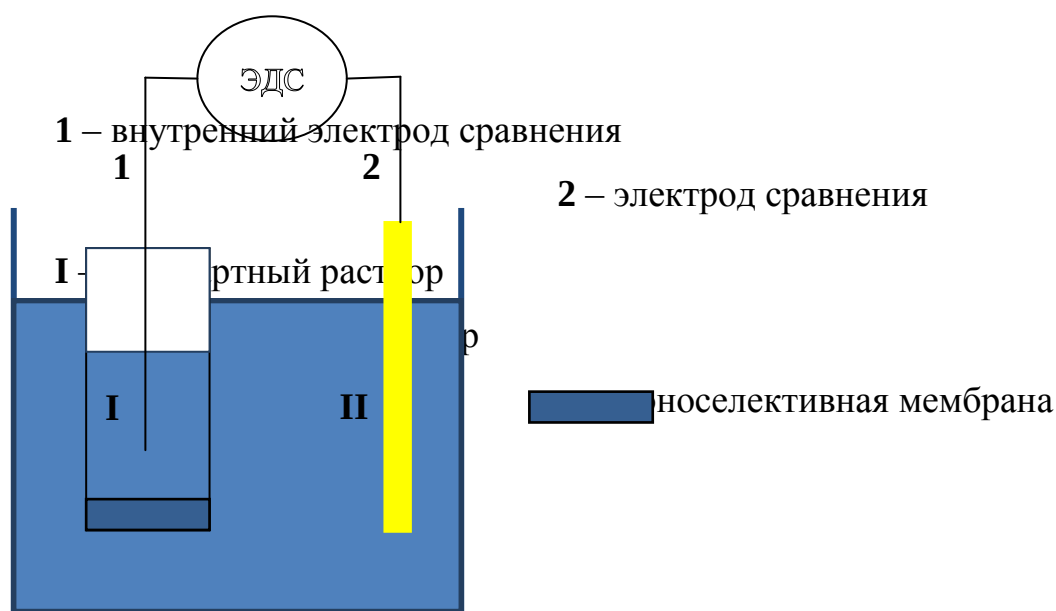


Рис.5. Схема работы ионоселективного электрода

Следовательно, при потенциометрических измерениях с использованием ИСЭ собирают следующий гальванический элемент:

электрод сравнения 1	стандартный раствор I	мембрана	анализируемый раствор II	электрод сравнения 2
-------------------------	--------------------------	----------	-----------------------------	-------------------------

Собственно ИСЭ состоит из внутреннего электрода сравнения 1, внутреннего стандартного раствора I и ионоселективной мембраны. Этот полуэлемент погружают в анализируемый раствор II, куда опущен электрод сравнения 2.

Электродвижущую силу (E) собранного гальванического элемента можно измерить, применяя любые потенциометрические устройства, сконструированные на основе токоусилительных систем. Для этой цели служат ионометры и рН-метры.

Величина ЭДС (E) системы связана с активностью определяемого иона a_m следующим уравнением:

$$E = E^0(const) \pm \frac{2,303 \cdot RT}{zF} \lg a_m = E^0(const) \pm S \cdot \lg a_m,$$

где +S – угловой коэффициент для катионов, -S – угловой коэффициент для анионов.

Значение постоянной величины (E^0) зависит от выбора вспомогательных электродов сравнения (1 и 2) и их электродных потенциалов, активности стандартного раствора I, а также небольшого диффузионного потенциала.

Если мембрана не является идеально селективной и пропускает также мешающие ионы X с активностью a_x и зарядом z_x , то величину ЭДС цепи рассчитывают по уравнению Никольского:

$$E = E^0(const) \pm S \cdot \lg(a_m + K_{m,x} a_x^{z_m/z_x}),$$

где $K_{m,x}$ – коэффициент селективности электрода по отношению к определяемому иону M на фоне мешающего иона X. Чем меньше эта величина, тем более селективна мембрана. Для каждого электрода опытным путем определяют коэффициенты селективности по отношению к основным мешающим ионам.

Прежде чем применить ИСЭ для аналитической цели, необходимо провести его электрохимическое изучение, которое предусматривает установление основных характеристик.

В частности, методом построения градуировочного графика определяют область прямой концентрационной зависимости потенциала электрода (линейный участок электродной функции). Калибровка электрода заключается в установлении зависимости между ЭДС (E) и активностью или концентрацией изучаемых ионов. Для этой цели строят эмпирический градуировочный график (рис. 6) в координатах $E - (-\lg)$ или $E - (-\lg C_m)$, применяя стандартные растворы анализируемого иона.

