

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ

«САНКТ – ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ»

И.Н.Дмитревич, Г.Ф.Пругло,
О.В.Фёдорова, А.А.Комиссаренков

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Часть I

Электрохимические методы анализа

Учебное пособие
для студентов заочной формы обучения

Санкт-Петербург

2014

УДК 543.257.1 (07. 07)

П 17

ББК 543.257.1 (075)

ДМИТРЕВИЧ И.Н., ПРУГЛО Г.Ф., ФЁДОРОВА О.В., КОМИССА-РЕНКОВ А.А. Физико-химические методы анализа. Ч.I. Электрохимические методы анализа: учебное пособие для студентов заочной формы обучения/ СПб ГТУРП. - СПб., 2014.-78 с.

В учебном пособии изложены теоретические основы электрохимических методов анализа: потенциометрии, кулонометрии и кондуктометрии, а также вопросы для самопроверки в виде тестов при изучении курса «Физико-химические методы анализа». Учебное пособие предназначено для студентов заочной формы обучения химико-технологического и инженерно-экологического факультетов, проходящих подготовку по направлениям: 18.03.01 «Химическая технология», 18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии», 15.03.04 «Автоматизация технологических процессов и производств», а также для магистров, обучающихся по направлению «Химическая технология», и для специалистов в области аналитической химии.

Рецензенты: канд. хим. наук, доцент кафедры физической и коллоидной химии СПб ГТУРП И.И. Осовская;
канд. хим. наук, профессор кафедры гражданского строительства и прикладной химии СПб ГПУ А.И. Шишкин.

Рекомендовано к изданию Редакционно-издательским советом в качестве учебного пособия.

- © И.Н.Дмитревич, Г.Ф.Пругло, О.В.Фёдорова, А.А.Комиссаренков, 2014
- © Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров, 2014

ВВЕДЕНИЕ

СХЕМА КЛАССИЧЕСКОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Физико-химические методы анализа (ФХМА) - раздел аналитической химии. Наряду с химическими и физическими методами ФХМА, служат для качественного и количественного определения химического состава вещества. Принцип анализа всеми методами один и тот же: состав вещества определяется по его свойствам. Количественное выражение какого-либо свойства изучаемой системы, связанное с концентрацией c_i соответствующей закономерностью, является аналитическим сигналом S_i .

Схема классического химического анализа любого объекта анализа – сырья, готовой продукции, выбросов и продуктов на всех стадиях технологического процесса - включает в себя ряд стадий:

- 1 - отбор проб – состав пробы должен соответствовать составу анализируемого объекта;
- 2 - подготовку пробы – растворение, разбавление, концентрирование, разделение, удаление мешающих примесей;
- 3 - проведение аналитических реакций и получение аналитического сигнала;
- 4 - обработку результатов;
- 5 - оценку результатов и принятие решений;
- 6 - возможное воздействие на объект анализа.

К недостаткам такого метода можно отнести:

- 1) большие затраты времени, которые не позволяют оперативно воздействовать на объект анализа;
- 2) трудоемкость анализа, связанную с большим количеством стадий его проведения;
- 3) возможность появления ошибки на всех стадиях.

СУЩНОСТЬ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

ФХМА основаны на связи состава системы и её физических и физико-химических свойств, которые могут быть измерены с помощью электрических приборов. В связи с этим ФХМА иногда называют инструментальными методами. Использование ФХМА позволяет оптимизировать анализ, исключив из приведенной выше схемы ряд стадий. Например, аналитический сигнал может быть получен непосредственно от объекта анализа; аналитический сигнал может быть использован на стадии проведения аналитической реакции; аналитический сигнал от объекта анализа может быть сразу преобразован в электрический и использован в системе автоматического управления.

По сравнению с химическими методами, например, объемным химическим анализом, эти методы обладают целым рядом существенных преимуществ, к которым относятся:

- 1) малые затраты времени на проведение анализа за счет исключения ряда этапов (например, отбор и подготовку пробы при получении аналитического сигнала непосредственно от объекта анализа);
- 2) меньшая трудоемкость также за счет исключения ряда этапов анализа;
- 3) возможность автоматизации;
- 4) исключение субъективных ошибок;
- 5) высокая чувствительность анализа.

В решении аналитической задачи физико-химическими методами обычно намечаются следующие этапы:

- приготовление стандартных систем, отличающихся друг от друга только содержанием определяемых веществ C_i ;
- количественная оценка некоторого свойства системы для каждого из стандартных растворов - получение аналитического сигнала S_i ;

- графическое или в виде формул выражение функциональной зависимости аналитического сигнала от концентрации $S_i = f(c_i)$;
- измерение выбранного свойства для исследуемой системы и нахождение концентрации определяемых веществ.

АНАЛИТИЧЕСКИЙ СИГНАЛ. ХАРАКТЕРИСТИКИ АНАЛИТИЧЕСКОГО СИГНАЛА

Аналитический сигнал, используемый в анализе, должен отвечать ряду требований:

- 1) он должен легко преобразовываться в электрический сигнал;
- 2) функциональная зависимость $S_i = f(c_i)$ не должна иметь экстремума, поскольку одной величине концентрации c_i должен соответствовать один аналитический сигнал S_i и наоборот; желательно, чтобы функция $S_i = f(c_i)$ была линейной;
- 3) желательно, чтобы отношение изменения сигнала к изменению концентрации $\Delta S_i / \Delta c_i$ было наибольшим; величина $\Delta S_i / \Delta c_i$ называется чувствительностью;
- 4) при наличии в системе компонентов k, l, m помимо компонента i необходимо, чтобы при $c_i = \text{const}$ величина сигнала S_i не изменялась при изменении концентрации компонентов k, l, m , т.е. отношение $\Delta S_i / \Delta c_{klm} = 0$; величина $\Delta S_i / \Delta c_{klm}$ называется селективностью или избирательностью;
- 5) необходимо, чтобы аналитический сигнал S_i мог быть зафиксирован сразу же после изменения концентрации c_i , т.е. время запаздывания Δt было минимальным; это свойство называется экспрессностью или быстродействием анализа;
- 6) необходимо, чтобы при воздействии на анализируемую систему физических, либо других внешних факторов Φ , например, изменения температуры, давления, электрического и магнитного поля, изменение величины

аналитического сигнала $\Delta S_i / \Phi$ было минимальным – помехозащищенность анализа.

Получение, преобразование, использование аналитического сигнала должны предусматривать защиту от неквалифицированного вмешательства.

КЛАССИФИКАЦИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

Классификацию ФХМА проводят по физико-химическим свойствам системы, применяемым в анализе, и по использованию аналитического сигнала.

1. По физико-химическим свойствам системы, используемым в анализе, можно выделить следующие методы:

- оптические – по светопоглощению (фотоколориметрия, спектрофотометрия или абсорбционная спектроскопия, нефелометрия); спектральный анализ – основанный на использовании спектров, испускаемых анализируемым веществом в пламени, электрической дуге или искре, а также при флуоресценции, флуоресценции, при рассеянии света; рефрактометрия; поляриметрия и т.д. (чувствительность методов составляет $10^{-5} - 10^{-8} \%$);

- электрохимические – потенциометрия, кулонометрия, кондуктометрия, полярография, амперометрия (чувствительность - $10^{-5} - 10^{-7} \%$);

- хроматографические – (физико-химические методы разделения) – газовая и газо-жидкостная, ионообменная, распределительная, бумажная, тонкослойная хроматография, гельхроматография (чувствительность - до $10^{-10} \%$);

Более чувствительными являются физические методы – радиометрические, масс-спектрометрические, ЯМР, ЭПР, рентгено-структурный и рентгено-флуоресцентный анализ. Их чувствительность достигает $10^{-12} \%$.

2. По использованию аналитического сигнала можно выделить следующие методы:

- прямые, в которых используется зависимость аналитического сигнала от концентрации: $S_i = f(c_i)$;

- физико-химические методы титрования, которые используются для расчета концентрации C_i по измеренному аналитическому сигналу S_i в точке эквивалентности, найденной в процессе титрования.

1. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

1.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

Электрохимические методы анализа (ЭХМА) основаны на изучении зависимости электрических параметров химической системы от концентрации, природы и структуры ее компонентов. Наибольшее распространение в практике анализа получили методы потенциометрии, кулонометрии, кондуктометрии и вольтамперометрии.

Все методы высокоэффективны при выполнении количественного анализа. Одновременно определить количественный и качественный состав системы позволяют методы вольтамперометрии. В настоящее время в практике экоаналитических лабораторий широко используется метод инверсионной вольтамперометрии, позволяющий по результатам одного анализа определить более десяти микрокомпонентов (в том числе и ионов тяжелых металлов) в питьевых, природных и сточных водах при концентрации от 10^{-3} до 1 мг/дм^3 . Высокая селективность этого метода дает возможность выполнять анализ многокомпонентных систем, не прибегая к сложной схеме разделения и выделения интересующего компонента с последующим его определением в изолированном виде.

Электрохимические методы характеризуются высокой чувствительностью, селективностью, экспрессностью и позволяют проводить измерения

с достаточно высокой точностью (от 0,05 до 10 %) и воспроизводимостью в широком интервале концентраций (от 10^{-9} до 1 моль/дм³).

В отличие от химических методов, электрохимический анализ высокоэффективен при исследовании разбавленных растворов, в том числе технологических растворов и сточных вод. Неоспоримым достоинством электрохимических методов является возможность анализа мутных, окрашенных и агрессивных растворов. Эти методы могут быть признаны наиболее перспективными для автоматизации аналитического контроля технологических потоков и сточных вод, которые содержат значительные количества взвешенных примесей и окрашенных веществ.

1.2. КЛАССИФИКАЦИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

Согласно рекомендациям ИЮПАК (Международного союза теоретической и прикладной химии), электрохимические методы анализа делятся на две основные группы:

- методы, основанные на электрохимических реакциях;
- методы, в которых строение двойного электрического слоя не учитывается.

В первую группу входят методы потенциометрии, в которых электродная реакция происходит в отсутствие тока, и методы, основанные на частичном (вольтамперометрия) или полном (кулонометрия, электрогравиметрия) электрохимическом превращении определяемого вещества под действием внешнего тока.

Вторая группа методов основана на измерении электропроводности анализируемой системы (кондуктометрия и высокочастотное титрование).

Методически различают прямые и косвенные электрохимические методы анализа. В прямых измерениях используется зависимость «электриче-

ский сигнал - состав». Для определения концентрации при этом применяют методы градуировочного графика, сравнения или стандартных добавок.

Косвенные электрохимические методы используются для индикации конечной точки титрования при выполнении титриметрического анализа. К ним относятся методы потенциометрического, кулонометрического, амперометрического, кондуктометрического и высокочастотного титрования.

2. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ЭЛЕКТРОХИМИИ

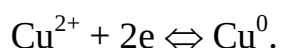
2.1. ЭЛЕКТРОДЫ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЯЧЕЙКА

Электрохимические методы основаны на реакциях на электродах или процессах между электродами, протекающих в электрохимической ячейке.

Электрод – токопроводящее тело, на поверхности которого возникает электродный потенциал. Причиной возникновения потенциала может быть либо электрохимическая реакция, либо изменение концентрации потенциалобразующих ионов в околоэлектродном пространстве.

Электрохимическая реакция – химическая полуреакция окисления или восстановления, протекающая на границе раздела фаз металлический электрод - раствор, в результате которой происходит перевод ионов металла из кристаллической решетки металла в раствор или обратно, и на границе образуется электродный скачок потенциала.

Например, если медную пластину опустить в раствор соли меди CuSO_4 , то в результате реакции восстановления Cu^{2+} с участием электронов из металлической пластины ионы меди из раствора будут переходить в кристаллическую решётку, так как энергия сольватации (гидратации) иона в растворе (U_r) меньше энергии выхода иона металла из узла кристаллической решетки (U_m): $U_r < U_m$. В системе установится подвижное равновесие



В связи с недостатком электронов в приграничном слое металла пластина зарядится положительно, а в растворе образуется слой, обедненный катионами меди. На границе возникнет двойной электрический слой, который характеризуется скачком потенциала или электродным потенциалом.

