**Редоксметрия**

**Несколько советов начинающему потенциометристу**

А.В.Каверин.

Более или менее понятно, что же нужно для измерений и обсудили кое-какие тонкости выбора оборудования для ионометрии. Пришла очередь в чем-то загадочной и не слишком распространенной практики редоксметрии.

Содержание этой части "Советов":

1) классификация электродов ;

2) выбор электрода для работы;

3) калибровка, подчинение уравнению Нернста;

4) сопротивление электродов.

1. Классификация электродов

Электроды редоксметрические (или как их еще называют - индикаторные) бывают:

1. Металлические (классические). Это всем хорошо известные платиновые, золотые, иридиевые, титановые да и любые другие лишь бы химически инертные в ваших растворах. Есть и модифицированные, например, довольно часто применяемые платиновые-платинированные, т.е. платиновые с электрохимически осажденной платиной. Такие электроды обладают огромной электродной поверхностью вплоть до нескольких кв. метров, хотя на вид это может быть пластинка 0.5x0.5 см.

В последнее время все больший и больший интерес вызывают тонкослойные электроды. Например, титановая основа с пленкой платины, толщиной в несколько атомных слоев. Как показывают исследования их электрохимическое поведение зависит как от природы металла-пленки так и металла-подложки.

2. Полупроводниковые. Не удивляйтесь, есть и такие. Это SnO2 , углеродные(графитовые), стеклянные и др. Тут главное чтобы они были электронными (неионными) проводниками. Или другими словами число переноса по электронам было бы близко к единице, т.е. к 100%. Как правило, у большинства этих электродов один крупный недостаток - их химическая нестойкость и некоторая пористость, как это, например, проявляется у SnO2 и графита.

С другой стороны, стеклянные редокс-метрические электроды (пр. ЭО-021) здесь оказываются практически вне конкуренции. Индифферентность в экстремальнокислых средах аж до 2-х вольт! Попробуйте найти что-нибудь похожее.

2. Выбор электрода для работы

При выборе электрода для измерений в ваших растворах следует учесть целый набор факторов, многие из которых определяют, можете ли вы в принципе мерить этим электродом хоть что-нибудь, имеющее физико-химический смысл. Не надо думать, что раз платиновый электрод часто используем, то он универсален. Здесь, в редоксметрии, аксиома о НЕВОЗМОЖНОСТИ СУЩЕСТВОВАНИЯ УНИВЕРСАЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА еще более ярко выражена. И, я надеюсь, из дальнейшего текста вы это поймете и согласитесь со мной.

Итак, перед выбором какого-то электрода постарайтесь ответить самому себе на следующие вопросы:

1) Уверены ли вы, что ваш электрод, вернее его материал, будет химически устойчив в ваших растворах. Для большинства часто применяемых электродов уже известны границы индифферентности. Некоторые данные размещены на сайте "Аналитическая химия" ( redel.htm ). Если потенциалы, которые вы хотите измерять, находятся вне пределов индифферентности для вашего электрода, то готовьтесь к сюрпризам. Поясню, у вас платиновый электрод, вы планируете использовать его в сильноокислительных(~0.8В) щелочных средах. При таких значениях поверхность платины неизбежно покроется окислами, но эти окислы по-прежнему являются электронными проводниками и по-прежнему могут служить для измерения редокс-потенциалов, но это уже не металл, а полупроводник! И его электродные характеристики претерпевают КАЧЕСТВЕННЫЕ изменения. Поэтому будьте готовы к изменению времени установления потенциалов, пределов выполнения уравнения Нерста, зависимость от перемешивания, чувствительности к компонентам других редокс-систем и др.

Природу этих неприятностей будет крайне сложно объяснить в рамках этих советов, поэтому всех сильно заинтересовавшихся я отсылаю к книге N1 в списке литературы. А пока просто примите на веру, что полупроводниковые электроды по своим характеристикам качественно отличны от металлических электродов.

2) Не забудьте, что некоторые электроды очень "не любят" некоторые вещества. Так платина не любит хлориды, т.к. окисленная форма охотно образует с ними комплексные ионы, впрочем, также как и с целым рядом других. Для сравнения посмотрите в таблицах редокс-потенциалов системы Pt/Pt2+ и Pt/PtCl4-.

Мораль - если в растворе присутствуют вещества, способные образовывать соединения (пр. комплексы) с окисленной формой материала электрода, то границы индифферентности сдвинутся в область меньших значений.

3) Помните, что металлические электроды, или вернее их материал может оказаться гетерогенным катализатором реакций. Например, опуская платиновый-платинированный электрод в раствор перекиси водорода, вы тем самым каталитически ускоряете реакцию разложения перекиси. Или если вы измеряете потенциалы, значения которых близки к границе термодинамической устойчивости воды, то внося металл-катализатор вы можете инициировать разложение воды.