Полученную для стандартных растворов графическую зависимость в дальнейшем используют в качестве рабочего графика при определении активности или концентрации в анализируемых пробах.

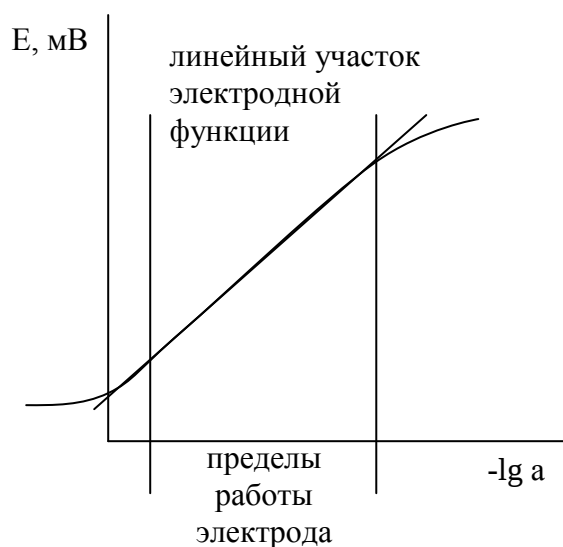


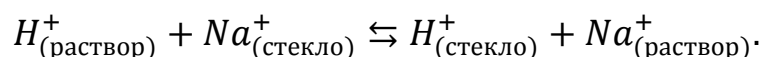
Рис. 6. Калибровочная кривая ионоселективного электрода.

В настоящее время выпускают ионометры, в которых отсчет активности (точнее ее отрицательного логарифма, pX) любого иона X можно производить непосредственно по шкале (или цифровым показаниям) измерительного прибора, после его настройки по стандартным растворам. При работе с такими приборами нет необходимости в построении калибровочного графика.

Ионоселективные электроды классифицируют по агрегатному состоянию электродноактивного материала.

Стеклянные электроды

Мембрана, изготовленная из натриевого ($\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO}$) или литиевого ($\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-CaO}$) стекла, обладает катионообменными свойствами, так как в водном растворе ионы щелочного металла (Na или Li), гидратируясь, могут обмениваться только с ионами водорода внутреннего и внешнего раствора:



Таким образом, стеклянная мембрана приобретает свойства ионного проводника и является проницаемой только для ионов водорода (рН-селективная мембрана).

Собственно стеклянный электрод представляет собой трубочку специального сорта стекла с выдутым на ее конце шариком с очень тонкой стенкой (рис. а). Внутри электрода заливают раствор электролита с известной величиной рН (чаще всего раствор HCl, рН = 1) и помещают электрод сравнения – хлорсеребряный электрод.

Схема записи стеклянного электрода:



где H^+_x - неизвестная концентрация ионов водорода в исследуемом растворе.

Для измерения кислотности (рис.) исследуемого раствора в него погружают стеклянный электрод и соединяют со вторым электродом сравнения (обычно используют хлорсеребряный или каломельный).

Измерив ЭДС (E) полученной цепи и зная E^0 в цепи стеклянного электрода, можно рассчитать рН исследуемого раствора:

$$pH = \frac{E - E^0}{0,059} \text{ (при } 25^\circ\text{C)}.$$

Перед измерением стеклянного электрода калибруют – погружают его в буферные растворы с точно известным рН.

Стеклянные рН-электроды – старейшие и наиболее распространенные ИСЭ. Они являются в настоящее время лучшими рН-электродами, поскольку они не чувствительны к окислительно-восстановительным системам и селективны в широком диапазоне рН – от 1 до 12,5.

Исключительно высокая селективность стеклянных рН-электродов (например, $K_{H^+,Na^+} = 10^{-11}$) определяется тем, что радиус протона на несколько порядков меньше радиуса любого катиона. Время отклика электрода составляет 5-15 секунд. Электрод позволяет проводить измерения рН с точностью $\pm 0,03$ рН, причем возможна химическая стерилизация электрода, что делает его особенно пригодным для измерения кислотности биологических объектов. Срок жизни электрода измеряется годами.

Систематические исследования зависимости электродных свойств стекла от его состава показали, что определенным его изменением (введением оксидов бора, алюминия) можно получить стекло, электроды из которого селективны по отношению к ионам натрия, калия, аммония, серебра. Из них наиболее широкое применение вследствие высокой селективности нашел рNa-электрод. Недавно стали применять стеклянные электроды и для измерения окислительно-восстановительного потенциала раствора.