В отличие от меди, у ионов цинка $U_m < U_r$. Поэтому, если в раствор $ZnSO_4$ опустить цинковую пластинку, то ионы Zn^{2+} будут выходить из кристаллической решетки в раствор в результате полуреакции окисления металла $Zn^0 \leftrightarrow Zn^{2+} + 2e$, и пластинка, вследствие избытка на ее поверхности электронов, зарядится отрицательно, а в приграничном слое раствора возникнет избыток Zn^{2+} . У поверхности также возникнет двойной электрический слой, характеризующийся своим значением потенциала.

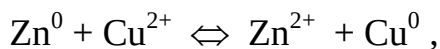
Электрохимическая ячейка – система, состоящая как минимум из двух электродов, погружённых в раствор электролита (исследуемый раствор). Существует три типа электрохимических ячеек: гальванический элемент; электролитическая ячейка; кондуктометрическая ячейка.

На рис. 1 представлена схема электрохимической ячейки, работающей в режиме гальванического элемента. Она состоит из двух полуэлементов - сосудов, заполненных растворами $CuSO_4$ и $ZnSO_4$, в которые, соответственно, погружены медный и цинковый электроды. Согласно описанным ранее микропроцессам, на поверхности каждого из электродов возникает равновесный электродный потенциал, величина которого зависит от природы электрода и концентрации соответствующего ему электролита. Величина и знак этих потенциалов будут неодинаковы (цинковый электрод заряжен отрицательно, медный - положительно).

Если полуэлементы электрохимической ячейки соединить солевым мостиком (насыщенный раствор электролита KCl , не участвующего в электродной реакции, но являющегося проводником ионов), а электроды - металлическим проводником (см. рис.1), то за счет разности электродных потенциалов электроны начнут передвигаться от цинкового электрода (анода) к

медному (катоду), где ионы Cu^{2+} будут восстанавливаться на поверхности электрода, т.е. возникнет электрический ток.

Реакция продолжается до наступления состояния равновесия:



когда прекращается поток электронов.

Такие электрохимические ячейки широко используются в потенциометрическом анализе для измерения ЭДС электрической цепи и нахождения потенциала индикаторного электрода.

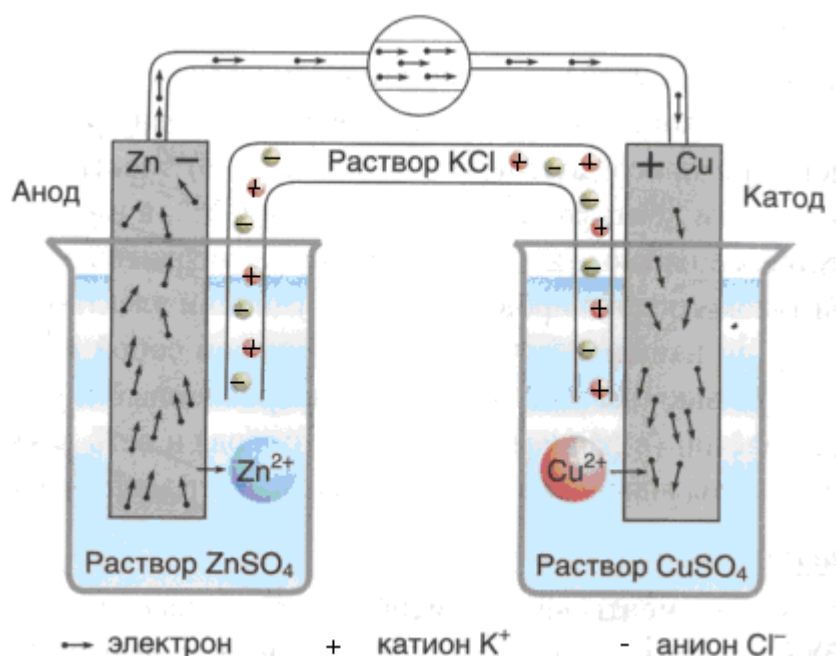


Рис.1. Схема электрохимической ячейки, работающей в режиме гальванического элемента

Электрохимическую ячейку принято изображать схематично, обозначая границу между электродом и электролитом вертикальной чертой, а солевой мостик — двумя чертами. Анод обычно изображается слева от солевого мостика, катод — справа. Используя условные обозначения, схема рассмат-

риваемого гальванического элемента может быть представлена следующим образом:



Важным свойством электрохимической ячейки является ее *обратимость*, когда при прохождении электрического тока в разных направлениях на поверхности электрода протекает одна и та же полуреакция, но в противоположных направлениях: либо восстановления, либо окисления.

Обратимая электрохимическая ячейка в зависимости от условий анализа может работать как в режиме источника тока (гальванический элемент), так и в режиме электролизера (электролитическая ячейка). Например, если во внешнюю цепь данной медно - цинковой ячейки подключить источник тока, то она будет работать в обратном направлении - медный электрод начнет растворяться, а на поверхности цинкового электрода будут разряжаться ионы Zn^{2+} из раствора и выделяться металлический цинк. При этом электрическая энергия источника тока будет преобразовываться в энергию химической реакции.

Такого рода ячейки используются в кулонометрии и других электрохимических методах анализа, основанных на процессе электролиза (электрогравиметрия, вольтамперометрия). Они называются электролитическими.

Электрической характеристикой электрохимической ячейки является *электродвижущая сила (ЭДС)*. ЭДС ячейки определяется по разности электродных потенциалов двух полуреакций, протекающих на катоде и аноде:

$$\text{ЭДС} = E_{\text{кат}} - E_{\text{ан}}.$$

Если $\text{ЭДС} > 0$ – реакция протекает самопроизвольно и электрохимическая ячейка является гальванической цепью, если $\text{ЭДС} < 0$, то реакция протекает только с подачей энергии от внешнего источника тока и такая ячейка является электролитической.

2.2. КЛАССИФИКАЦИЯ ЭЛЕКТРОДОВ

Электроды классифицируются по назначению и по принципу действия.

По назначению различают индикаторные электроды, электроды сравнения и вспомогательные.

Индикаторный электрод – электрод, потенциал которого зависит от активности (концентрации) определяемого иона в растворе.

Электрод сравнения – электрод, относительно которого измеряется потенциал индикаторного электрода. Он имеет известный, постоянный потенциал, который не зависит от состава изучаемого раствора.

Вспомогательный электрод - электрод, используемый в паре с рабочим электродом для получения замкнутой цепи при электролизе в электролитической ячейке.

По принципу действия электроды делятся на металлические (электронообменные) и мембранные (ионселективные). Потенциал металлических электродов возникает за счет электрохимической реакции, а потенциал мембранных электродов - за счет реакции ионного обмена на границе раздела фаз и изменения вследствие этого концентрации потенциалобразующих ионов. Первая группа электродов обладает электронной проводимостью, вторая - ионной.

Металлические электроды, в свою очередь, делятся на активные и инертные. Ионы активных электродов непосредственно участвуют в электрохимической реакции (например, медный и цинковый электроды). Инертные электроды не участвуют в электрохимической реакции, а выполняют функцию переносчиков электронов между находящимися в растворе окисленной и восстановленной формами сопряженной редокс пары. Поэтому их иногда рассматривают как окислительно-восстановительные электроды.

Активные электроды подразделяются на электроды первого и второго рода. Потенциал электродов первого рода зависит от активности либо только катиона металла (например, серебряный Ag/Ag^+ , медный Cu/Cu^{2+} и др.), либо только аниона. Они бывают металлические и газовые. Потенциал электродов второго рода обратим как по отношению к катиону, так и аниону (например, хлорсеребряный электрод).

Мембранные электроды делятся на группы:

- 1) стеклянные;
- 2) твердые с гомогенной или гетерогенной мембраной;
- 3) жидкостные;
- 4) газовые;
- 5) электроды для измерения активности биологических веществ.

2.3. РАСЧЕТ И ИЗМЕРЕНИЕ ЭЛЕКТРОДНОГО ПОТЕНЦИАЛА

Потенциал любого электрода зависит от активности (концентрации) ионов, которые участвуют в электродной реакции, в соответствии с уравнением Нернста:

$$E_{\text{ox/red}} = E_{\text{ox/red}}^0 + \frac{RT}{(nF)} \cdot \ln a_{\text{ox}} / a_{\text{red}},$$

где n – количество электронов, участвующих в электродной реакции;

R – универсальная газовая постоянная ($R = 8,314 \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$);

T – абсолютная температура, град. Кельвина;

F – число Фарадея ($F = 96500 \text{ Кл/моль}_{\text{ЭКВ}}$);

E_0 – стандартный электродный потенциал редокс системы, В;

$\ln$ – натуральный логарифм, равный $2,303 \lg_{10}$;

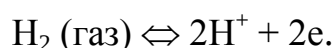
a_{ox} , a_{red} – активность окисленной и восстановленной форм редокс системы.

При нормальной температуре ($T = 298,15 \text{ K}$) с учетом численных значений постоянных величин уравнение Нернста может быть преобразовано следующим образом:

$$E_{\text{ox/red}} = E^0_{\text{ox/red}} + 0,059/n \cdot \lg a_{\text{ox}} / a_{\text{red}}.$$

Экспериментально определить абсолютное значение потенциала отдельного электрода невозможно. Поэтому на практике обычно находят относительное значение электродного потенциала, комбинируя исследуемый электрод со стандартным (эталонным) электродом. Общим международным стандартом принято считать стандартный водородный электрод, потенциал которого принят равным нулю. Поэтому потенциал измеряемого электрода - это, в сущности, ЭДС гальванического элемента, состоящего из измеряемого и стандартного водородного электрода.

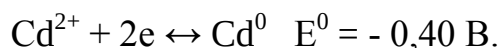
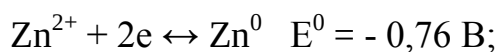
Стандартный водородный электрод - это газовый электрод. Он имеет простую конструкцию, обратим и обладает воспроизводимым потенциалом. Конструктивно он представляет платинированную, т. е. покрытую тонко измельченной платиной, платиновую пластину, погружённую в раствор кислоты с постоянной концентрацией (активностью) ионов водорода, равной 1 моль/дм^3 , и обтекаемую током водорода, при постоянном давлении в 1 атм. При работе водородного электрода протекает следующая реакция:



Стандартный водородный электрод может служить либо анодом, когда водород окисляется до ионов, либо катодом, когда ионы восстанавливаются до водорода в зависимости от того, какой электрод находится в паре с ним.

Для определения стандартного потенциала любого электрода ($E^0_{\text{ox/red}}$) составляют ячейку из изучаемого электрода и стандартного водородного электрода при условии, что активности всех компонентов изучаемой электродной реакции равны 1 моль/дм^3 . Таким же образом были определены стандартные электродные потенциалы для большого числа полуреакций, которые приводятся в справочных изданиях.

Знак электродного потенциала зависит от роли измеряемого электрода по отношению к стандартному водородному электроду. Так, Zn- и Cd-электроды являются анодами, от которых поток электронов движется к стандартному водородному электроду, т. е. они являются отрицательными полюсами гальванического элемента и их потенциалам приписывают отрицательные знаки:



Медному электроду приписывается положительный знак, так как он является катодом, к которому передвигаются электроны:



В любом случае полуреакцию записывают как реакцию восстановления, однако в первых двух случаях самопроизвольно протекает реакция окисления.

В практической работе вместо хрупкого и нередко капризного водородного электрода применяют специальные, более удобные в работе стандартные электроды сравнения, потенциал которых по отношению к стандартному водородному электроду точно известен.

3. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

3.1. ПРИНЦИП ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

Потенциометрические методы анализа основаны на измерении электродвижущей силы (ЭДС) электрохимической ячейки в отсутствии тока.

Роль электрохимической ячейки в потенциометрии выполняет гальванический элемент. При этом один из электродов ячейки должен быть неполяризуемым *индикаторным электродом*, потенциал которого зависит от активности определяемого иона. Второй электрод выполняет функцию *элек-*

рода сравнения. Его потенциал должен быть постоянен, известен и не зависеть от состава изучаемого раствора.

Измерение ЭДС замкнутой гальванической цепи проводится практически в отсутствие тока. При этом величина ЭДС цепи равна разности потенциалов между электродами электрохимической ячейки.

3.2. ИНДИКАТОРНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ В ПОТЕНЦИОМЕТРИИ

Главное свойство индикаторного электрода, которое определяет его функцию в потенциометрическом анализе – прямая зависимость электродного потенциала от активности (концентрации) определяемого иона.