4) Иногда выбор формы и поверхности может сыграть свою неожиданную роль в редоксметрических измерениях. Применяя электроды с развитой поверхностью: платинированные-платиновые, платиновую сетку или другие варианты, вы тем самым ускоряете электронный обмен между раствором и электродом, что приводит к более быстрому установлению потенциалов, но не забудьте и о пункте 3(катализ).

5) В этом пункте хотел бы поговорить о селективности редокс-электродов к отдельным редокс-системам, но это слишком сложно и ново (лично я знаю только одну книгу где вы об этом можете прочитать - "Окислительный потенциал",(см. список литературы), поэтому примите на веру те вещи, которые прочитаете ниже.

Отдельные металлические электроды обладают некоторой селективностью к некоторым редокс-системам. Примеров действительно высокой селективности лично я знаю очень мало, наиболее ярковыраженный случай - это система йод/иодид на платиновом электроде.

Более определенно можно сказать о полупровопроводниковых электродах. Так уж случилось, что они обладают врожденной селективностью в зависимости от типа проводимости:

p-полупродовники селективны к восстановительным редокс-системам,

n-полупроводники ----------------- к окислительным.

Объяснений не привожу - можете попробовать разобраться сами все в той же книжке - "Окислительный потенциал".

3. Калибровка в редоксметрии распространена гораздо в меньшей степени в сравнении с ионометрией. Это и понятно, количественные редоксметрические измерения крайне редки. Гораздо чаще редоксметрию используют лишь как инструмент для качественной регистрации, например потенциометрическое титрование йода тиосульфатом. Редоксметрия здесь выступает только лишь как инструмент определения конца титрования. Обидно, ведь если разобраться, то в той же йодометрии редоксметрию можно использовать и как количественный метод анализа, и нижний предел обнаружения тут будет ничуть не ниже чем при использовании ионоселективных электродов или тривиального крахмала.

Ну да ладно, нет, так нет. Все равно иногда у исследователей возникает необходимость получить график E-lg(Ox/Red). То тут их (исследователей) поджидает очень много интересных моментов.

Во-первых, если вы работаете в водных растворах, а в неводных растворах практически никто не редокс-потенциалов не измеряет, то здесь надо помнить, что помимо вашей изучаемой редокс-системы есть и вторая - конкурирующая, а именно редокс-система кислород/вода. Удивлены? Не удивляйтесь, растворимость кислорода воздуха при комнатной температуре почти 10 мгО2/л и это очень много.

При снятии калибровки часто область линейности простирается от ~-3 до ~+3, но дальше начинаются отклонения в положительную или отрицательную сторону. Здесь надо понимать причины таких отклонений. Часто это определяется одним фактором: наличие примесных редокс-систем. Пока редокс-буферность по изучаемой системе высока все электричество "переносится" компонентами только этой редокс-системы. Но при разбавлении или сдвиге соотношения Ox/Red, например, 1/10000, буферность оказывается недостаточной и здесь влияние примесных редокс-систем уже существенно.

Иными словами электричество "переносится" уже не только компонентами нужной редокс-системы, но и примесными.В общем случае можно сказать так - если потенциал примесной системы большепотенциала вашей, то будет завышение калибровки и соответственно наоборот. Кроме этого не нужно забывать, что разные электроды имеют различные электрохимические характеристики, поэтому область линейности для разных электродов могут не совпадать.Не забывайте и о коррозии электродов - по сути это таже ситуация, когда число переноса перестает быть 1 (часть электричества тратится на разрушение материала электрода).

4. В общем случае сопротивление редокс-электрода состоит из двух слагаемых: электрическое и электрохимическое. Электрическое сопротивление - это сопротивление токоотвода и материала электрода. Для металлических электродов оно мало (ЭПВ-1 ~1 Ом). Для неметаллов может достигать сотен кОм. Другое дело сопротивление электрохимическое - по сути, это сопротивление перехода электрона из фазы раствора в фазу металла. Чем редокс-буферность больше (и чем выше токи обмена), тем электрохимическое сопротивление ниже. В разбавленных растворах редокс-систем оно может достигать МегаОмов.

**Список литературы**

1. Шульц М.М., Писаревский А.М., Полозова И.П. Окислительный потенциал. Л.Химия, 1988г.

2. Физическая химия, под ред. акад. Б.П. Никольского, Ленинград, Химия, 1987г. , 880с.

3. Курс физической химии, под ред. Я.И. Герасимова, М. Химия, 1966г., том 2.