Твердофазные электроды

Мембрану этих электродов создают из моно- или поликристаллов труднорастворимых в воде солей. В этих мембранах обычно один из двух составляющих соль ионов способен перемещаться в кристаллической решетке по ее дефектам. Поэтому электроды с твердой мембраной используются в качестве датчиков для определения тех ионов, которые входят в состав мембраны, а также тех ионов, которые способны взаимодействовать с активными центрами материала мембраны.

Первый твердофазный высокоселективный мембранный электрод был сконструирован с использованием монокристалла LaF_3 для определения активности ионов фтора. Он нашел применение для определения величины

pF в питьевой, морской и сточных водах, при исследовании костей, зубов, слюны, зубных паст и т.д.

Электроды, чувствительные к ионам Ag^+ , S^{2-} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , I^- , Br^- , получены на основе Ag_2S (поскольку перечисленные ионы либо замещают ион серебра, либо связываются с ним на поверхности кристалла).

Монокристаллический AgCl лежит в основе электрода, селективного по отношению к ионам хлора. Этот электрод используется при работе с цельной кровью и ее сывороткой, а также для определения концентрации хлорид-иона в воде и моче.

Существенным достоинством этих электродов является длительный срок работы. Однако число твердых ионов кристаллических соединений, обладающих ионной селективной проводимостью, ограничено.

Электроды с жидкой мембраной

Эти электроды представляют собой диафрагму, поры которой заполнены раствором электродноактивного вещества в органическом растворителе. В качестве электродноактивных веществ используют ионообменные смолы (жидкие катиониты или аниониты) или нейтральные молекулы – мембраноактивные комплексоны, способные к образованию хелатов. Диафрагма разделяет два водных раствора – раствор с известной концентрацией иона, по отношению к которому селективна мембрана, и раствор с неизвестной концентрацией этого иона.

Селективность жидкостных мембран определяется избирательностью комплексообразования или обмена ионов между мембраной и раствором. Известны электронейтральные липофильные реагенты со сравнительно небольшой молекулярной массой (например, антибиотик валиномицин), которые образуют комплексные соединения с некоторыми катионами. Такие лиганды способны экстрагировать катионы из водных растворов в гидрофобную фазу мембраны и переносить их через мембрану из одного водного раствора в другой. Поэтому нейтральные переносчики ионов являются важными компонентами природных транспортных ионных систем.

Их и вводят в аналогичные искусственные системы, основным условием работы которых является избирательность присутствующих в мембране переносчиков к определенным ионам. Электрод на основе валиномицина стал одним из наиболее важных ионоселективных электродов благодаря его уникальной избирательности к ионам калия.

Ассортимент жидкостных ИСЭ постоянно увеличивается. Известны электроды, селективные к катионам (Cu^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , NH_4^+ и др.), анионами (NO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} и др.), а также к ионогенным органическим соединениям. Среди них наиболее важными для решения экологических проблем являются электроды, селективные к поверхностно-активным веществам (определение загрязнений моющими средствами) и к ацетилхолину (определение загрязнений фосфорорганическими ядохимикатами).

В свое время одной из небольших трудностей в физиологических исследованиях кальциевого метаболизма было отсутствие удобного метода определения несвязанного катиона кальция. Теперь в медико-биологических исследованиях применяют жидкостные Са-электроды как на основе нейтральных лигандов, так и катионитов (диалкилфосфатов).

Механическая непрочность пористых мембран, неизбежное попадание органической фазы в анализируемый раствор затрудняют применение ИСЭ с жидкими мембранами в биомедицинских исследованиях.

Эти недостатки частично устранены в пленочных (так называемых отвержденных) электродах, в которых электродноактивное вещество и растворитель-пластификатор внедрены в полимерную матрицу. Срок службы таких ИСЭ увеличивается до года.

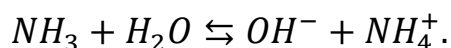
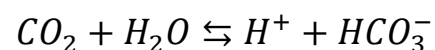
Газовые, ферментные и бактериальные электроды

Особое место в потенциометрических методах анализа занимают газовые (газочувствительные), ферментные (рис. г), бактериальные, иммуноэлектроды (называемые биологическими сенсорами). Существенное отличие последних от обычных ионоселективных - использование промежуточной реакции, в результате которой из молекул определяемых

веществ образуются ионы, активность которых может быть определена одним из вышеперечисленных ИСЭ.

