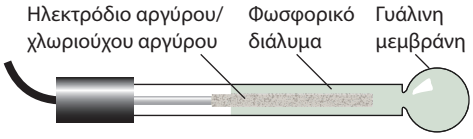
ΕΠΙΔΡΑΣΗ 10 ...ΣΤΗ ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ: Επιλεκτικά ηλεκτρόδια

Ένα **επιλεκτικό ηλεκτρόδιο ιόντων**, ένα παράδειγμα επιλεκτικού ηλεκτροδίου, είναι ένα ηλεκτρόδιο που δημιουργεί δυναμικό αποκρινόμενο στην παρουσία διαλύματος συγκεκριμένων ιόντων. Ένα παράδειγμα είναι το **ηλεκτρόδιο υάλου** (Σχ. 1), το οποίο είναι ευαίσθητο στην ενεργότητα ιόντων υδρογόνου, και έχει δυναμικό ανάλογο του pH. Είναι γεμισμένο με ένα φωσφορικό ρυθμιστικό διάλυμα που περιέχει ιόντα Cl^-, και για ευκολία έχει $E = 0$ όταν το εξωτερικό μέσο βρίσκεται σε pH = 6. Είναι απαραίτητο να βαθμονομήσουμε το ηλεκτρόδιο υάλου πριν τη χρήση του με διαλύματα γνωστού pH.



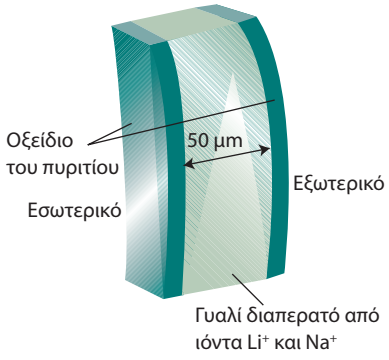
Σχήμα 1 Το ηλεκτρόδιο υάλου. Χρησιμοποιείται συχνά σε συνδυασμό με ένα ηλεκτρόδιο καλομέλανος που είναι σε επαφή με το δοκιμαστικό διάλυμα μέσω μιας γέφυρας άλατος.

Η αποκρισιμότητα ενός ηλεκτροδίου υάλου στην ενεργότητα των ιόντων υδρογόνου είναι αποτέλεσμα πολύπλοκων διεργασιών στη διεπιφάνεια μεταξύ της γυάλινης μεμβράνης και των διαλυμάτων σε κάθε πλευρά της. Η ίδια η μεμβράνη είναι διαπερατή στα ιόντα Na^+ και Li^+ αλλά όχι στα ιόντα H^+. Επομένως, η διαφορά δυναμικού στη γυάλινη μεμβράνη πρέπει να οφείλεται σε έναν μηχανισμό διαφορετικό από εκείνον που είναι υπεύθυνος για τα βιολογικά διαμεμβρανικά δυναμικά. Ένα στοιχείο αυτού του μηχανισμού γίνεται αντιληπτό από λεπτομερή εξέταση της γυάλινης μεμβράνης, διότι κάθε πλευρά της καλύπτεται από ένα λεπτό στρώμα ενυδατωμένου διοξειδίου του πυριτίου (silica) (Σχ. 2). Τα ιόντα υδρογόνου στο δοκιμαστικό διάλυμα τροποποιούν αυτό το στρώμα σε βαθμό ο οποίος εξαρτάται από την ενεργότητά τους στο διάλυμα, και η τροποποίηση του φορτίου του εξωτερικού στρώματος μεταδίδεται στο εσωτερικό στρώμα από τα ιόντα Na^+ και Li^+. Η ενεργότητα των ιόντων του υδρογόνου δημιουργεί ένα δυναμικό μεμβράνης με αυτόν τον έμμεσο μηχανισμό.

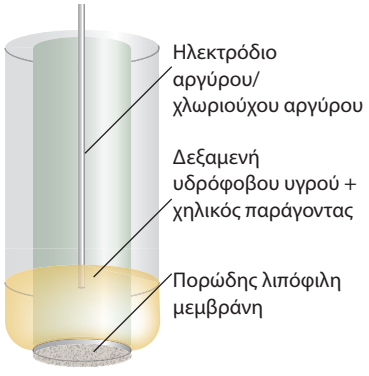
Τα ευαίσθητα σε ιόντα υδρογόνου ηλεκτρόδια, και έτσι στο pH, είναι τυπικά γυαλιά με βάση το πυριτιούχο λίθιο με προσμείξεις οξειδίων βαρέων μετάλλων. Το γυαλί μπορεί επίσης να κατασκευαστεί ώστε να αποκρίνεται σε ιόντα Na^+, K^+ και NH_4^+ αν οι προσμείξεις είναι Al_2O_3 και B_2O_3.

Ένα κατάλληλα προσαρμοσμένο ηλεκτρόδιο υάλου μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ανίχνευση της παρουσίας ορισμένων αερίων. Μια απλή μορφή ενός **ηλεκτροδίου ανίχνευσης αερίων** αποτελείται από ένα ηλεκτρόδιο υάλου το οποίο περιέχεται σε ένα εξωτερικό περίβλημα που γεμίζεται με ένα υδατικό διάλυμα και διαχωρίζεται από το δοκιμαστικό διάλυμα με μια μεμβράνη διαπερατή από το αέριο. Όταν ένα αέριο όπως το διοξείδιο του θείου ή η αμμωνία διαχέεται στο υδατικό διάλυμα, τροποποιεί το pH του, το οποίο με τη σειρά του επηρεάζει το δυναμικό του ηλεκτροδίου υάλου. Η παρουσία ενός ενζύμου που μετατρέπει μια ένωση όπως η ουρία ή ένα αμινοξύ, σε αμμωνία, η οποία στη συνέχεια επηρεάζει το pH, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ανίχνευση αυτών των οργανικών ενώσεων.

