

18. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ДАТЧИКИ

Электрохимические датчики используются для химических исследований. Еще Фарадей (1791—1861) установил соотношения, которым подчиняются электрохимические процессы, т. е. реакции с участием электрически заряженных частиц (обычно ионы и электроны) в вызывающей диссоциацию среде. Электрохимический датчик по существу представляет собой проводник электрического тока, который помещается в исследуемую среду. При этом устанавливается перенос зарядов между присутствующими в среде заряженными частицами и датчиком. Результирующая разность свободных энергий на границе раздела фиксируется датчиком и передается в измерительную цепь в виде электрического сигнала — тока или напряжения.

18.1. Классификация электрохимических датчиков

Принимая во внимание разнообразие электрохимических датчиков, используемых в настоящее время, необходимо установить их классификацию (табл. 18.1). В соответствии с принципами, на которых основано их функционирование, электрохимические датчики можно разделить на три основные группы: потенциометрические, амперометрические и кондуктометрические датчики.

Потенциометрические датчики. Использование этих датчиков основано на определении разности потенциалов, которая устанавливается между измерительным электродом и электродом сравнения (электродом с постоянным и воспроизводимым потенциалом, не зависящим от среды, в которую он помещается). Эта разность потенциалов определяется активностью ионов электролита, в который погружен датчик. Этот режим работы называют «потенциометрией при нулевом токе», если в измерительной цепи ток не возникает, что является наиболее распространенным случаем. В противном случае говорят о потенциометрии при наличии тока.

Амперометрические датчики. Функционирование этих датчиков связано с прохождением электрического тока в измерительной цепи. При этом между двумя электродами создается разность потенциалов (обычно используются металлический электрод и электрод сравнения); концентрация исследуемых частиц пропорциональна силе тока, возникающей в электродной цепи.

Кондуктометрические датчики. Для таких измерений используется датчик с двумя электродами из химически стойкого материала, на которые подается напряжение или переменный ток. Использование переменного тока позволяет уменьшить ошибки, обусловленные поляризацией, вызывающей электродные реакции. Измерение либо силы тока при известном приложенном напряжении, либо напряжения при известной силе приложенного тока позволяет определить сопротивление или проводимость исследуемой среды.

18.2. Потенциометрические датчики

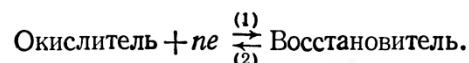
18.2.1. Общие принципы потенциометрии

Потенциометрия представляет собой электрохимический метод, основанный на измерении разности потенциалов между двумя погруженными в раствор электродами. Потенциал электрода зависит от концентрации ионов, присутствующих в растворе. Определение потенциалов электрода позволяет оценить концентрацию частиц (ионометрия) или проследить за изменениями этой концентрации в ходе химической реакции (потенциометрическое титрование).

Соответственно различают: а) электроды для определения окислительно-восстановительных потенциалов; б) электроды для измерения рН; в) ион-селективные электроды.

Для электродов первого типа потенциал зависит от окислительно-восстановительных реакций, протекающих в растворе, в который они погружены.

Реакции окисления или восстановления сопровождаются обменом электронов:



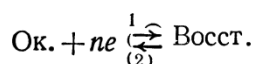
Вещество, присоединяющее электроны в направлении (1), играет роль окислителя и восстанавливается. Вещество, которое отдает электроны в направлении (2), играет роль восстановителя и окисляется.

Электроны могут поступать из проводника в раствор, являющийся окислителем, или из раствора на проводник (в этом случае раствор играет роль восстановителя). Обмен электронами между электродом и веществами в растворе означает, что идет электрохимическая реакция.

При погружении химически стойкой проводящей нити в раствор, содержащий окислительно-восстановительную систему $\text{Ок.} + ne \rightleftharpoons \text{Восст.}$, между проводником и веществами — окислителем и восстановителем — происходит обмен электронами. Наконец, устанавливается равновесие, при котором процесс «Окислитель + $ne \rightarrow$ Восстановитель» происходит с такой же скоростью, что и обратный процесс «Восстановитель — $ne \rightarrow$ Окислитель». С этого момента изменения состава раствора вблизи электрода более не происходит и проводник приобретает равновесный потенциал E .