Газовые электроды позволяют определять активную концентрацию следующих газов: CO_2 , NH_3 , NO_2 , H_2S , HX ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).

В основе действия газовых электродов лежит реакция с участием воды, в результате которой изменяется характер среды, например:



Индикаторными ИСЭ на выделяющиеся при этих реакциях ионы (H^+ , OH^-) служат стеклянные рН-электроды.

Газочувствительные электроды находят все большее применение, к примеру, при контроле содержания различных компонентов в выхлопных газах автомобилей. Однако их широкому внедрению препятствуют сложность конструкции.

Позднее появились ферментные, бактериальные и иммуноэлектроды, сочетающие селективность и чувствительность биохимических реакций со скоростью и простотой измерений потенциометрического метода.

Так, ферментные электроды можно использовать для определения концентрации не только продуктов ферментативной реакции, но и любого участвующего в этой реакции вещества, что особенно важно для многостадийных реакций, а также для определения активности фермента, концентрации его ингибиторов и активаторов.

Ионометрия в медицине

Применение биологических сенсоров существенно расширило рамки ионометрии, позволив определять концентрацию органических соединений в водных растворах (глюкозы, мочевины, аминокислот и др.), что перспективно для медицинской практики.

Дальнейший прогресс в развитии ионометрии связан, во-первых, с разработкой новых ИСЭ, с созданием (с помощью уже разработанных или даже серийно выпускаемых электродов) аналитических методик определения

ионов и низко- и высокомолекулярных органических соединений, которые раньше методом ионометрии не обнаруживались (например, белки, сахара и др.). Другое направление – улучшение конструкции электродов, например, создание электродов с твердым внутренним контактом между мембраной и металлическим токоотводом. Эти электроды не имеют внутреннего жидкостного заполнения. Твердым металлизированный контакт был впервые применен к стеклянным электродам. Затем были разработаны также электроды с металлическими внутренними контактом, содержащие мембраны из галогенидов и сульфидов тяжелых металлов. Такие электроды считаются ионоселективными электродами второго поколения (рис. д).

В практике клинических лабораторий повсеместно применяется как измерение потенциалов, связанных с переносом электронов, с помощью окислительно-восстановительных (в широком смысле) электродов, так и измерение потенциалов, обусловленных переносом ионов, с помощью ионоселективных электродов (см. ниже). Наряду с классическим методом исследования кислотности желудочного сока методом зондирования большое применение находит электрометрический метод определения рН–введение в желудок больного капсулы, содержащей миниатюрную пару электродов – стеклянный и хлорсеребряный – для измерения рН желудочного сока непосредственно в организме. Электрометрические измерение рН применяется также для непрерывного контроля кислотности во время хирургической операции, при диагностике некоторых кожных заболеваний, при предварительном испытании новых лекарственных препаратов вне организма (inuitro) и во многих других случаях.

Так же легко, как определяют рН, можно измерить активные концентрации важнейших в медико-биологическом отношении ионов (например, K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , NH_4^+ , Pb^{2+} , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- и др.), используя соответствующие ионоселективные электроды. Интенсивное внедрение ионометрических методов в медико-биологические исследования обусловлено, во-первых, важностью контроля водно-электролитного баланса

и кислотно-щелочного состояния организма и его отдельных органов и, во-вторых, необходимостью определения состава лекарственных препаратов, ферментов, физиологических растворов, продуктов питания, почвы, природных вод, атмосферы и т.д.

Еще одна область применения метода ионометрии – нахождение так называемого компромиссного (смешанного) потенциала тех или иных тканей или органов с помощью микроэлектродов. Суммарная совокупность смесей окислителей и восстановителей с учетом их концентраций определяет величину этого потенциала. Оказалось, что его величина специфична для тех или иных тканей. Например, компромиссный потенциал кожи здорового человека находится в интервале 220-280 мВ, а мышечной ткани – 170-220 мВ. В частности, при ишемической болезни, когда суммарное окислительно-восстановительное равновесие в тканях смещено в сторону уменьшения содержания окислителей, величина этого потенциала в мышцах падает до 160 мВ, причем это отклонение в большей степени затрагивает мышцы, чем кожу. Таким образом, величина компромиссного потенциала становится диагностическим признаком.