Кроме этого, индикаторные электроды должны удовлетворять следующим требованиям:

- а) потенциал электрода должен быть воспроизводимым;
- б) отклик электрода на изменение концентрации (активности) ионов должен быть быстрым;
- в) электрод должен обладать определенной химической устойчивостью.

Индикаторные электроды бывают электронообменными (металлическими) и ионоселективными (мембранными).

3.3. МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ИНДИКАТОРНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ

Возникновение потенциала металлического электрода обусловлено электронообменными процессами на межфазной границе.

Различают *активные и инертные металлические электроды*.

Активные металлические электроды изготавливают из металлов, которые непосредственно участвуют в электрохимической реакции, выполняя роль восстановленной формы обратимой окислительно-восстановительной системы (Ag, Pb, Cu, Cd). Это *электроды первого рода*, обратимые

по катиону. Они представляют собой металлическую пластину или проволоку, погруженную в раствор хорошо растворимой соли этого металла (серебро в растворе нитрата серебра, медь в растворе сульфата меди). На поверхности таких электродов протекает обратимая реакция:



Реальный потенциал этого электрода зависит от концентрации катионов металла и описывается уравнением:

$$E = E^0 + 0,059/n \cdot \lg [M^{n+}],$$

так как активность твердой фазы равна единице.

Следовательно, по результатам измерения потенциала активного металлического электрода можно судить об активности (концентрации) ионов одноименного металла в растворе.

Такие электроды можно использовать лишь в тех растворах, где они не участвуют в химических реакциях с растворителем или электролитом фона, поэтому для селективного определения ионов металлов их используют реже, чем ионселективные электроды.

Инертные металлические электроды изготавливают из благородных металлов (Pt, Au, Ir и др.). Материал таких электродов не принимает участия в электродной реакции, а является лишь посредником в передаче электронов между восстановленной и окисленной формами редокс пары полуреакции, протекающей в растворе. Например, на границе платиновой пластинки, погруженной в раствор солей $FeCl_2$ и $FeCl_3$, при сочетании ее с другими электродами происходит окисление Fe^{2+} в Fe^{3+} или восстановление Fe^{3+} в Fe^{2+} . При этом сама платина не участвует в полуреакции, и продукты реакции не выделяются на электроде. Потенциал такого электрода является функцией соотношения активностей окисленной и восстановленной форм полуреакции. Например, потенциал платинового электрода в растворе, содержащем Fe^{+2} и Fe^{+3} , может быть рассчитан по формуле:

$$E_{Fe^{+3}/Fe^{+2}} = E^0_{Fe^{+3}/Fe^{+2}} + 0,059 \lg a_{Fe^{+3}}/a_{Fe^{+2}}.$$

По этому же принципу работает хингидронный электрод, используемый для определения концентрации водородных ионов (рН) в растворе. Он представляет собой платиновую пластинку, погруженную в стандартный раствор хингидрона (хинон $C_6H_4O_2$ и гидрохинон $C_6H_4(OH)_2$). Поэтому такие электроды называются окислительно-восстановительными, обычно их применяют в потенциометрическом окислительно - восстановительном титровании.

3.4. МЕМБРАННЫЕ ИНДИКАТОРНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ

Ионоселективные электроды (ИСЭ) – это сенсоры (чувствительные элементы, датчики), потенциал которых линейно зависит от логарифма активности определяемого иона в растворе, они позволяют избирательно определять активность одних ионов в присутствии других.

Возникновение потенциала мембранного электрода обусловлено ионообменными процессами на границе раздела электрод – раствор. Важнейшей составной частью ионоселективного электрода является *полупроницаемая мембрана*. Это тонкая пленка, отделяющая внутреннюю часть электрода (внутренний раствор) от анализируемого раствора и обладающая способностью пропускать ионы только одного знака заряда (катионы или анионы). Во многих случаях эти мембраны проницаемы преимущественно для ионов только одного сорта в присутствии других ионов того же знака заряда. Например, можно изготовить электрод для определения ионов Na^+ в присутствии ионов других щелочных металлов.

Полупроницаемая мембрана отделяет внутреннюю часть электрода (внутренний раствор) от анализируемого (внешнего) раствора. Активность ионов, для которых мембрана проницаема, во внутреннем растворе постоянна.

При потенциометрических измерениях с использованием ИСЭ измеряют ЭДС следующей ячейки:

Электрод сравне- ния 1	Внешний (ана- лизируемый) раствор $[A^+] = a_1$	Мем- брана	Внутрен- ний рас- твор $[A^+] = a_2$	Элек- трод сравне- ния 2
	E_1	E_2		

После погружения электрода в анализируемый раствор начинается движение иона A^+ , проникающего через мембрану в направлении его более низкой активности. Так как ионы несут заряд, то из-за различия активностей ионов A^+ в растворе и мембране на обеих сторонах мембраны возникают *граничные потенциалы* E_1 и E_2 , препятствующие дальнейшему перемещению ионов.

С помощью двух электродов сравнения, помещенных во внешний и во внутренний растворы, можно измерить разность граничных потенциалов, или так называемый *мембранный потенциал* E_m :

$$E_m = E_1 - E_2 = \text{const} + 2,3 RT/(z F) \cdot \lg a_1/a_2,$$

где **const** – константа, зависящая от значений стандартных потенциалов E^0 внутреннего и внешнего электродов сравнения и от природы мембраны электрода; **z** - заряд иона, участвующего в обмене, с учетом его знака.

Так как активность ионов A^+ во внутреннем растворе (a_2) постоянна, то потенциал мембранного электрода E_m линейно зависит от логарифма активности иона A^+ в анализируемом растворе:

$$E_m = \text{const} + 2,3 RT/(z F) \cdot \lg a_1.$$

При стандартных условиях для однозарядного иона уравнение приобретает упрощенный вид:

$$E_m = \text{const} + 0,059 \cdot \lg a_1.$$

В соответствии с природой активного материала мембраны различают:

первичные ИСЭ: а) электроды с жесткой матрицей – стеклянные;
б) электроды с твердой мембраной;

ИСЭ с подвижными носителями: электроды с жидкими мембранами на основе ионообменников и нейтральных переносчиков;

сенситизированные (активированные): газочувствительные, фермент-ные электроды. При этом классические электроды с внутренним раствором и электродом сравнения являются электродами первого поколения, а электроды с твердым токоотводом (твердотельные) – электродами второго поколения.

Твердые электроды - в качестве мембран в твердых электродах используются монокристаллы (LaF_3 , Ag_2S) и мембраны, полученные прессованием или плавлением порошкообразных соединений или их смесей (Ag_2S , $\text{Ag}_2\text{S} - \text{AgCl}$, $\text{Ag}_2\text{S} - \text{CuS}$), с ионной проводимостью по катиону или аниону. Для кристаллических мембран характерна высокая специфичность, обусловленная тем, что размер, форма и распределение заряда вакансии решетки позволяют занять это место только определенному подвижному иону. Наиболее совершенным электродом с кристаллической мембраной является фторид-селективный электрод, широкое распространение получил сульфид-серебряный электрод для определения ионов серебра и сульфид-ионов.

Жидкостные электроды имеют в качестве мембраны раствор ионообменника или «нейтрального переносчика» в органическом растворителе, не смешивающемся с водой. Жидкость мембраны удерживается на пористом полимере и селективно реагирует с определяемым ионом. Электроды с жидкими мембранами позволяют проводить прямое потенциометрическое опре-

деление некоторых катионов: K^+ , Ca^{2+} , смеси Ca^{2+} и Mg^{2+} и т. д., а также ряда анионов: Cl^- , NO_3^- , ClO_4^- и т. д.

Газочувствительные электроды имеют газопроницаемую мембрану из пористого гидрофобного пластика для отделения анализируемого раствора от тонкой пленки промежуточного раствора электролита. Он взаимодействует с определяемым газом, при этом изменяется какой-то параметр промежуточного раствора, например pH, что и фиксирует ионоселективный электрод. Отклик ионоселективного электрода пропорционален парциальному давлению определяемого компонента в анализируемом газе. Известны электроды для определения SO_2 , H_2S , CO_2 , NH_3 .

Ферментные электроды – это датчики, в которых ионоселективный электрод покрыт пленкой, содержащей фермент, способный вызвать реакцию органического или неорганического вещества (субстрата) с образованием веществ (ионов, молекул), на которые реагирует электрод. Существуют электроды для определения глюкозы, мочевины и др.

Наибольшее распространение в практике потенциометрического анализа получили *стеклянные электроды*. Самым известным из них является *электрод для измерения pH*, обладающий обменной функцией по иону водорода. Он вытеснил все другие индикаторные электроды, пригодные для проведения кислотно - основного титрования.

Электрод состоит из стеклянного шарика, который является тонкой pH - чувствительной мембраной, изготовленной из стекла особого состава. Например, стекло марки «корнинг» имеет следующий состав: 22 % Na_2O , 6 % CaO , 72 % SiO_2 . Внутренним раствором в электроде служит раствор соляной кислоты с определенным значением pH (обычно 0,1 М HCl), насыщенный хлоридом серебра. Внутрь электрода помещается серебряная проволочка, образуя хлоридсеребряный электрод сравнения. Схема стеклянного электрода для измерения pH показана на рис. 2.

Перед использованием электрод замачивают в 0,1М растворе HCl. При этом поверхность мембраны гидратируется с образованием слоя геля кремневой кислоты ($\text{Na}^+ \text{Gel}^-$) толщиной 10^{-4} - 10^{-5} мм.

Гидратация сопровождается обменной реакцией между однозарядными катионами щелочных металлов стекла (Na^+ , Li^+) и протонами раствора:

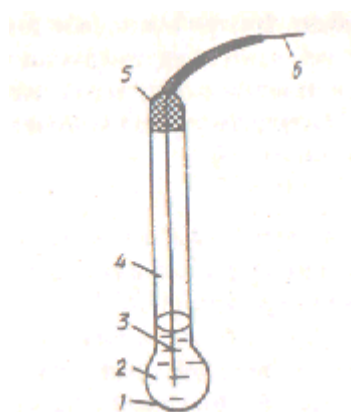
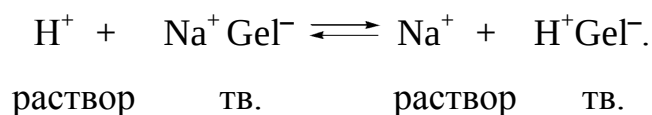


Рис. 2. Стеклянный электрод для измерения pH:

- 1 – стеклянная pH-чувствительная мембрана;
- 2 – 0,1 М раствор HCl, насыщенный AgCl;
- 3 – серебряная проволочка;
- 4 – стеклянная трубка;
- 5 – изоляция;
- 6 – токоотвод

Многочargedные катионы стекла более прочно связаны в структуре силиката, поэтому в обменных процессах не участвуют. Поскольку активность ионов водорода во внутреннем растворе постоянна, потенциал стеклянного электрода становится мерой активности ионов водорода во внешнем (анализируемом) растворе, т.е. *электрод обладает водородной функцией*.

Его потенциал может быть рассчитан по формуле:

$$E = \text{const} + 0,059 \lg a_{\text{H}^+} = \text{const} + 0,059 \lg [\text{H}^+] \quad \text{или}$$

$$E = \text{const} - 0,059 \text{ pH}.$$

В величину **const** входят потенциалы внешнего и внутреннего электродов сравнения и так называемый потенциал асимметрии, возникающий в результате различных механических и химических воздействий на внешнюю и внутреннюю поверхность мембраны, величина его меняется в процессе эксплуатации электрода. Правильные результаты можно получить при регуляр-

ной градуировке стеклянного электрода по стандартным буферным растворам. Для точных измерений необходимо градуировать электрод по двум стандартным растворам.

Использование данного электрода ограничено границами измерения рН. В сильноокислой и в сильнощелочной среде погрешность измерений (ΔpH) резко возрастает. В сильнощелочных средах заниженные результаты объясняются участием в ионном обмене на границе мембраны ионов щелочи. Однозначных объяснений завышенным результатам измерения рН в сильноокислых средах до сих пор не найдено. Недостатками стеклянного электрода также являются высокое сопротивление и хрупкость.