Закон Нернста. В очень разбавленных растворах ионы ведут себя подобно молекулам идеального газа, а эквивалентом давления газа служит осмотическое давление ионов в растворе. Если осмотическое давление одной из форм выше, чем другой, то возникает компенсирующий разность давлений обмен электронами на электроде.

Пусть окислитель в растворе имеет концентрацию C_1 и осмотическое давление p_1 , а восстановитель — соответственно C_2 и p_2 . Например, если давление p_1 выше давления p_2 , то на электроде преобладает реакция (1):



Следовательно, на электроде появляется положительный заряд, достигающий некоторого предельного значения, когда работа w этой реакции в точности компенсируется работой, необходимой для отрыва электрона — носителя отрицательного заряда — от положительно заряженного электрода. Таким образом, для иона можно записать равенство $w = Eq$, где w — работа реакции, E — равновесный потенциал и q — заряд электрона.

Сопоставление уравнений (а) и (б) дает выражение для равновесного потенциала:

$$E = E_0 + (RT/F) \ln (C_1/C_2).$$

Так как в химической реакции участвуют n электронов, равновесный потенциал определяется выражением

$$E = E_0 + (RT/nF) \ln (C_1/C_2).$$

Выкладки проведены в предположении, что раствор является идеальным. Обычно систему нельзя рассматривать как идеальную, и поэтому концентрацию C следует заменить активностью a , определяемой соотношением

$$a = \gamma C,$$

где γ — коэффициент активности, и выражение для равновесного потенциала принимает вид

$$E = E_0 + (RT/nF) \ln (a_1/a_2).$$

В общем виде это уравнение, называемое уравнением Нернста, записывается следующим образом:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(\text{Ок.})}{(\text{Восст.})},$$

где (Ок.) и (Восст.) — активности окисленной и восстановленной форм соответственно, или с использованием десятичных логарифмов:

$$E = E_0 + \frac{2,3 RT}{nF} \lg \frac{(\text{Ок.})}{(\text{Восст.})}.$$

Член $2,3RT/nF$ называется коэффициентом Нернста и определяет электродный потенциал. Этот коэффициент, величина которого изменяется в зависимости от температуры, составляет 59,16 мВ при 25 °С.

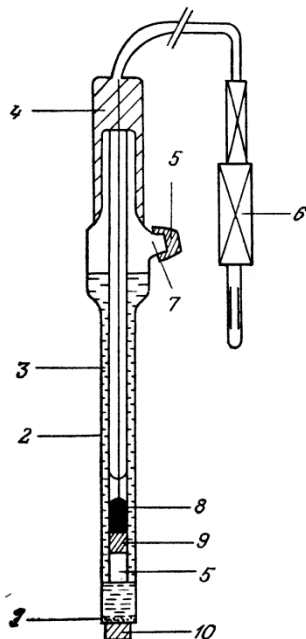


Рис. 18.1. Каломельный электрод сравнения.

1 — кристаллы KCl (в избытке); 2 — корпус; 3 — насыщенный раствор KCl; 4 — головка из изолирующего материала; 5 — заглушка; 6 — штекер; 7 — отверстие для заполнения; 8 — ртуть; 9 — каломель (Hg_2Cl_2); 10 — пористая платиновая пластинка.

Электроды сравнения. Потенциал электрода нельзя измерить непосредственно; можно определить только разность потенциалов между двумя электродами. Поэтому измеряют разность потенциалов между экранированным металлическим (индикаторным) электродом и электродом сравнения, потенциал которого постоянен и принимается за точку отсчета.

Нулевой потенциал принято определять по нормальному водородному электроду. Это платиновый электрод, покрытый платиновой чернью и погруженный в водный раствор с активностью ионов $\text{H}^+ = 1$, через который пропускают в контакте с платиной ток газообразного водорода, находящегося при атмосферном давлении. Разность потенциалов между таким электродом и его раствором принимается равной 0. Нормальный водородный электрод требует аккуратного обращения с учетом риска его загрязнения и разрушения, а также продолжительности установления равновесия.