1.5. Диффузионные и мембранные потенциалы

На границе между неодинаковыми растворами (разной природы или разных концентраций) возникают скачки потенциала вследствие разной скорости диффузии катиона и аниона. Более «быстрые» ионы оказываются впереди менее подвижных. Образуются две волны разнозаряженных ионов. В результате менее концентрированный раствор приобретает потенциал со знаком заряда «быстрых» ионов, а более концентрированный – потенциал со знаком заряда «медленных» ионов. На границе раздела растворов возникает диффузионный потенциал, усредняющий скорости движения ионов и восстанавливающий электронейтральность раствора.

Скачок потенциала на границе между неодинаковыми по составу или по концентрации растворами называется диффузионным потенциалом.

Например, при контакте растворов с разной концентрацией HCl [$c_2(\text{HCl}) > c_1(\text{HCl})$] происходит диффузия ионов. Скорости ионов H^+ (H_3O^+) и Cl^- неодинаковы. У ионов H^+ она выше и через границу контакта их происходит больше, чем ионов Cl^- , т.е. возникает двойной электрический слой ионов.

Диффузионные потенциалы могут возникать и в биологических объектах, например при повреждении оболочек клеток. При этом увеличивается избирательность их проницаемости, и электролиты начинают диффундировать в клетку или из нее, в зависимости от разности концентраций. В результате диффузии электролитов возникает потенциал повреждения, которой может достигать 30-40 мВ. Причем поврежденная ткань заряжается отрицательно по отношению к неповрежденной.

Диффузионный потенциал может значительно возрасти, если растворы разных концентраций разделить специальной мембраной, проницаемой только для ионов какого-либо одного знака. Мембранные потенциалы довольно стойкие и могут без изменения сохраняться длительное время. В тканях растительных и животных организмов есть мембранные и диффузионные потенциалы, обусловленные химической и морфологической неоднородностью внутриклеточного содержимого. Различные причины, изменяющие свойства микроструктур клеток, приводят к появлению различных биопотенциалов и биотоков. Роль этих биотоков еще до конца не изучена, но имеющиеся экспериментальные данные свидетельствуют об их большом значении в процессах саморегуляции живого организма.

Биоэлектрические потенциалы и их значимость

Все реакции, происходящие в живом организме, сопровождаются электрохимическими явлениями, которые можно разделить на две группы:

- 1) Процессы, сопровождающиеся переносом ионов без изменения их заряда и образованием трех типов биоэлектрических потенциалов: диффузионных, мембранных и фазовых;

2) Процессы, обусловленные межмолекулярным переносом электронов, возникновением окислительно-восстановительных потенциалов и образованием энергии, необходимой для жизнедеятельности организма.

Эти процессы происходят в органах, тканях, клетках. Клетка является гетерогенной многофазной системой. Если в одной из фаз более растворимы катионы, а в другой – анионы, то на границе фаз возникает двойной электрический слой, обуславливающий возникновение фазового потенциала. Поверхность клетки и ее ядро ограничены комплексом биологических мембран защитного и метаболического назначения. Химический состав жидкостей вне клетки и внутри нее неодинаков.

Биологическая мембрана состоит из двойного липидного слоя, полярные группы которого повернуты наружу. Мембраны пронизаны каналами, осуществляющими селективный транспорт ионов. При этом в клетке и вокруг нее создаются определенные запасы энергии, характеризующиеся биоэлектрическими потенциалами.

Биоэлектродпотенциалы являются показателями биологической активности и определяются разностью электрических потенциалов между двумя точками живой ткани (клетки).

Различают два типа биоэлектродпотенциалов – потенциал покоя (ПП) и потенциал действия (ПД). Их измеряют с помощью специальных микроэлектродов: один стеклянный микроэлектрод вводят в цитоплазму, другой – в межклеточную жидкость. Значение потенциала покоя для жидкостей клетки составляет от 50 до 100 мВ. ПП возникает в результате разных концентраций ионов K^+ и Na^+ внутри и вне клетки. Сопутствующими анионами этих катионов являются в основном анионы органических кислот. Внутри клеток концентрация ионов K^+ почти в 50 раз больше, чем в межклеточной жидкости. Для ионов Na^+ соотношение обратное. Для внешней мембраны клетки проницаемость ионов Na^+ в 100 раз меньше, чем ионов K^+ . Ионы K^+ проникают через мембрану и заряжают ее внешнюю поверхность положительно; оставшиеся анионы заряжают внутреннюю

поверхность клеточной мембраны отрицательно. ПП поддерживается натрий-калиевым насосом, откачивающим из клетки излишек ионов Na^+ и нагнетающим внутрь необходимое количество ионов K^+ . Перекачивание ионов против градиента концентрации происходит за счет энергии АТФ под действием фермента АТФазы, молекулы которой входят в состав мембраны.