Однако при аккуратной работе стеклянный электрод служит долго и надежно. Потенциал хорошо вымоченного электрода устанавливается быстро и хорошо воспроизводится. С помощью стеклянного электрода измерения можно проводить в присутствии газов, окислителей и восстановителей как в водной, так и в смешанных и неводных средах.

Изменяя состав стекла, можно получить мембраны, обладающие пониженной селективностью к ионам H^+ и высокой селективностью к другим ионам. В настоящее время созданы электроды для определения ионов натрия, калия и других ионов.

3.5. ЭЛЕКТРОДЫ СРАВНЕНИЯ В ПОТЕНЦИОМЕТРИИ

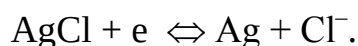
Измерение потенциала индикаторного электрода проводится относительно электрода сравнения. Классическим электродом сравнения является стандартный водородный электрод. Но сложность конструкции и высокая чувствительность к условиям работы не позволяют его использовать для серийных измерений. Электрод сравнения в потенциометрическом анализе должен быть прост в изготовлении и сохранять практически постоянный и воспроизводимый потенциал при проведении измерений как в стационарных,

так и мобильных условиях. Кроме того, он должен соответствовать следующим требованиям:

- а) потенциал электрода не должен зависеть от активности определяемого иона;
- б) потенциалоопределяющая электродная реакция должна быть обратимой;
- в) должен мало изменять свой равновесный потенциал при прохождении небольшого тока.

Этим условиям удовлетворяют *электроды второго рода*. Они состоят из металла, покрытого слоем малорастворимой соли этого же металла, погруженного в раствор соли с одноименным анионом. Постоянство потенциала такого электрода достигается поддержанием в контактирующем внутреннем растворе постоянной концентрации веществ, на которые реагирует электрод. Наибольшее распространение получили *хлорсеребряный и каломельный электроды*.

Хлорсеребряный электрод представляет серебряную проволоку, покрытую слоем хлорида серебра и помещенную в насыщенный раствор хлорида калия. На поверхности электрода протекает обратимая реакция:



Потенциал такого электрода, исходя из уравнения Нернста, рассчитывается по формуле:

$$E_{\text{Ag}^+/\text{AgCl}} = E^0_{\text{Ag}^+/\text{AgCl}} + 0,059 \lg[\alpha_{\text{Ag}^+}].$$

Поскольку известна величина произведения растворимости AgCl :

$$\text{ПР}_{\text{AgCl}} = \alpha_{\text{Ag}^+} \cdot \alpha_{\text{Cl}^-} = 1,75 \cdot 10^{-10},$$

откуда $\alpha_{\text{Ag}^+} = \text{ПР}_{\text{AgCl}} / \alpha_{\text{Cl}^-}$, то потенциал серебряного электрода будет зависеть от активности Cl^- - ионов:

$$\begin{aligned} E &= E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,059 \lg \alpha_{\text{Ag}^+} = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,059 \lg \text{ПР}_{\text{AgCl}} / \alpha_{\text{Cl}^-} = \\ &= E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,059 \lg \text{ПР}_{\text{AgCl}} - 0,059 \lg \alpha_{\text{Cl}^-} = E^0_{\text{AgCl}/\text{Ag}} - 0,059 \lg \alpha_{\text{Cl}^-}. \end{aligned}$$

Как видно по уравнению, потенциал электрода зависит от концентрации хлорид-ионов, которая в насыщенном растворе KCl является постоянной, что

обеспечивает постоянное значение электродного потенциала, которое относительно водородного электрода при 25 °С равно 0,197 В.

3.6. АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ ПОТЕНЦИОМЕТРИИ

Так как потенциометрический анализ должен проводиться в отсутствие внешнего тока, в практике измерений используются *компенсационный и некомпенсационный методы* измерения ЭДС электродной пары.

В *компенсационном методе* ЭДС исследуемого элемента точно компенсируется внешним источником напряжения, и через элемент ток практически не проходит. В такой системе отсутствуют процессы поляризации электрода, связанные с накоплением ионов одного знака у одного электрода и снижением - у другого, что могло бы вызывать возникновение концентрационной ЭДС с обратным знаком и привести к химическим или концентрационным изменениям в результате электролиза. Также для уменьшения поляризации электродов используются перемешивание раствора и применение деполяризаторов – веществ, вступающих в реакцию с химическими соединениями, вызывающими поляризацию электрода.

В экоаналитических лабораториях для измерения ЭДС гальванических элементов используют измерительные приборы, основанные на *некомпенсационном методе*. ЭДС гальванического элемента определяется непосредственно чувствительными измерительными приборами, последовательно с которыми включается большое и точно измеренное сопротивление (5000-20000 Ом) усилителя.

Большинство лабораторий комплектуются рН-метрами и микропроцессорными ионометрами с функцией потенциометрического титрования. Они могут быть использованы при автоматическом титровании как для измерения рН, так и измерения ЭДС окислительно-восстановительной реакции.

На рис. 3 изображена потенциометрическая ячейка, представляющая собой химический стакан с анализируемым раствором, в который погружены

два электрода (индикаторный и электрод сравнения), которые подключены к лабораторному иономеру И-160, позволяющему в зависимости от функции индикаторного электрода измерять рН, активность сульфид-, хлорид-, нитрат-, фторид- и других ионов.

При измерении рН и кислотно-основном потенциометрическом титровании электрохимическая ячейка обычно состоит из стеклянного индикаторного электрода и хлорсеребряного электрода сравнения.



Рис.3. Устройство для проведения потенциометрических измерений

3.7. МЕТОДЫ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Потенциометрические методы подразделяются на прямую потенциометрию, когда непосредственно измеряют активность того или иного иона в растворе, и косвенную, или потенциометрическое титрование, в котором потенциометрия служит для определения точки эквивалентности в процессе титрования.

Прямая потенциометрия (ионометрия) основана на непосредственном применении уравнения Нернста для определения активности или концентрации ионов по экспериментально измеренному потенциалу электродов.

При проведении измерений методом прямой потенциометрии предварительно, пользуясь растворами с известной концентрацией, градуируют электрод, т.е. опытным путем определяют зависимость его потенциала от концентрации потенциалопределяющего иона. Затем измеряют потенциал раствора с неизвестной концентрацией определяемого иона и по градуировочному графику находят его содержание.

Этот метод называют *ионометрией*. Он широко применяется для определения концентрации водородных ионов или pH растворов. Создание надежно работающих ионоселективных электродов значительно расширило практические возможности прямого метода.

Ионометрия может быть использована для определения хлоридов, нитритов, нитратов, фторидов, ионов жесткости, а также при контроле содержания токсичных ионов: S^{2-} , Cu^{2+} , CN^- . Причем благодаря высокой избирательности метода присутствие посторонних веществ в растворе не мешает определению анализируемого иона.

Это удобный, простой и экспрессный современный метод. Продолжительность анализа определяется только временем подготовки пробы, поскольку непосредственно на измерение тратится не более 1–2 мин.

Метод ионометрии обладает высокой чувствительностью за счет способности ионоселективных электродов измерять концентрации до 10^{-6} моль/дм³. При этом необходимый для определения объем раствора составляет всего 0,05–0,1 см³.

К недостаткам метода следует отнести возможность определения только свободных ионов раствора и необходимость постоянного контроля величины стандартного потенциала.

В табл. 1 представлены условия применения ионселективных электродов для определения различных ионов.

Таблица 1

Ионселективные электроды

Определяемый ион	Исполнение*	Диапазон измерений, моль/дм ³	Нижний предел обнаружения, мг/дм ³	Допустимый диапазон, pH	Температура применения, °С	Мешающие ионы
Аммоний NH ₄ ⁺	П	10 ⁻⁵ ÷1	0,20	1÷9	<50	Катионные ПАВ
Литий Li ⁺	П	10 ⁻⁶ ÷1		2÷12	<50	
Натрий Na ⁺	П	10 ⁻⁷ ÷1		8÷11	<80	K ⁺ , Li ⁺ , H ⁺ , NH ₄ ⁺
Калий K ⁺	П	10 ⁻⁶ ÷1	0,40	2÷12	<50	Катионные ПАВ
Серебро Ag ⁺	К, Х	10 ⁻⁷ ÷0,1	0,01	0÷9		
Таллий Tl ⁺	Х	10 ⁻⁶ ÷0,1	0,20	1÷11		
Магний Mg ²⁺	П	10 ⁻⁶ ÷1		4÷12	<50	
Кальций Ca ²⁺	П	10 ⁻⁶ ÷1	2,30	2÷12	<50	Катионные ПАВ
Барий Ba ²⁺	П	10 ⁻⁵ ÷1	1,40	2÷12	<50	
Медь Cu ²⁺	К, Х	10 ⁻⁵ ÷1	0,006	2÷8	<80	Ag ⁺
Кадмий Cd ²⁺	К, Х	10 ⁻⁷ ÷0,1	0,01	2÷8	<50	Ag ⁺
Свинец Pb ²⁺	К, Х	10 ⁻⁷ ÷0,1	0,02	2÷8	<50	Ag ⁺
Железо Fe ³⁺	Х	10 ⁻⁵ ÷0,01	0,06	0÷2		
Хром Cr ⁶⁺	Х	10 ⁻⁷ ÷10 ⁻⁴	0,006	0÷2		
Анионные ПАВ	П	10 ⁻⁵ ÷ насыщение	3,00	1÷10		
Фторид F ⁻	К	10 ⁻⁶ ÷0,1	0,06	2÷13	<80	ОН ⁻
Хлорид Cl ⁻	К	10 ⁻⁵ ÷0,1	0,35	1÷13	<80	J ⁻ , BF ₄ ⁻ , S ²⁻ , CN ⁻
Бромид Br ⁻	К	10 ⁻⁵ ÷0,1	0,40	1÷13	<80	J ⁻ , S ²⁻
Иодид I ⁻	К	10 ⁻⁶ ÷0,1	0,06	0÷13	<80	S ²⁻
Цианид CN ⁻	К	10 ⁻⁶ ÷0,01	0,03	4÷13	<80	J ⁻ , S ²⁻
Изоцианат CNS ⁻	К	10 ⁻⁵ ÷0,1	0,6	2÷10	<80	J ⁻ , CN ⁻
Фторборат BF ₄ ⁻	П	10 ⁻⁶ ÷1		2÷12	<50	
Сульфид S ²⁻	К, Х	10 ⁻⁶ ÷0,1	0,003	4÷13	<50	
Нитрат NO ₃ ⁻	П	10 ⁻⁵ ÷0,1	1,30	1÷10		
Хлорат ClO ₄ ⁻	П	10 ⁻⁶ ÷0,1	1,00	1÷10		
Карбонат CO ₃ ²⁻	П	10 ⁻⁵ ÷0,01	0,6	1÷10		

*П – пленочные электроды; К – кристаллические электроды; Х – халькогенид.

Потенциометрическое титрование основано на определении точки эквивалентности химической реакции между титрантом и определяемым веществом по изменению потенциала индикаторного электрода, величина которого зависит от концентрации определяемого иона. Для этого в ходе титрования измеряют и записывают ЭДС ячейки после добавления каждой порции титранта и строят кривую титрования.

На рис. 4 изображены три способа представления кривых титрования. График зависимости потенциала индикаторного электрода (E) от объема добавленного титранта (V) (рис.4а) - так называемая *интегральная кривая потенциометрического титрования* соответствует классической кривой, например, при титровании кислоты щелочью.

Вблизи точки эквивалентности наблюдается резкое изменение (скачок) потенциала индикаторного электрода, если хотя бы один из участников реакции титрования является участником электродного процесса. Точка перегиба на кривой отвечает точке эквивалентности. Ее находят графическим путем: нахождением середины отрезка между касательными двух ветвей кривой.

Для более точного нахождения точки эквивалентности часто строят *дифференциальную кривую потенциометрического титрования* в координатах $\Delta E / \Delta V$ от V (рис.4б). На точку эквивалентности указывает максимум полученной кривой, а отсчет по оси абсцисс, соответствующий этому максимуму, дает объем титранта, израсходованного на титрование до точки эквивалентности. На рис. 4в представлена кривая потенциометрического титрования в координатах: вторая производная потенциала по объему титранта $\Delta^2 E / \Delta^2 V$ – объем титранта, V . Для нахождения точки эквивалентности соединяют концы обеих ветвей кривой.