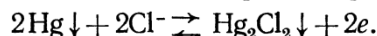
На практике в рутинных измерениях предпочтение отдается использованию более простых в обращении электродов сравнения, э.д.с. которых оп-

ределена с высокой точностью: каломельного, ртуть (1)-сульфатного, хлорсеребряного и других электродов.

Каломельный электрод (рис. 18.1) — наиболее часто используемый электрод сравнения — состоит из стеклянного корпуса, заполненного насыщенным раствором хлорида калия. Нижний конец стеклянного корпуса закрыт диафрагмой из пористого керамического материала, которая обеспечивает непосредственный контакт с исследуемым раствором, создавая таким образом электрическую цепь. В стеклянном корпусе размещается собственно элемент сравнения, который состоит из ртути, находящейся в контакте с хлоридом ртути:

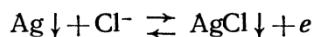


Равновесие каломельного электрода определяется реакцией



Его потенциал, составляющий $E = E_0 - 0,058 \lg [\text{Cl}^-]$, зависит только от активности хлорид-ионов. Если электрод заполнен насыщенным раствором хлорида калия, то потенциал электрода составляет 244,4 мВ при 25 °С по сравнению с нормальным водородным электродом.

Хлорсеребряный электрод сравнения состоит из серебряной нити, покрытой хлоридом серебра и погруженной в раствор, содержащий хлорид-ионы. Он функционирует согласно реакции



и имеет потенциал

$$E = E_0 - 0,058 \lg [\text{Cl}^-].$$

Этот потенциал также зависит только от активности хлорид-ионов.

18.2.2. Электроды для измерения окислительно-восстановительного потенциала

Измерение окислительно-восстановительного потенциала обычно производится с помощью электрода из химически стойкого материала, функционирующего как акцептор и донор электронов.

Этот электрод при погружении в раствор, содержащий исследуемую окислительно-восстановительную систему, приобретает потенциал

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(\text{Ок.})}{(\text{Восст.})}.$$

Измерение электродного потенциала при изменении концентрации окислителя или восстановителя позволяет проследить за протеканием реакции, сопровождающейся изменением концентрации частиц одного вида, но не дает возможности определить концентрации частиц.

Эти электроды позволяют осуществить количественный анализ некоторых веществ: титрование железа Fe^{2+} церием Ce^{4+} , восстановление Cr^{6+} в Cr^{3+} серным ангидридом, окисление цианид-ионов CN^- в цианат-ионы CNO^- и т. д. Такой анализ возможен, если в растворе имеется только одна окислительно-восстановительная система.

Измерение потенциала индикаторного электрода относительно потенциала электрода сравнения осуществляется с помощью милливольтметра с большим входным импедансом.

Обычно электроды изготавливают из химически стойких металлов (золота, платины, ртути, серебра) или графита.

Стандартная конструкция электрода представляет собой металлический стержень, впаянный или вклеенный в нижний конец стеклянной или пластмассовой трубки (рис. 18.2).

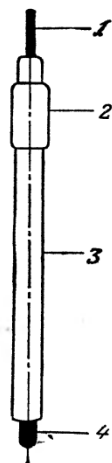


Рис. 18.2. Металлический электрод.

1 — провод;
2 — головка;
3 — стеклянный корпус;
4 — чувствительный элемент (платина, золото, графит и п.).

Платиновые электроды используются для измерения потенциалов в интервале от $-0,1$ до $+0,9$ В, золотые — для потенциалов от -1 до $+0,3$ В. Серебряные электроды можно использовать для проведения измерений лишь в тех растворах, где они не участвуют в электрохимической реакции, т. е. в растворах, не содержащих ионов Ag^+ . Поэтому серебряные электроды используются для измерения потенциалов в интервале от -1 до $0,3$ В.

Индикаторные электроды из благородных металлов не участвуют в электрохимической реакции; они совершенно инертны и не требуют, следовательно, особого ухода за ними. Тем не менее в точности воспроизвести состояние поверхности этих электродов от измерения к измерению невозможно; поэтому измерения окислительно-восстановительного потенциала с помощью электродов из таких металлов характеризуются плохой воспроизводимостью. По этой причине потенциометрические датчики с таким индикаторным электродом требуют градуировки при каждой чистке или замене электрода перед его использованием для потенциометрического титрования или для обеспечения регулировки потенциала. Такие датчики, к сожалению, непригодны для измерения абсолютных концентраций.