Значение потенциала покоя определяется по уравнению Нернста:

$$E_{\text{ПП}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{K}^+]_{\text{в}}}{[\text{K}^+]_{\text{нар}}},$$

где - $[\text{K}^+]_{\text{в}}$ и $[\text{K}^+]_{\text{нар}}$ – концентрации ионов K^+ внутри и вне клетки.

Несмотря на то, что в состоянии покоя мембраны клеток более проницаемы для ионов Cl^- , чем для K^+ , хлорид-ионы играют второстепенную роль в генерации ПП. В отличие от ионов K^+ и Na^+ ионы Cl^- не накачиваются через мембрану против градиента концентраций. Кроме того, отрицательно заряженная внутренняя поверхность стенки клетки отталкивает анионы, это объясняет незначительную концентрацию ионов Cl^- внутри клетки. Таким образом, мембранный потенциал почти полностью определяется количеством ионов K^+ .

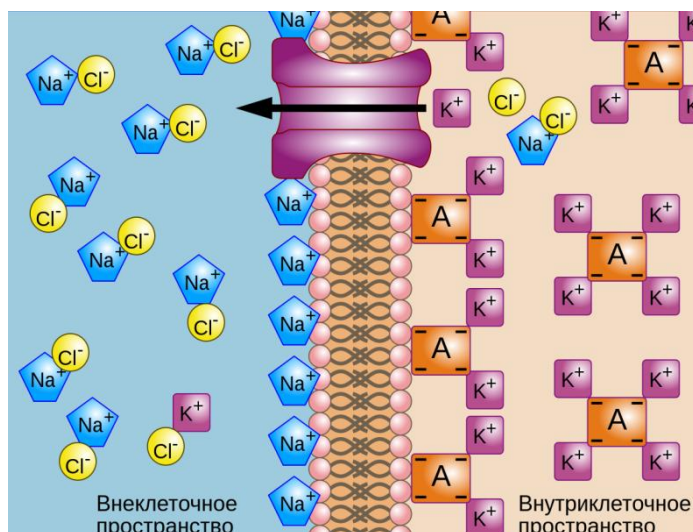


Рис. 7. Схема образования мембранного потенциала.

При раздражении клетки возникает потенциал действия (ПД). Возбужденный участок клетки становится электроотрицательным по отношению к другим ее частям. Сначала возрастает проницаемость мембраны для ионов Na^+ , и они направляются внутрь клетки. Затем

возникает поток ионов K^+ в межклеточную жидкость. Этот процесс является кратковременным (0,001-0,002 с) и обуславливает перезарядку мембранного потенциала. ПД постепенно сменяется ПП. Компенсирующий перенос ионов K^+ внутрь клетки предопределяет вытеснение Na^+ из ее структур в межклеточную жидкость. Происходит восстановление начального распределения ионов за счет энергии метаболических процессов.

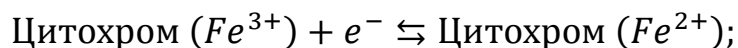
Значение потенциала действия определяется по уравнению Нернста:

$$E_{ПД} = \frac{RT}{F} \ln \frac{[Na^+]_в}{[Na^+]_{нар}}.$$

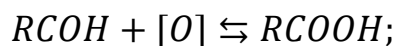
Установлено, что каждому биению сердца предшествует генерация значительного потенциала действия. Этот потенциал действия создает ток, который можно регистрировать с помощью электродов, расположенных на поверхности грудной клетки. После усиления сигналы регистрируются самописцем или осциллографом. Полученная запись, которая называется электрокардиограммой (ЭКГ), имеет большое значение для диагностики заболеваний сердца.