При построении кривых потенциометрического титрования на основе реакции нейтрализации обычно используют зависимость pH от V или $\Delta pH / \Delta V$ от V и $\Delta^2 pH / \Delta^2 V$ – от V .

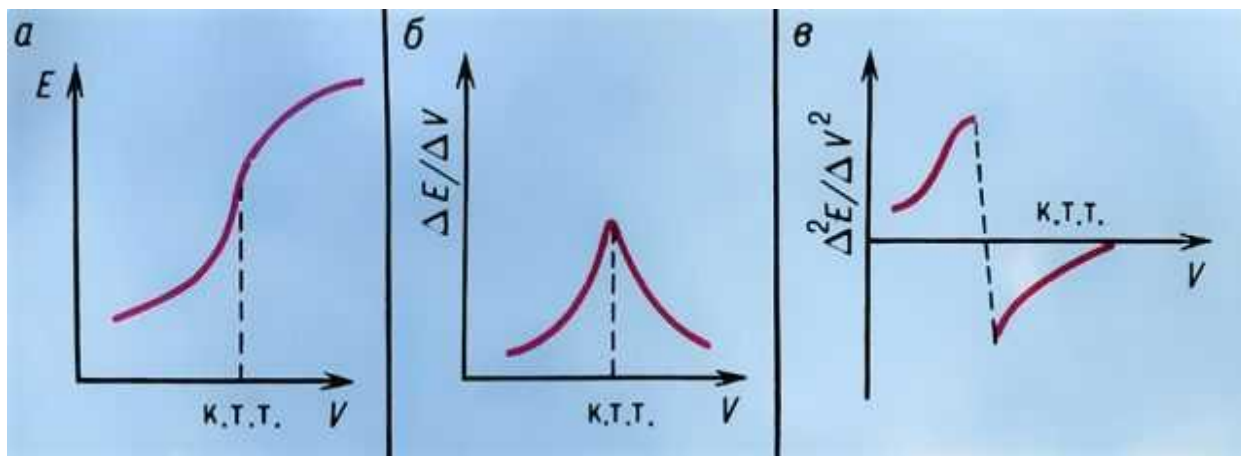


Рис.4. Кривые потенциметрического титрования: а - интегральная кривая; б- дифференциальная кривая; в- кривая титрования по второй производной

Выбор индикаторных электродов в процессе титрования зависит от природы определяемых ионов и типа химической реакции. В методе косвенной потенциометрии применяют реакции кислотно-основного и окислительно-восстановительного взаимодействия, комплексообразования и осаждения. В табл. 2 приведены некоторые варианты выбора электродов при потенциометрическом титровании. В качестве электродов сравнения, как правило, применяют электроды II рода.

Результаты определений методом потенциметрического титрования более точны, чем при использовании прямой потенциометрии, так как вблизи точки эквивалентности небольшому изменению концентрации соответствует большое изменение потенциала индикаторного электрода.

Потенциометрические методы могут успешно применяться в анализе мутных и окрашенных растворов, а также при работе с растворами на основе смешанных и неводных растворителей. Достоинством метода является возможность полной или частичной его автоматизации. К недостаткам потенциметрического титрования можно отнести не всегда быстрое установление потенциала после добавления титранта.

Варианты потенциометрического титрования

Тип реакции	Измеряемая величина	Электроды		Определяемые вещества
		индикаторный	сравнения	
Нейтрализация	pH	pH-стеклянный, хингидронный	электроды II рода (хлор-серебряный, каломельный)	кислоты, основания, соли
Окислительно-восстановительная	E	Инертные (платиновые)		окислители, восстановители
Комплексонометрия	pMe	Me-селективные		Me^{n+} ; $n > 1$
Осаждение	pAg, pCl, pI, pBr	ионоселективные; серебряный		ионы, образующие осадки

4. КУЛОНОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

4.1. ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ КУЛОНОМЕТРИИ. ЗАКОН ФАРАДЕЯ

В основе кулонометрического метода анализа лежит процесс электролиза. *Электролиз* - окислительно-восстановительная реакция, проходящая на электродах под действием электрического тока. Как правило, с помощью электролиза проводят реакции, которые, согласно законам термодинамики, самопроизвольно протекать не могут. Учитывая природу описанных явлений, электрохимическую ячейку в кулонометрии называют *электролитической*. Она включает как минимум два электрода: *рабочий электрод*, на котором происходит целевая электрохимическая реакция (электролиз), и *вспомогательный электрод*, который выполняет функцию противоелектрода и используется для получения замкнутой электрической цепи при пропускании тока от внешнего источника.

Чтобы обеспечить протекание электрохимической реакции, рабочий электрод электролитической ячейки должен быть *электронообменным*. К этой группе электродов относятся: металлические инертные, газовые и металлические активные электроды I рода. Среди них наиболее универсальными являются *металлические инертные (окислительно-восстановительные) электроды* (см. 3.3), металл которых непосредственно не участвует в электрохимической реакции, но служит переносчиком электронов. Это позволяет проводить кулонометрические измерения с использованием одного электрода для большого числа электроактивных веществ различной природы. На практике рабочие электроды изготавливаются из инертных материалов: платины, графита, стали, платины, ртути, никеля, титана и др. Конструкция и материал вспомогательного электрода обычно идентичны рабочему электроду.

При проведении анализа электроды ячейки помещают в раствор электролита, через который пропускают электрический ток. При этом катионы движутся к катоду (–), а анионы – к аноду (+). На катоде происходит полуреакция восстановления, а на аноде – полуреакция окисления ионов.

Количественные расчеты в кулонометрии базируются на *законах Фарадея*, которые устанавливают зависимость между массой вещества, выделившегося при электролизе, и количеством электричества, прошедшего через электролитическую ячейку.

Первый закон Фарадея: количество электропревращенного (восстановленного или окисленного в процессе электролиза) вещества прямо пропорционально количеству прошедшего электричества.

Второй закон Фарадея: массы различных веществ, выделенных или растворенных при прохождении одного и того же количества электричества, пропорциональны их электрохимическим эквивалентам. (Электрохимический эквивалент характеризует массу электропревращенного вещества при прохождении через раствор 1 Кл электричества).

Математическое выражение для объединенного закона Фарадея, которое дает возможность рассчитать массу электропревращенного вещества **m** (г), выражается следующим уравнением:

$$m = Q \cdot M / n \cdot F,$$

где **Q** – количество электричества, кулон;

M – молярная масса, г/моль;

n – число электронов, участвующих в полуреакции окисления и восстановления на электродах;

F – число Фарадея, 96500 Кл/моль_{экв};

M/ n · F - электрохимический эквивалент.

Количество электричества может быть рассчитано как произведение силы тока **I** (мА) на время электролиза **t** (с): **Q = I · t**.

Если измерено количество электричества **Q**, то, согласно закону Фарадея, можно рассчитать массу анализируемого вещества **m**. Однако гарантировать правильность полученного результата можно только при соблюдении ряда условий:

— затраченное количество электричества должно быть израсходовано только на электролиз определяемого веществ, т.е. *выход по току* должен быть равен 100 %. Для выполнения этого условия должна быть исключена любая возможность протекания побочных электрохимических реакций (электролиз растворителя и других компонентов раствора);

— необходимо с максимальной точностью определять количество электричества, затраченного на электролиз;

— следует обеспечить надежный способ фиксации момента завершения электрохимической или вызываемой ею химической реакции.

4.2. ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ КУЛОНОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Различают два основных вида кулонометрических определений: *прямую кулонометрию* и *кулонометрическое титрование*. В методах

прямой кулонометрии анализируемое вещество непосредственно подвергается электрохимическому превращению. Поэтому этот метод может быть использован только для анализа электроактивных веществ.

В кулонометрическом титровании определяемое вещество реагирует с титрантом, который получается в кулонометрической ячейке при электролизе специально подобранного раствора. В этом случае результат анализа не зависит от электрохимической активности анализируемого вещества.

Прямая кулонометрия обычно выполняется в *потенциостатическом* режиме (при постоянном потенциале), кулонометрическое титрование – в *гальваностатическом* (при постоянной силе тока).

4.2.1. Прямая кулонометрия

Метод прямой кулонометрии состоит в проведении электролиза раствора, содержащего *определяемое электроактивное вещество* при постоянном заранее выбранном потенциале рабочего электрода.

Потенциал рабочего электрода устанавливают по результатам анализа соответствующих поляризационных кривых, отражающих зависимость силы тока (I) от напряжения (E) в области, где достигается предельный ток. Он называется *потенциалом выделения вещества* в процессе электролиза. В ходе анализа величина потенциала строго контролируется и поддерживается на постоянном уровне. Для этого в электролитическую ячейку дополнительно вводится электрод сравнения (хлорсеребряный или каломельный), относительно которого в потенциометрической цепи измеряется и контролируется величина потенциала рабочего электрода.

Такой режим работы гарантирует полное электропревращение определяемого вещества и исключает возникновение побочных реакций, что обеспечивает основное условие кулонометрического анализа — 100% -й выход по току.

Определение количества электричества в потенциостатической кулонометрии осложняется изменением силы тока с понижением концентрации электроактивного вещества в процессе электролиза.

Эта зависимость подчиняется экспоненциальному закону:

$$I_t = I_0 e^{-k t},$$

где I_0 – сила тока в начале электролиза, А;

I_t – сила тока в момент времени t , А;

t – время электролиза, с;

k – константа, включающая коэффициент диффузии, площадь электрода, скорость перемешивания и др.

Графическая зависимость падения силы тока со временем представлена на рис.5.

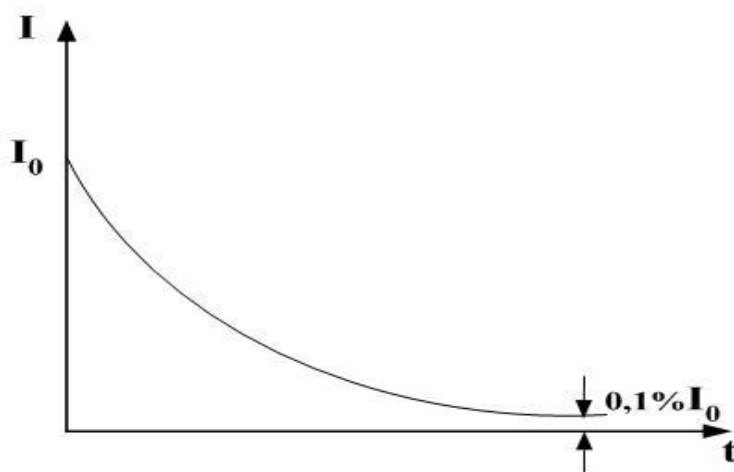


Рис.5. Зависимость силы тока (I) от времени (t) электролиза в методе прямой кулонометрии

Конец электрохимической реакции обычно фиксируется по прекращению изменения силы тока в течение некоторого времени (когда ток достигает 0,1 % своего начального значения).

В практике выполнения анализа в потенциостатическом режиме количество электричества, израсходованное на протекание электрохимической

реакции, определяется либо расчетным путем из зависимости силы тока от времени: $Q = \int I(t) \cdot dt$ в промежутке времени от 0 до t , (Q можно определить графически по площади под кривой $I = f(t)$ на рис.5), либо измеряется экспериментально с помощью интеграторов тока или кулонометров. Кроме того, можно построить полулогарифмическую зависимость силы тока от времени $\lg I = f(t)$, которая представляет прямую линию с углом наклона к оси абсцисс α . Затем рассчитать количество электричества по формуле:

$$Q = I_0 / (2,3 \operatorname{tg} \alpha) .$$

Чтобы измерить количество электричества опытным путем, в электрическую цепь последовательно с электрохимической ячейкой включают *химический кулонометр*, в котором протекает хорошо известная электрохимическая реакция. При этом за определенный промежуток времени на электрохимическое превращение вещества в анализируемом растворе и в кулонометре затрачивается одно и то же количество электричества. Поэтому измерение количества электричества сводится к определению количества вещества, участвующего в электрохимической реакции в кулонометре. В электрогравиметрических кулонометрах (серебряный, медный) определяется масса металла, осаждающегося на катоде.

В газовых кулонометрах измеряется объем газа, выделившегося в результате электрохимического процесса.