18.2.3. Стекланные электроды для измерения pH

Величина pH, т. е. отрицательный логарифм активности ионов H^+ , характеризует кислотность растворов. Измерение pH необходимо в различных областях: химической промышленности, агрохимии и пищевой промышленности, фармацевтике, нефтехимии, клинической биологии и т. д. Согласно оценкам, в мире в настоящее время насчитывается несколько миллионов pH-метров и не менее сотни тысяч — во Франции. Таким образом, pH-метры представляют собой наиболее распространенный тип электрохимических датчиков.

Первый электрод для измерения pH, основанный на том же принципе, что и современные электроды, был описан в 1909 г. Хаббером. Хаббер установил, что некоторые типы стекол определенного состава являются слабыми проводниками электричества и что в этом случае потенциал, который устанавливается на границе между мембраной из такого стекла и водным раствором, зависит от кислотности этого раствора и, согласно уравнению Нернста (разд. 18.2.1), равен

$$E = E'_0 + (RT/F) \ln a_{H^+}.$$

Здесь E'_0 — «стандартный», или «нормальный» потенциал используемого электрода, измеряемый относительно электрода сравнения данного типа; a_{H^+} — активность ионов H^+ в исследуемом растворе. Эта активность может совпадать с концентрацией для растворов, содержащих очень мало свободных ионов, т. е. для разбавленных растворов или растворов, содержащих частицы, степень диссоциации которых в данных условиях мала.

К стекланной мембране (обычно сферической, цилиндрической или конической формы) электрода, выполненной из стекла особого состава, припаяна на конце трубка из стекла с высоким электрическим сопротивлением. Внутри электрода находится раствор с известным pH (обычно pH=7), в который погру-

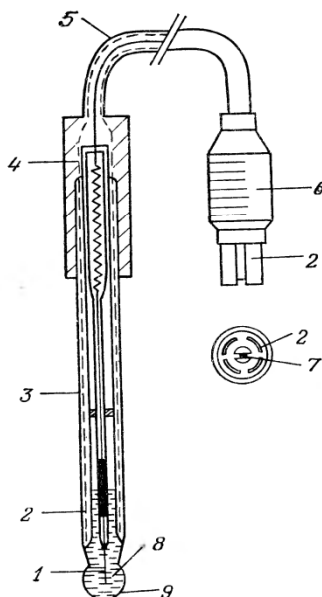


Рис. 18.3. Электрод со стекланной мембраной.

1 — внутренний элемент сравнения; 2 — экран; 3 — корпус; 4 — головка из изолирующего материала; 5 — провод; 6 — штексельный разъем; 7 — центральный проводник (стеклянный электрод); 8 — заполняющая жидкость (буферный раствор pH=7); 9 — рабочая часть.

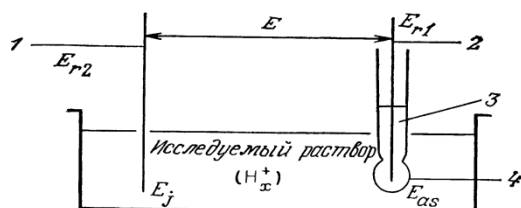


Рис. 18.4. Схема измерений с использованием стекланного электрода.

1 — электрод сравнения; 2 — внутренний элемент сравнения; 3 — заполняющий раствор с известным pH (H_c^+); 4 — стекланная мембрана.

жается внутренний электрод сравнения (рис. 18.3).

Современные электроды со стекланной мембраной весьма похожи на электрод, описанный Хаббером, за исключением того, что значительно улучшился состав чувствительных стекол, особенно после 1960 г. Это позволило снизить электрическое сопротивление мембраны, увеличить ее толщину и, следовательно, прочность, а также снизить или подавить влияние щелочных катионов при высоких значениях pH.

Для того чтобы измерить pH раствора, достаточно погрузить такой электрод в исследуемый раствор и измерить разность потенциалов, возникающую между внутренним элементом сравнения и электродом, также погруженным в этот раствор.