Окислительно-восстановительные процессы, происходящие в организме, можно разделить на три типа:

1) Непосредственный перенос электронов без участия атомов кислорода и водорода, например перенос электрона в цитохромах:

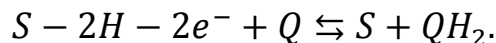


2) Окислительный, обусловленный участием атомов кислорода и ферментов оксидаз, например окисление альдегидной группы субстрата в кислоту:



3) H^+ -зависимый, происходящий при наличии ферментов дегидрогеназ (E) и коферментов (Ko), образующих активированный комплекс фермент – кофермент – субстрат (E – Ko – S). Кофермент отнимает от субстрата электроны и катионы H^+ , т.е. окисляет его. В качестве

коферментов выступают никотинамидадениндинуклеотид (НАД⁺), флавинадениндинуклеотид (ФАД) и убихинон, или кофермент Q:



Эти реакции происходят в митохондриях, имеющих две мембраны – внешнюю и внутреннюю. В состав внутренней мембраны входят ферментные агрегаты, образующие систему клеточной дыхательной цепи. Молекулы ферментов расположены в определенном порядке, обеспечивающем эстафетную передачу электронов и катионов от субстрата к молекулам кислорода, поставляющим в клетку гемоглобин. Каждый компонент биологической окислительно-восстановительной системы характеризуется собственным окислительно-восстановительным потенциалом.

Величину окислительно-восстановительного (редокс-) потенциала определяют по уравнению Петерса:

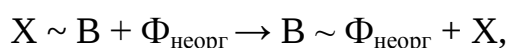
$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Red]}{[Ox]},$$

где E – разность потенциалов, которая фиксируется; E^0 – стандартный окислительно-восстановительный потенциал данной системы; n – число электронов, переходящих в ходе реакции; $[Red]$ – концентрация восстановительной формы компонента; $[Ox]$ – концентрация окисленной формы компонента дыхательной цепи.

Весь путь биологического окисления характеризуется изменением потенциала от -0,324 В до +0,82 В. Потенциал изменяется постепенно. При переходе электронов от одного переносчика к другому такое изменение окислительно-восстановительного потенциала в виде небольших перепадов и выделение свободной энергии небольшими порциями обуславливает более эффективное использование энергии. Дыхательная цепь делится на три участка, в которых выделяется энергия, достаточная для образования первичных макроэргических продуктов; происходит сопряжение процессов

окисления и фосфорилирования, т.е. образование АТФ. На каждую пару электронов, передающихся по дыхательной цепи, синтезируются три молекулы АТФ. До 99% энергии организм получает за счет окислительно-восстановительных процессов.

Согласно хемиосмотической теории, во время процессов клеточного дыхания любого субстрата возникают электроны и протоны. Протоны остаются на внешней поверхности мембраны митохондрии, электроны перемещаются внутрь к конечному акцептору – кислороду. Внешняя мембрана заряжается положительно, внутренняя – отрицательно. Между ними возникает электрическое поле, обуславливающее образование макроэргического посредника: $X \sim B$ (X – переносчик; B – посредник; « $\sim$ » (тильда) – макроэргическая связь). Макроэргическое соединение $X \sim B$ взаимодействует с неорганическим фосфатом:



а затем активированный фосфат в виде макроэргической связи взаимодействует с АДФ:



Изучение функционирования химических окислительно-восстановительных гальванических элементов дает возможность глубже проникнуть в механизм окислительных процессов, происходящих в биологических системах. Так, измерение компромиссного потенциала тех или других тканей или органов дает представление о суммарной совокупности окислителей и восстановителей. Величина этого потенциала специфична. Например, компромиссный потенциал кожи здорового человека находится в интервале 220-280 мВ, мышечной ткани – 170-220 мВ. В частности, при ишемической болезни, когда суммарное окислительно-восстановительное равновесие в тканях смещено в сторону уменьшения содержания окислителей, величина этого потенциала в мышцах уменьшается до 160 мВ. Следовательно, значение компромиссного потенциала становится диагностическим признаком.

1.6. Кондуктометрия

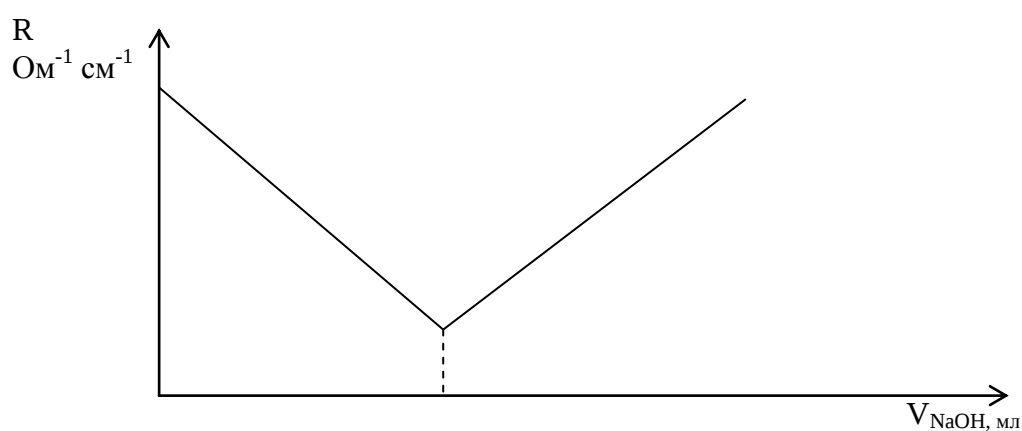
Кондуктометрией называют физико-химический метод анализа, основанный на измерении электрической проводимости проводников второго рода. Кондуктометрию используют для определения концентрации электролитов. Различают прямые и косвенные кондуктометрические методы.