Πιο εξελιγμένες συσκευές χρησιμοποιούνται ως επιλεκτικά ηλεκτρόδια ιόντων που δίνουν δυναμικά σύμφωνα με την παρουσία συγκεκριμένων ιόντων σε ένα δοκιμαστικό διάλυμα. Σε μια διάταξη, μια πορώδης λιπόφιλη (που έλκει υδρογονάνθρακες) μεμβράνη προσκολλάται σε μια μικρή δεξαμενή υδρόφοβου (που απωθεί το νερό) υγρού, όπως το διοκτυλοφαινυλοφωσφονικό, που την κορραίνει (Σχ. 3). Το υγρό περιέχει έναν παράγοντα, όπως το $(RO)_2PO_2^-$ με το R μια αλυσίδα από C_8 έως C_{18}, που δρα ως ένα είδος διαλυτοποιητικού παράγοντα για τα ιόντα με τα οποία μπορεί να σχηματίσει σύμπλοκο. Τα ιόντα του συμπλόκου έχουν την ικανότητα να μετακι-



Σχήμα 2 Μια τομή του τοιχώματος ενός ηλεκτροδίου υάλου.



Σχήμα 3 Η δομή ενός επιλεκτικού ηλεκτροδίου ιόντων. Τα χηλικά ιόντα μπορούν να διαπερνούν τη λιπόφιλη μεμβράνη.

νούνται μέσω της λιπόφιλης μεμβράνης, και έτσι να δημιουργούν ένα διαμεμβρανικό δυναμικό, το οποίο ανιχνεύεται από ένα ηλεκτρόδιο αργύρου/χλωριούχου αργύρου στο εσωτερικό της συσκευής. Τα ηλεκτρόδια αυτής της κατασκευής μπορούν να σχεδιαστούν ώστε να είναι ευαίσθητα σε μια ποικιλία ιόντων, περιλαμβανομένων των ιόντων ασβεστίου, ψευδαργύρου, σιδήρου, μολύβδου και χαλκού.

Θεωρητικά, το διαμεμβρανικό δυναμικό θα έπρεπε να εξαρτάται μόνο από τις διαφορές στην ενεργότητα των στοιχείων τα οποία το ηλεκτρόδιο είναι σχεδιασμένο να ανιχνεύει. Στην πράξη, μια μικρή διαφορά δυναμικού, που ονομάζεται **δυναμικό ασυμμετρίας**, παρατηρείται ακόμα και όταν η ενεργότητα του δοκιμαστικού στοιχείου είναι ίδια και στις δύο πλευρές της μεμβράνης. Το δυναμικό ασυμμετρίας οφείλεται στο γεγονός ότι δεν είναι δυνατόν να παρασκευαστεί ένα υλικό για τη μεμβράνη που έχει σε όλη του την έκταση την ίδια δομή και τις ίδιες χημικές ιδιότητες. Περαιτέρω, όλα τα επιλεκτικά ηλεκτρόδια είναι ευαίσθητα σε περισσότερες από μία ουσίες. Παραδείγματος χάριν, ένα επιλεκτικό σε ιόντα Na^+ ηλεκτρόδιο αποκρίνεται επίσης, αν και λιγότερο βεβαίως, στην ενεργότητα των ιόντων K^+ στο δοκιμαστικό διάλυμα. Ως αποτέλεσμα αυτών των φαινομένων, το δυναμικό ενός ηλεκτροδίου ευαίσθητου σε ιόντα X^+ το οποίο είναι επίσης επιδεκτικό σε συμβολή από ιόντα Y^+ δίνεται από μια τροποποιημένη μορφή της εξίσωσης Nernst:

$$E_{\sigma\tau} = E_{\alpha\sigma} + \beta \frac{RT}{F} \ln(a_{X^+} + k_{X,Y} a_{Y^+})$$

όπου $E_{\alpha\sigma}$ είναι το δυναμικό ασυμμετρίας, β είναι μια πειραματική παράμετρος που εμπεριέχει τις αποκλίσεις από την εξίσωση του Nernst και $k_{X,Y}$ είναι ο **συντελεστής επιλεκτικότητας** του ηλεκτροδίου ο οποίος συνδέεται με την απόκριση του ηλεκτροδίου στο συμβάλλον είδος Y^+. Η τιμή $\beta = 1$ δείχνει ότι το ηλεκτρόδιο αποκρίνεται στην ενεργότητα των ιόντων στο διάλυμα με τρόπο συνεπή με την εξίσωση του Nernst και, στην πράξη, τα περισσότερα επιλεκτικά ηλεκτρόδια υψηλής ποιότητας έχουν $\beta \approx 1$. Ο συντελεστής επιλεκτικότητας, και επομένως και τα φαινόμενα συμβολής, μπορεί να ελαχιστοποιηθεί κατά τον σχεδιασμό και την κατασκευή ενός επιλεκτικού ηλεκτροδίου. Για μεγάλη ακρίβεια, είναι απαραίτητο να βαθμονομήσουμε την απόκριση του ηλεκτροδίου μετρώντας τα $E_{\alpha\sigma}$, β και $k_{X,Y}$ προτού διεξαγάγουμε πειράματα σε διαλύματα άγνωστης συγκέντρωσης των X^+.