Следует особо подчеркнуть, что потенциостатическая кулонометрия - *единственный безэталонный прямой метод* анализа в электрохимии. В отличие от других методов, он не требует приготовления стандартных (эталонных) растворов, что значительно упрощает анализ и сокращает время его проведения.

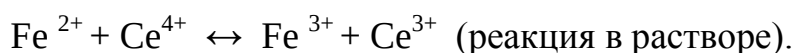
Метод прямой кулонометрии используют при выделении металлов: Bi, Co, Cu, Ni, Pb на Hg - или Pt - электродах; при определении металлов по изменению степени окисления: $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$; при окислении Cl^- , Br^- , I^- и CNS^- и т.д.

4.2.2. Кулонометрическое титрование

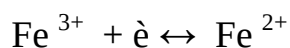
Наиболее распространенный метод кулонометрического анализа – кулонометрическое титрование в гальваностатическом режиме. Он отличается простотой аппаратного оформления, высокой точностью и надежностью.

Кулонометрическое титрование в значительной степени сохраняет аналогию с другими титриметрическими методами. Основное различие состоит в том, что в обычных титриметрических методах титрант заранее готовится по точной навеске или стандартизируется по специальным установочным веществам. В методе кулонометрического титрования титрант генерируется электрохимическим методом. Это значительно сокращает время анализа и позволяет использовать в качестве титранта малоустойчивые, летучие растворы, например, Cl_2 ; Br_2 ; SnCl_2 и др. Такой титрант называется *электрогенерированным кулонометрическим титрантом*, а электрод, на котором его получают, *генераторным*.

Например, в основе кулонометрического титрования церия (IV) раствором железа (II) лежит такая же химическая реакция, как и в классическом методе объемного титрования:



Однако раствор соли двухвалентного железа не готовят и не прибавляют из бюретки к анализируемому раствору, а генерируют из ионов трехвалентного железа в процессе электролиза:



(генерируется титрант - железо двухвалентное).

Титрант в косвенной кулонометрии может быть электрогенерирован из материала электрода (серебро, медь, хром), из растворителя (H^+ и OH^- - при электролизе воды) или из *дополнительно вводимого вспомогательного вещества*.

Выполнение требований к анализу, изложенных в разделе 1.2, в кулонометрическом титровании осуществляется следующим образом:

— 100%-й выход по току обеспечивает многократный избыток вспомогательного вещества, из которого электрогенерируется титрант. Это нивелирует уменьшение его концентрации в процессе электролиза, что позволяет сохранить постоянное значение потенциала рабочего электрода и соответственно исключить протекание побочных реакций. Важно, что в этих условиях реакция между определяемым веществом и электрогенерированным титрантом протекает стехиометрично и быстро. При получении титранта из материала электрода или воды избыток создается естественно условиями эксперимента, в то время как при введении вспомогательного реагента соблюдение этого условия должно контролироваться особо. Например, ранее описанная методика кулонометрического титрования Ce^{4+} предусматривает введение большого избытка ионов Fe^{3+} , что позволяет избежать выделения на рабочем электроде газообразного водорода в результате электрохимического разложения воды.

Количество электричества при кулонометрическом титровании, когда сила тока поддерживается постоянной, легко рассчитывается по результатам измерения времени, затраченного на электролиз:

$$Q = I \cdot t.$$

Поскольку время и ток можно измерять с очень высокой точностью, главным фактором, который определяет точность всего метода, становится *фиксация точки эквивалентности*.

Точка эквивалентности (т. е. появление малейшего избытка реагента) может быть зафиксирована различными методами:

- а) с помощью химических индикаторов (крахмал в случае с йодом);
- б) электрохимическими методами (амперометрия или потенциометрия);
- в) спектрофотометрическими методами.

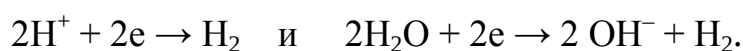
Следует подчеркнуть, что в кулонометрическом титровании в отличие от классического титриметрического анализа при индикация точки эквивалентности измеряется не эквивалентный объем титранта, а *время, затра-*

ченное на электрогенерацию титранта к моменту достижения точки эквивалентности в реакции взаимодействия определяемого вещества с электрохимически получаемым титрантом. На основании полученного результата по закону Фарадея рассчитывается масса титранта, по величине которой находится количество анализируемого вещества.

В кулонометрическом титровании используют химические реакции различного типа: кислотно-основного взаимодействия, окисления-восстановления, комплексообразования, осаждения. Можно определять неорганические и органические вещества.

Примером использования окислительно-восстановительных реакций в кулонометрическом титровании может быть определение восстановителей, например, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, когда в раствор в качестве вспомогательного вещества добавляют избыток KI и при постоянном токе проводят его электролиз. При этом на аноде выделяется I_2 , который взаимодействует с определяемым восстановителем. Точку эквивалентности определяют, используя в качестве индикатора крахмал, который образует с малейшим избытком йода комплекс с характерной окраской ярко-синего цвета.

При кулонометрическом титровании с использованием реакции нейтрализации титрант обычно генерируется из воды (растворителя). Например, кулонометрическое определение кислот основано на генерировании OH^- - ионов за счет электролиза воды на катоде:



Образовавшиеся гидроксидные ионы выполняют роль титранта, вступая во взаимодействие с протонами кислоты. Для индикации точки эквивалентности в этом случае применяется потенциометрическая система, которая состоит из стеклянного (индикаторного) и хлорсеребряного электрода сравнения, соединенных с рН-метром. Такая система позволяет следить за изменением рН титруемой системы и по скачку титрования дает возможность определять точку эквивалентности.

В общем случае установка для кулонометрического титрования при постоянной силе тока содержит следующие узлы:

- 1) источник постоянного тока;
- 2) устройство для определения количества электричества;
- 3) электролитическую ячейку с генераторным электродом;
- 4) индикаторную систему для определения конца титрования;
- 5) хронометр для определения продолжительности электролиза.

Кулонометрическое титрование имеет значительные *преимущества* не только перед прямой кулонометрией (быстрота выполнения, нетрудоемкость анализа, отсутствие дорогостоящей аппаратуры, возможность анализа неэлектроактивных веществ), но и перед объемным титрованием, так как в амперостатическом титровании не надо заранее готовить рабочие растворы и устанавливать их точную концентрацию.

При кулонометрическом титровании в качестве электрогенерированных титрантов можно применять вещества, малоустойчивые в обычных условиях и поэтому непригодные для приготовления рабочих растворов, например, Cu_2SO_4 , SnCl_2 , Cl_2 , Br_2 и др.

Это единственный из косвенных методов анализа (методов титрования), который не требует приготовления стандартных растворов.

Кулонометрический метод можно автоматизировать и управлять им дистанционно, что имеет большое значение для определения радиоактивных элементов.

Кулонометрия при постоянной силе тока пригодна для определения малых количеств препарата (до 10^{-6} моль/дм³) с небольшой погрешностью. Регулируя силу тока, можно легко и с высокой точностью вводить в раствор небольшие порции реагента, тогда как в классическом титриметрическом анализе дозировка малых объемов даже сильно разбавленных растворов приводит к значительным ошибкам.

Так как современные приборы позволяют определить силу тока и время с погрешностью не более 0,01 %, точность кулонометрического титро-

вания лимитируется только величиной индикаторной погрешности и составляет, как правило, от 0,05 до 0,1 %;

Метод характеризуется высокой селективностью, позволяя определять вещества в растворе без предварительного химического разделения.

По совокупности характеристик амперостатическая кулонометрия является точным, чувствительным, простым и надежным методом.

5. КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

5.1 . ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ КОНДУКТОМЕТРИИ

Кондуктометрический метод анализа основан на использовании зависимости *электропроводности (электрической проводимости) растворов от их концентрации.*

Электрической проводимостью (электропроводностью) называют способность вещества проводить электрический ток под действием внешнего электрического поля.

В аналитической практике метод кондуктометрии чаще всего используется для анализа растворов электролитов, которые относятся к проводникам второго рода и обладают ионной проводимостью. В таких растворах основными носителями электрического заряда являются ионы. При этом влияние на электропроводность раствора оказывают следующие процессы:

- диссоциация молекул на ионы;
- миграции ионов под действием внешнего источника напряжения.

Электрическая проводимость раствора (**W**) обратно пропорциональна его сопротивлению (**R**):

$$W=1/R,$$

где **W** – электропроводность раствора;

R – сопротивление раствора.

Единицей электрической проводимости является проводимость проводника сопротивлением 1 Ом. В системе СИ эта единица получила название *сименс* (См).

Для измерения электропроводности в кондуктометрии используется электрохимическая ячейка, которая представляет собой стеклянный сосуд с двумя впаянными в него *идентичными инертными электродами*, между которыми находится анализируемый раствор. Через раствор пропускают *переменный ток*, чтобы избежать поляризации электродов и предотвратить возможность электролиза в околоэлектродном пространстве. Электроды кондуктометрической ячейки обычно изготавливаются из платины, покрытой губчатой платиной. Они должны быть жёстко закреплены на определенном расстоянии l друг от друга ($l = \text{const}$), расположены строго параллельно и иметь одинаковую площадь поверхности S ($S = \text{const}$). Геометрическая форма ячейки влияет на измеряемую величину, так как растворы являются трёхмерными проводниками. Важной характеристикой кондуктометрической ячейки является константа ячейки (сосуда) θ :

$$\theta = l / S,$$

где l – расстояние между электродами;

S – площадь поверхности электродов.

Электрическая проводимость раствора выражается в единицах удельной, или эквивалентной проводимости.

Удельная электрическая проводимость (χ) измеряется в См/м или мСм/см и представляет собой электрическую проводимость столба жидкости высотой 1 см и поперечным сечением 1 см². Величина удельной электропроводности может быть измерена кондуктометрами или рассчитана по результатам измерения сопротивления раствора, полученных с помощью моста сопротивлений переменного тока. Эта величина является основной в кондуктометрическом анализе и непосредственно используется в различных методах для определения концентрации анализируемого раствора.

Однако следует подчеркнуть, что *удельная электропроводность* - аддитивная величина, которая определяется количеством всех ионов в растворе. Поэтому она не дает информации о качественном составе раствора и не позволяет определить содержание каждого компонента раствора в смеси.

Эквивалентной электрической проводимостью (λ) называют проводимость раствора, содержащего 1 моль эквивалента вещества, находящегося между двумя параллельными электродами, расстояние между которыми 1 см. Единицей измерения λ является $\text{См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}_\text{э}$.

Удельная и эквивалентная проводимость связаны соотношением:

$$\lambda = 1000 \cdot \chi / c,$$

где c – молярная концентрация эквивалента, $\text{моль}_\text{э}/\text{дм}^3$.

Эквивалентная электропроводность при бесконечно большом разбавлении, т.е. когда концентрация становится бесконечно малой, стремится к некоторому максимальному постоянному значению, зависящему только от температуры и природы электролита. Оно называется предельной электропроводностью, обозначается λ_0 или λ_∞ и может быть представлено суммой предельных электрических проводимостей, или предельных подвижностей ионов, входящих в состав электролита:

$$\lambda_0 = \lambda_{0(+)} + \lambda_{0(-)}.$$

Это выражение называют *законом независимого движения ионов*. С помощью этого закона можно легко предсказать электропроводность любого раствора с известной молярной концентрацией эквивалента c , используя для расчета значения подвижностей различных ионов, которые приводятся в справочных изданиях:

$$\chi = (\lambda_{0(+)} + \lambda_{0(-)}) \cdot c.$$

Электропроводность раствора зависит от целого ряда факторов: от природы электролита (подвижности и заряда ионов) и его концентрации, от температуры и природы растворителя. Анализ влияния этих факторов на удельную электропроводность χ позволяет выявить ряд закономерностей.

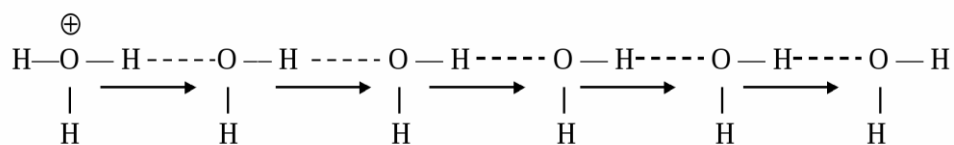
1. Влияние природы электролита:

- степень диссоциации (α): чем больше α , тем больше χ , т.е. сильные электролиты лучше проводят электрический ток, чем слабые;
- подвижности ионов электролита (λ_{0+} и λ_{0-}): чем больше λ_{0+} , тем больше χ .