С этой целью стеклянный электрод и электрод сравнения присоединены к рН-метру, представляющему собой милливольтметр с высоким входным импедансом ($Z_{вх} \geq 10^{12}$ Ом), который соединен со схемой, преобразующей измеренную разность потенциалов в единицы рН.

Электроды для измерения рН при надлежащем содержании и контроле удовлетворяют требованиям качества, предъявляемым к датчику; они обладают такими достоинствами, как: а) квазинерстова зависимость сигналов; б) чрезвычайно широкий диапазон линейной зависимости — от 10^{-14} до 10^0 моль ионов H^+ ; в) малые размеры; г) очень высокая селективность (только присутствие катионов щелочных металлов может в определенных условиях вызвать небольшую ошибку, называемую «ошибкой щелочности»); д) высокое быстродействие (от <1 с до нескольких десятков секунд в зависимости от конструкции датчика и условий его применения); е) хорошая стабильность в течение достаточно больших сроков.

Напротив, следующие недостатки могут затруднить применение этих датчиков: а) мембраны довольно хрупки, поскольку изготавливаются из тонкого стекла (<1 мм); б) необходимо периодически уточнять положение нулевой ординаты, соответствующей измеряемому потенциалу (эта операция, называемая переградуировкой или калибровкой, производится с использованием растворов со стандартными значениями рН или буферных растворов, предварительно проверенных надлежащим образом или снабженных сертификатами); в) такие датчики довольно дороги, поскольку внутренний и внешний элементы сравнения содержат благородные металлы (платину, серебро).

18.2.4. Ион-селективные электроды

В 1934 г. Лантье и Блюм, исследуя вслед за другими учеными, и прежде всего М. Доулом, влияние состава стекла, используемого для изготовления мембран, на зависимость сигнала от активности ионов H^+ , заметили, что некоторые стекла, которые оказались непригодными для измерения рН, проявляют заметную чувствительность к активности ионов щелочных металлов: Na^+ , K^+ , Li^+ . Это свойство было использовано для изготовления электродов, селективных к ионам Na^+ и K^+ , модели которых в настоящее время производятся серийно. За последние двадцать лет были разработаны и освоены промышленностью различные конструкции ион-селективных электродов; в настоящее время выпускается более тридцати типов таких электродов с чувствительным элементом, состоящим в различных вариантах из стеклянной мембраны, жидкой мембраны, кристаллических пластин, газодиффузионных и ферментативных мембран. Хотя механизм функционирования ион-селективных электродов не всегда хорошо изучен, их применения многочисленны. Однако эти электроды следует использовать с определенными предосторожностями, обусловленными как их собственными характеристиками, так и физико-химическими свойствами исследуемых растворов.

Активную часть селективного электрода образует граница раздела между чувствительным элементом этого электрода и исследуемым раствором. На этой границе возникает ионообмен, приводящий к установлению термодинамического равновесия, при котором электрохимические потенциалы ионов, находящихся по обе стороны границы раздела, равны. Эти потенциалы в значительной степени определяются активностями рассматриваемых ионов, причем эта активность в чувствительном элементе постоянна, а в исследуемом растворе переменна. При выводе уравнения, которое позволило бы получить значения электрохимических потенциалов и связывало бы разность потенциалов, устанавливающуюся по обе стороны границы раздела, с активностью ионов данного типа в исследуемом растворе, получена формулировка закона Нернста (разд. 18.2.1):

$$E = E_0 + (RT/z_i F) \ln a_i,$$

где E — разность потенциалов между чувствительным элементом и раствором; E_0 — стандартный потенциал чувствительного элемента, непосредственно связанный с постоянной активностью содержащихся в нем ионов; z_i — заряд иона вида i ; a_i — активность ионов i в исследуемом растворе.

Непосредственно измерить эту разность потенциалов между двумя средами различной физической природы на практике невозможно. Для измерения изменения E в зависимости от a_i рассматривают электрохимическую цепь типа представленной на рис. 18.6, когда в растворе s_i' присутствуют ионы вида i с активностью a_i' .

Общая разность потенциалов между двумя концами цепи определяется выражением

$$E = \{E_r + E_0 + (RT/z_i F) \ln a_i\} - \{E_r' + E_0 + (RT/z_i F) \ln a_i'\}.$$

На рис. 18.7 представлена общая схема ион-селективного электрода, а также соединенного с ним для проведения измерений электрода сравнения.