При прямых измерениях предварительно строится градуировочный график, выражающий зависимость сопротивления от концентрации $R = f(c)$, по которому затем проводится определение концентрации электролитов в исследуемых растворах. Такие измерения проводятся для оценки суммарного содержания электролитов, например, при анализе вод минеральных источников, сточных вод промышленных предприятий, при контроле качества воды народно-хозяйственного назначения, дистиллированной и деионизированной воды.

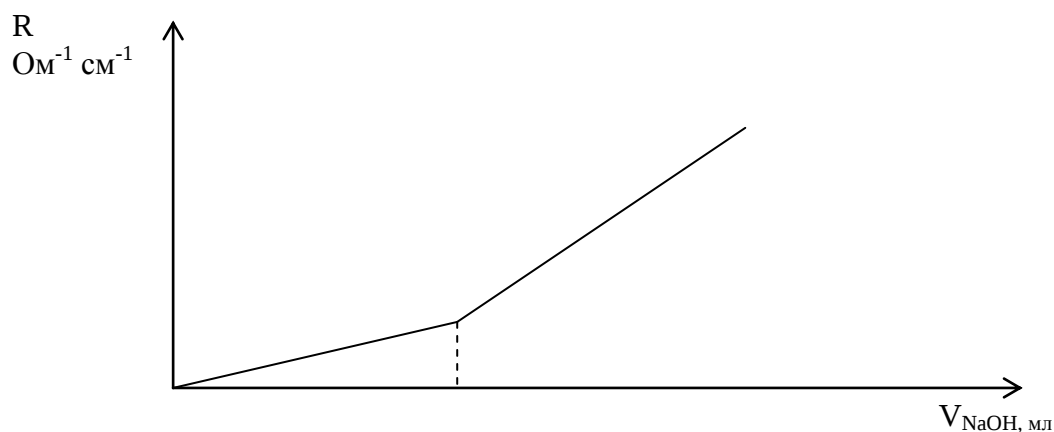
При косвенных кондуктометрических измерениях по назначению сопротивления раствора находят, например, точку эквивалентности в процессе титрования. Титрование с кондуктометрической индикацией точки эквивалентности используется в тех случаях, когда применение обычного индикатора невозможно (мутные, интенсивно окрашенные растворы и т.д.). Кроме того, этот метод позволяет широко использовать разнообразные типы реакций, сопровождающихся изменением электропроводности анализируемых растворов, определить конечную точку титрования по пересечению двух прямых и соответственно вычислить точку эквивалентности, произвести дифференцированное титрование смесей электролитов и при этом построить кондуктометрические кривые титрования.

Кривые кондуктометрического титрования отражают изменение удельной электропроводимости раствора при добавлениях титранта. Для построения кондуктометрической кривой используют значения удельной электропроводимости раствора, получаемые измерениями после добавления каждой порции титранта.

При титровании сильной кислоты сильным основанием очень подвижные ионы водорода заменяются менее подвижными ионами металлов. Поэтому электропроводимость раствора понижается до минимума в эквивалентной точке, а при дальнейшем титровании за счет избытка ионов металлов и подвижных ионов OH^- электропроводимость возрастает.



При титровании слабой кислоты сильным основанием электропроводимость раствора несколько повышается за счет замены малодиссоциированной кислоты, полностью диссоциируемой солью. Электропроводимость повышается постепенно до эквивалентной точки, а затем резко за счет накопления в растворе ионов металла и OH^- .



При титровании смеси сильной и слабой кислот вначале нейтрализуется сильная кислота, а затем слабая. Поэтому электропроводимость раствора вначале понижается до минимума в эквивалентной точке сильной кислоты, а затем постепенно возрастает до эквивалентной точки слабой кислоты, после полной нейтрализации слабой кислоты электропроводимость резко возрастает.