Подвижности большинства ионов при комнатной температуре близки между собой и находятся в пределах $30 - 70 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$. *Исключение составляют ионы H^+ , OH^- , подвижности которых аномально высоки и равны, соответственно, 350 и 199 $\text{См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$.*

Это явление объясняется особым эстафетным механизмом передачи заряда с участием молекул воды, когда положительно заряженный ион гидроксония H_3O^+ отдает протон H^+ соседним молекулам воды и т.д. При наложении электрического поля переход протона от H_3O^+ к H_2O будет проходить преимущественно в направлении поля. При этом наряду с обычной миграцией ионов H_3O^+ заряд будет переноситься по эстафетному механизму, что приводит к более высокой подвижности H^+ по сравнению с подвижностью других ионов. Аналогичным образом объясняется высокая подвижность OH^- ионов.

Схему эстафетного переноса зарядов можно представить следующим образом:



2. Природа растворителя:

- диэлектрическая проницаемость (ϵ): чем больше ϵ , тем больше χ (так как увеличивается степень диссоциации электролита за счет усиления электростатического взаимодействия между ионами растворителя и растворенного вещества);

- вязкость (η): чем больше η , тем меньше χ (так как уменьшаются подвижности ионов λ).

3. Температура (t):

- чем больше t , тем больше χ (так как увеличиваются скорость теплового движения и степень диссоциации α , а также уменьшается η). Поэтому кондуктометрические измерения проводятся при постоянной температуре.

4. Концентрация электролита (C):

- в разбавленных растворах зависимость $\chi = f(C)$ – линейная (обычно до концентраций, не превышающих 100 мг/дм^3), пока малы силы электростатического межионного взаимодействия; в концентрированных растворах наблюдаются отклонения от линейности.

Отклонение от линейности в области больших концентраций может быть обусловлено следующими причинами:

— уменьшение скорости движения ионов из-за усиления межионных взаимодействий;

— для сильных электролитов – усиление тормозящих эффектов (электрофоретического и релаксационного);

— для слабых электролитов – уменьшение α ;

— увеличение η ;

— ассоциация ионов в ионные пары, которые не проводят ток.

На рис. 6 эта зависимость показана для сильных электролитов. Для слабых электролитов наблюдается такая же закономерность, но с менее резким максимумом.

Так как аналитические измерения эффективны только в области прямолинейной зависимости $\chi = f(C)$, то определение концентрации по удельной электропроводности обычно проводят в разбавленных или умеренно концентрированных растворах.

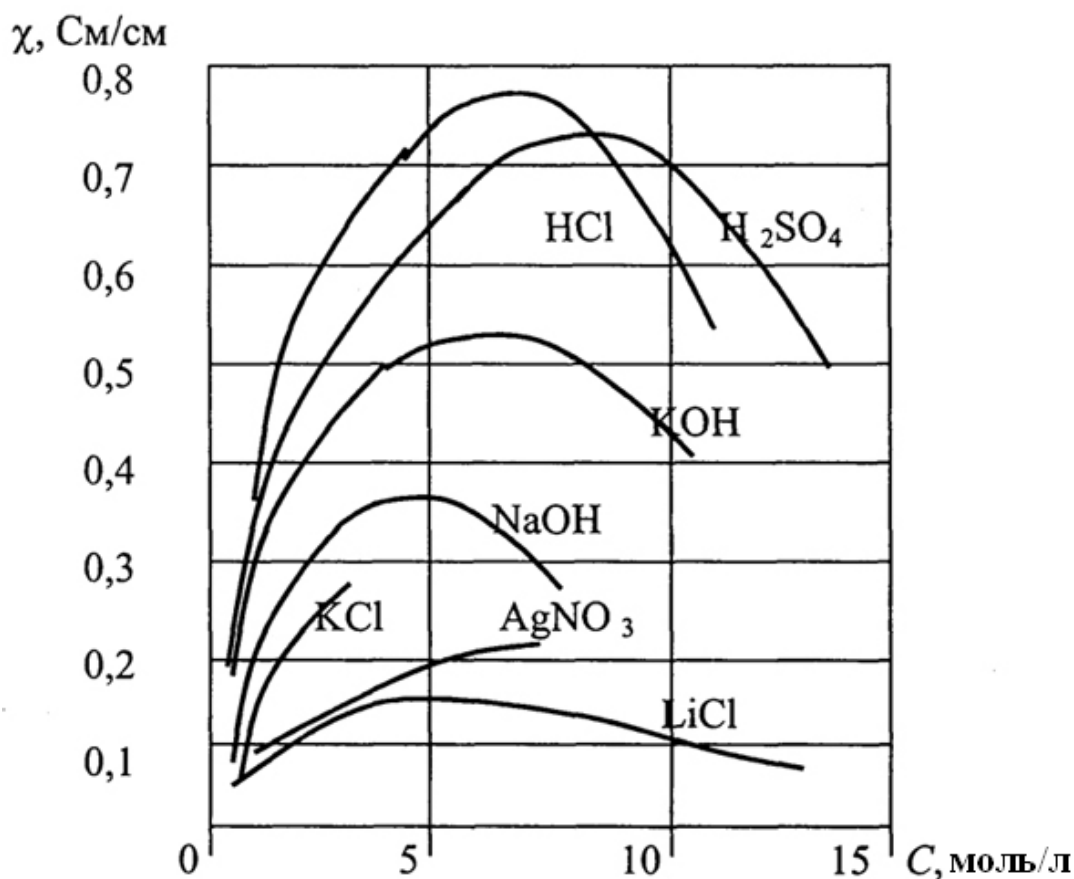


Рис. 6. Зависимость удельной электропроводности от концентрации электролита

Величина λ_0 является наиболее полной характеристикой электролита, так как в условиях предельного разбавления молекулы полностью диссоциированы, и на электропроводность не оказывают влияние межмолекулярное взаимодействие (в растворах сильных электролитов) и степень диссоциации (для слабых электролитов). Поэтому λ_0 имеет максимальное значение. Сопоставляя значение λ_0 слабого электролита (слабой кислоты или слабого основания) с реальным значением λ , можно рассчитать его степень диссоциации ($\alpha = \lambda / \lambda_0$) и константу диссоциации (K_d). По величине предельной эквивалентной электропроводности могут быть также рассчитаны важные физико-химические характеристики: произведение растворимости и растворимость малорастворимых соединений, состав комплексных соединений.

5.2. ПРИНЦИП ИЗМЕРЕНИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ

При измерении электропроводности прохождение тока вызывает химические реакции (электролиз), которые могут производить изменение состава раствора у электрода и вызывать поляризацию электродов. Это может являться источником погрешностей при измерениях. Во избежание этого электропроводность измеряют при переменном токе. Незначительная поляризация постоянно уничтожается при перемене направления тока. Обычно для питания схемы применяют источники тока с частотой 50–1000 Гц.

Поляризацию уничтожает также платинирование электродов, т.е. покрытие их тонкоизмельченной платиной (платиновой чернью), увеличивающей поверхность электродов.

Обычной аппаратурой для измерения сопротивления, а, следовательно, и электропроводности с переменным током является мостовая схема Уитстона на приборе Кольрауша (мостик Уитстона), приведенная на рис. 7.

Мостик Уитстона состоит из четырех сопротивлений: измеряемого сопротивления ячейки R_x , магазина сопротивлений R_3 и двух сопротивлений реохорда R_1 и R_2 .

Ток от источника поступает в точку А, где разветвляется к точкам В и D, через точку С возвращается к источнику. Амперметр показывает ток между точками В и D – ток разбаланса моста.

С помощью реохордного моста подбирают такое соотношение между переменными сопротивлениями R_1 и R_2 , чтобы ток между точками В и D отсутствовал. Тогда выполняется соотношение: $R_x/R_3 = R_1/R_2$, из которого сопротивление ячейки R_x рассчитывается по известным величинам сопротивлений R_3, R_1, R_2 по формуле

$$R_x = R_3 \cdot (R_1/R_2).$$

Зная сопротивление ячейки можно легко рассчитать электропроводность раствора (удельную и эквивалентную).

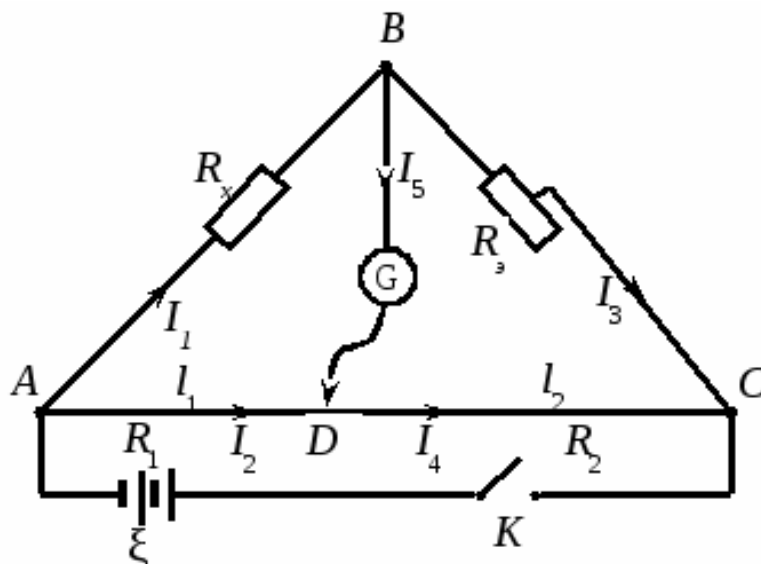


Рис.7. Схема мостика Уитстона для измерения сопротивления

5.3. ПРЯМАЯ КОНДУКТОМЕТРИЯ

Различают прямую кондуктометрию и кондуктометрическое (высокочастотное) титрование.

Прямой кондуктометрический метод основан на зависимости электропроводности от концентрации. При этом используют два приёма нахождения неизвестной концентрации:

Метод градуировочного графика. Строят графики зависимости $\chi = f(c)$, используя стандартные растворы. Он линеен в небольшом диапазоне концентраций. Затем по величине измеренной электропроводности находят искомую концентрацию раствора.

Расчётный метод. Метод используют для очень разбавленных растворов. В этом случае при $c \rightarrow 0$

$$c = 1000 \cdot \chi / (\lambda_+^0 + \lambda_-^0).$$

Таким образом, неизвестную концентрацию можно рассчитать по измеренной величине χ и табличным значениям предельных подвижностей ионов.

Прямая кондуктометрия используется в качестве метода аналитического контроля растворов электролитов. Поскольку в величину электропроводности вносят вклад все ионы, присутствующие в растворе, то *применение метода ограничено из-за малой селективности*.

Чаще всего его привлекают для решения следующих задач: определения общего содержания электролитов в растворе (например, определения солей в минеральной, морской, речной воде); контроля качества дистиллированной воды (наиболее эффективный метод); контроля качества жидких пищевых продуктов (молока, напитков, вин); контроля качества технической воды, используемой в ряде производств – фармацевтические производства, теплотехнические производства (питание котлов), в технологии водоочистки, при оценке загрязнённости сточных вод; определении жёсткости воды; определении влаги в техническом сырье и т.д.

Преимуществами метода являются простота, высокая чувствительность (до 10^{-4} моль/л) и достаточная точность (2 %), а основным недостатком – малая селективность.

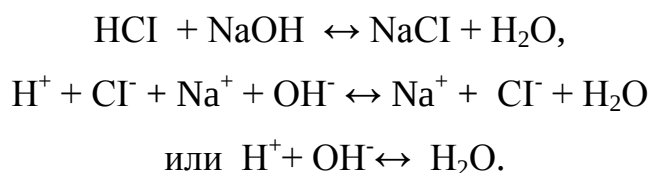
5.4. КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОЕ И ВЫСОКОЧАСТОТНОЕ ТИТРОВАНИЕ

Различия в подвижностях ионов позволяет проводить их кондуктометрическое определение титрованием. Сущность метода кондуктометрического титрования заключается в том, что в ходе титрования проводят измерение электрической проводимости раствора и строят кривую титрования. Кривая титрования имеет линейный характер с изломом в точке эквивалентности. По кривой определяют эквивалентный объем титранта и проводят расчёт результатов анализа по закону эквивалентности.