Рис. 18.6. Электрохимическая цепь для измерения активности ионов.

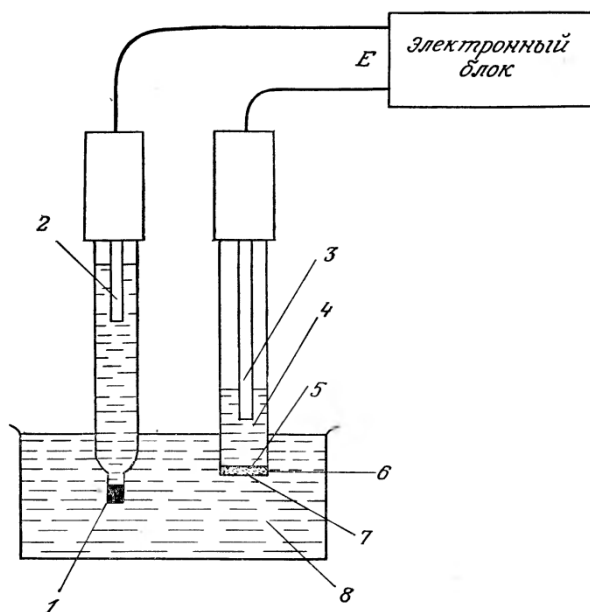


Рис. 18.7. Схема измерений с использованием ион-селективного электрода. 1 — жидкий мостик; 2 — внешний элемент сравнения E_r' ; 3 — внутренний элемент сравнения E_r ; 4 — внутренний раствор (с активностью a_i'); 5 — $E_0 + (RT/z_i F) \ln a_i'$; 6 — чувствительный элемент; 7 — $E_0 + (RT/z_i F) \ln a_i$; 8 — исследуемый раствор (с активностью a_i).

Ион-селективные электроды генерируют сигнал, определяемый активностью ионов, которая, при постоянной температуре, зависит от концентрации определяемых ионов, их заряда (электровалентность), размера, а также от природы и концентрации посторонних ионов, присутствующих в исследуемом растворе.

18.3. Амперометрические датчики

18.3.1. Принцип измерений

Полярографические, вольтамметрические и амперометрические методы основаны на определении силы тока, проходящего через электрохимический элемент при известных условиях; эта сила тока зависит от концентрации носителей электрического заряда или от приложенного потенциала. В таких условиях на основе измерений силы тока можно после градуировки определить кон-

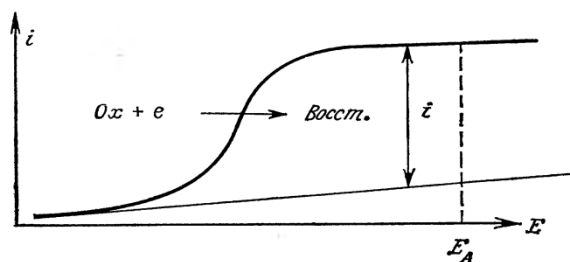


Рис. 18.10. Примерная кривая зависимости силы тока — потенциал для амперометрического датчика.

центрацию некоторых присутствующих видов частиц. В большинстве случаев происходит окисление или восстановление частиц на индикаторном электроде; при этом второй электрод является электродом сравнения.

Если к индикаторному электроду приложить потенциал E , переменный по отношению к потенциалу электрода сравнения, и построить график зависимости силы тока от потенциала $i = F(E)$ (рис. 18.10), то высота плоской части кривой, ограничивающей диффузию, пропорциональна концентрации частиц, окисленных или восстановленных на индикаторном электроде.

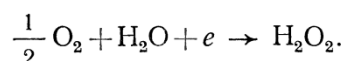
В амперометрическом датчике между индикаторным электродом и электродом сравнения происходит электролиз при фиксированном напряжении электролиза E_A , соответствующем уровню границы диффузии. Определяют высоту этого уровня диффузии, которая пропорциональна концентрации частиц, окисленных или восстановленных на индикаторном электроде. Предварительно при тех же условиях производится градуировка с использованием растворов с известной концентрацией определяемых частиц, что позволяет вычислить неизвестную концентрацию.

Значения измеряемой силы тока изменяются в широком интервале; они существенно зависят от числа заряженных частиц, вступающих в реакцию на индикаторном электроде, от характера и величины поверхности электродов и т. д. Ток обычно составляет от нескольких пикоампер до нескольких десятков миллиампер. В установке для измерения тока обычно используется преобразователь ток — напряжение (разд. 4.1).

18.3.3. Газовые электроды

Среди амперометрических датчиков, предназначенных для исследования растворенных в жидкости газов, чаще других используется кислородный электрод.

Кислородный зонд состоит из двух электродов различной полярности: платинового катода и серебряного анода, покрытого хлоридом серебра, которые погружены в электролит на основе хлорида калия. Эта измерительная система отделена от исследуемой среды тонкой мембраной, проницаемой для кислорода. Электроды заряжаются до разности потенциалов 650 мВ. Кислород, диффундирующий через мембрану, восстанавливается на катоде в соответствии с реакцией



Ток, обусловленный электрохимической реакцией, пропорционален количеству восстановленного кислорода и, следовательно, содержанию кислорода в исследуемой среде. Этот ток измеряется с помощью электрометрического усилителя и может быть либо считан непосредственно, либо выражен в концентрации газообразного кислорода (в миллионных долях, процентах и т. д.), а также в его парциальном давлении.

18.3.4. Ферментативные электроды

В состав ферментативных электродов входит мембрана, на которой располагается фермент. Одна из сторон мембраны контактирует с исследуемой средой, а другая — с рабочей камерой детектора.

На мембрану ферментативного электрода для измерения содержания глюкозы нанесена глюкозооксидаза, в присутствии которой происходит окисление исследуемой глюкозы:

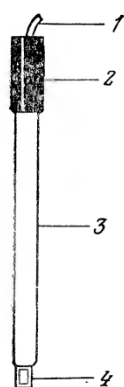
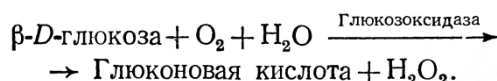


Рис. 18.11. Лабораторный кондуктометрический датчик.
1 — подводный провод;
2 — головка;
3 — стеклянный корпус;
4 — платиновые пластинки, покрытые стеклом.

них (путем внесения в результаты измерений поправки, основанной на приведенном выше соотношении) значения электропроводности, отнесенные к 25 °С.

18.4.2. Различные типы кондуктометрических датчиков

Лабораторный кондуктометрический датчик обычно имеет стеклянный корпус, в который помещены две пластинки или два кольца из платинированной платины (рис. 18.11).

Платинированная платина (т. е. гладкая платина, на которую в результате электролиза осаждены платиновые дендриты, образующие развитую пористую поверхность) используется с целью исключения явлений электролитической поляризации, которая происходила бы на гладкой поверхности.

Блок электродов снабжен изолирующей головкой и экранированным проводом токоподвода.

Изготавливаемые в настоящее время датчики различаются размерами электродного корпуса и платиновых пластин.

Промышленные кондуктометрические датчики (рис. 18.12) в зависимости от конструкции могут иметь кольцевые концентрические, кольцевые однолинейные или плоские параллельные электроды.

Электроды для датчиков промышленного производства обычно изготавливают из нержавеющей стали или из углерода.

В очень агрессивных средах обычно используют датчики с электродами, изготовленными из золота, платины или палладия.

По типам применения различают датчики для циркуляционных систем, привинчиваемые датчики для проточных систем, погружаемые датчики для измерения в резервуарах.

Для измерения низкой электропроводности желательно использовать датчики с высокими значениями постоянной ($k \approx 100$ см). Эти датчики обычно состоят из двух кольцевых концентрических электродов из нержавеющей стали, причем внешний электрод служит экраном.

При измерениях высокой электропроводности используют датчики с низкой постоянной, чтобы измеренное значение электропроводности было не слишком высоким. Такие датчики используются, в частности, для измерения электропроводности в концентрированных растворах кислот и оснований. Эти датчики обычно имеют параллельные электроды, изготавливаемые из химически стойких материалов (углерод, золото, платина).