При проведении кондуктометрического титрования для повышения точности анализа необходимо выбирать реакцию и титрант таким образом, чтобы подвижности ионов, вступающих в реакцию и образующихся в ходе реакции, существенно отличались между собой. Обычно для титрова-

ния используют реакции осаждения, комплексообразования и кислотно-основные реакции в водных и неводных растворах. Окислительно-восстановительные реакции применяются реже, поскольку многие ОВР протекают медленно, а ускорить их путём нагревания не представляется возможным, поскольку температура влияет на величину электропроводности. Кроме того, подвижности ионов, образованных одним элементом, но в разных степенях окисления, мало отличаются между собой.

На рис.8 представлена кривая кондуктометрического титрования сильной кислоты (HCl) щелочью (NaOH). В основе процесса титрования лежит реакция нейтрализации:



Точка эквивалентности на графике находится пересечением двух прямых. До точки эквивалентности электропроводность раствора линейно падает, так как аномально подвижный протон кислоты H^+ связывается в слабодиссоциирующую молекулу воды, а вместо него в растворе появляется менее подвижный ион Na^+ . В точке эквивалентности в растворе присутствуют только ионы Na^+ и Cl^- , обладающие меньшей подвижностью, чем ионы H^+ и OH^- . Поэтому электропроводность раствора в этой точке минимальна. Следующая порция титранта вызывает линейный рост электропроводности, так как в растворе появляется избыток более подвижных ионов OH^- , которые уже не могут взаимодействовать с ионами H^+ , поскольку кислота полностью нейтрализована.

Измерительная ячейка в кондуктометрическом титровании состоит из двух электродов, закрепленных на фиксированном расстоянии, которые погружены в анализируемый раствор, помещенный в сосуд произвольной формы. Для уменьшения поляризации используются электроды с сильной развитой поверхностью из химически стойких материалов. Это обычно платина, покрытая платиновой чернью, или графит.

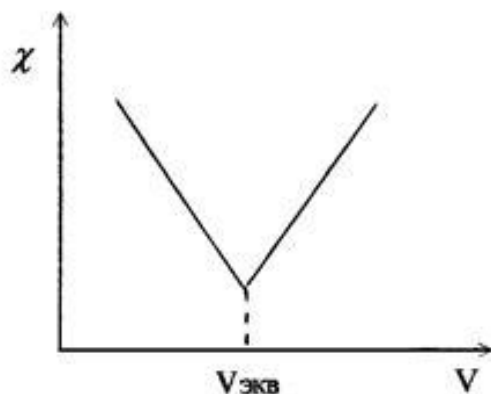


Рис.8. Кривая кондуктометрического титрования сильной кислоты

Разновидностью метода кондуктометрического титрования является *высокочастотное титрование*, которое получило широкое применение в практике аналитических измерений. Это бесконтактный метод анализа, что исключает электродную поляризацию. Исследуемый электролит не имеет прямого контакта с электродами электрической ячейки, что является одним из существенных достоинств метода, *позволяющего анализировать агрессивные растворы*.

Ячейка с анализируемым раствором помещается или между пластинками конденсатора, или внутри индукционной катушки. Соответственно этому, в первом случае ячейку называют конденсаторной, или емкостной, или С-ячейкой, а во втором - индуктивной или L-ячейкой (рис. 9).

В конденсаторных С-ячейках при титровании раствора вследствие изменения диэлектрической проницаемости происходит сдвиг рабочей частоты генератора, что устанавливается с помощью измерительного конденсатора.

Изменение состава раствора при титровании в L - ячейках вызывает изменение индуктивности, что легко фиксируется микроамперметром через несложную схему.

При построении кривой титрования показания прибора откладывают как функцию объема добавленного титранта. Форма кривой высокочастотного титрования зависит от частоты тока.

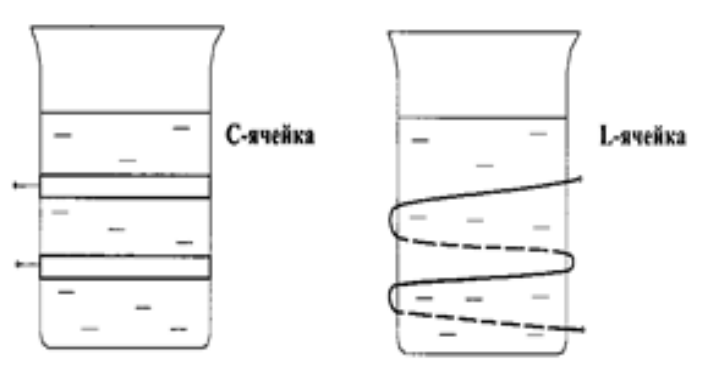


Рис.9. Ячейки для высокочастотного кондуктометрического титрования: С - ячейка; L – ячейка

Промышленностью выпускаются стандартные высокочастотные титраторы.

При проведении анализа при высоких частотах (мегагерцы и десятки мегагерц) в растворе начинают проявляться эффекты молекулярной (деформационной) и ориентационной поляризации. Под действием электрического поля электроны любой молекулы будут оттягиваться в сторону положительного электрода, а ядра - в сторону отрицательного. Это явление получило название молекулярной или деформационной поляризации. Полярные молекулы в электрическом поле обладают ориентационной поляризацией, стремящейся ориентировать дипольные молекулы вдоль поля. Поляризация обоих типов вызывает кратковременный электрический ток (ток смещения). Кроме того, поляризация молекул приводит к существенному изменению диэлектрической и магнитной проницаемости раствора. Поэтому при измерении электропроводности раствора в поле высокой частоты учитывается не только активная составляющая электропроводности $\lambda_{\text{акт}}$, которая обусловлена непосредственным движением ионов, но и реактивная $\lambda_{\text{реак}}$, учитывающая изменение диэлектрической или магнитной проницаемости раствора за счет описанных процессов молекулярной (деформационной) и ориентационной поляризации. Особенно возрастает вклад реактивной составляющей в

электропроводность при работе с органическими соединениями. Поэтому этот метод может быть успешно использован не только для определения концентрации электролитов, но и неэлектролитов, при работе с водными и органическими растворителями.

Исходя из изложенного, следует отметить следующие *достоинства* этого метода:

- метод применяется для анализа концентрированных растворов и для измерений в агрессивных и летучих средах;
- метод эффективен при работе с окрашенными и темными растворами, при образовании осадков, титровании взвесей и эмульсий;
- он дает возможность проводить исследования процессов, происходящих в системе, находящейся в запаянной ампуле при высокой или низкой температуре, при исследовании фазовых переходов;
- метод может быть использован для анализа неэлектролитов и растворов на основе органических растворителей;
- так как при измерении исключается возможность механического загрязнения электродов, это дает возможность использовать проточную ячейку для контроля производственных процессов.

Недостаток неконтактных методов заключается в том, что они не дают возможности производить непосредственный отсчет величин измеренной электропроводности, поэтому часто применяются только для определения относительных изменений электропроводности, в основном, в варианте титрования.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. На чем основаны потенциометрические методы анализа?
2. Какое уравнение описывает взаимосвязь между потенциалом и концентрацией компонента в растворе?
3. В чем сущность метода прямой потенциометрии?

4. На чем основан метод потенциометрического титрования?
5. Как классифицируются электроды по их назначению?
6. Какова классификация индикаторных электродов по механизму возникновения электродного потенциала?
7. В чем состоит принцип выбора индикаторного электрода?
8. Каково устройство и принцип действия стеклянного электрода?
9. Каково устройство и принцип действия хлорсеребряного электрода?
10. Каковы типы кривых титрования в потенциометрии?
11. Как находят точку эквивалентности по кривым титрования?
12. Как выполняют расчет по результатам титрования?
13. Что отличает металлические индикаторные электроды от мембранных?
14. В каких случаях применимы инертные металлические электроды?
15. Каким требованиям должны удовлетворять мембраны, применяемые для изготовления ионоселективных электродов?
16. Какие электроды могут служить индикаторными в кислотно-основном потенциометрическом титровании?
17. Описать процесс электрохимического превращения вещества на электроде с использованием закона Фарадея.
18. Дать определение термина «потенциал выделения».
19. Представить график изменения тока от времени электролиза в методе прямой кулонометрии.
20. Привести примеры электродных реакций в методе прямой кулонометрии.
21. Представить схему установки для проведения электролиза и определения количества вещества.
22. Привести пример использования процесса электролиза для очистки металлов.
23. Представить суть метода кулонометрического титрования.

24. Описать способ определения содержания кислоты методом кулонометрического титрования.
25. Написать реакции, описывающие электрохимическое получение реагента и его взаимодействие с определяемым веществом при определении кислоты.
26. Описать способ определения содержания тиосульфата натрия методом кулонометрического титрования.
27. Написать реакции, описывающие электрохимическое получение реагента и его взаимодействие с определяемым веществом при определении тиосульфата натрия.
28. Объяснить сущность процесса электропроводимости растворов электролитов.
29. Привести размерность электропроводности в системе СИ.
30. Объяснить причину аномально высокой величины подвижности протона и гидроксил-иона в электрическом поле.
31. Объяснить зависимость электропроводности растворов от температуры.
32. Показать влияние концентрации растворов сильных электролитов на электропроводность.
33. Показать влияние концентрации растворов слабых электролитов на электропроводность.
34. Обосновать применение в кондуктометрии переменного внешнего поля.
35. Дать определение метода прямой кондуктометрии и описать способ определения концентрации по величине электропроводности растворов.
36. Указать причину ограниченного применения метода прямой кондуктометрии при анализе многокомпонентных систем.
37. Описать метод кондуктометрического титрования и принцип нахождения точки эквивалентности.

38. Представить вид кондуктометрических кривых при титровании сильной кислоты сильным основанием.
39. Привести принципиальную схему установки для определения электропроводности растворов.
40. Показать связь величины электропроводности раствора электролита и его сопротивления.
41. Объяснить сущность процесса высокочастотного титрования.
42. Перечислить преимущества ВЧТ перед другими методами титрования.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Задача 1. Анализируемый раствор CH_3COOH разбавили в мерной колбе до $250,0 \text{ см}^3$ и аликвоту $10,0 \text{ см}^3$ оттитровали потенциометрически $0,0987 \text{ М}$ раствором NaOH .

Определить содержание (г) CH_3COOH в анализируемом растворе по следующим данным:

$V(\text{NaOH}), \text{ см}^3$	10,00	13,00	14,00	14,50	14,90	15,00	15,10	15,50	16,00
pH.....	4,97	5,45	5,80	6,11	6,81	8,54	10,26	10,98	11,25

Решение. Рассчитываем ΔV , ΔpH , $\Delta \text{pH} / \Delta V$:

ΔV	3,00	1,00	0,50	0,40	0,10	0,10	0,40	0,50
ΔpH	0,48	0,35	0,31	0,70	1,73	1,72	0,72	0,27
$\Delta \text{pH} / \Delta V$	0,16	0,35	0,62	1,75	17,3	17,2	1,80	0,54

Строим кривые потенциометрического титрования в координатах $\text{pH} - V$ (рис.10) и $\Delta \text{pH} / \Delta V - V$ (рис.11) и находим в точке эквивалентности объем $0,0987 \text{ М}$ раствора NaOH , израсходованный на титрование уксусной кислоты:

$$V_{\text{э}}(\text{NaOH}) = 15,00 \text{ см}^3.$$

Находим содержание уксусной кислоты $g(\text{CH}_3\text{COOH})$ в анализируемом растворе по формуле:

$$g(\text{CH}_3\text{COOH}) = V_{\text{э}}(\text{NaOH}) \cdot N \cdot M \cdot V_{\text{к}} / (1000 V_{\text{а}}),$$

где $V_{\text{э}}(\text{NaOH})$ - объем раствора NaOH, израсходованный на титрование уксусной кислоты, см^3 ; N - нормальность раствора NaOH, моль/дм^3 ; $V_{\text{к}}$ - вместимость мерной колбы, см^3 ; M – молярная масса уксусной кислоты, г/моль ; $V_{\text{а}}$ - объем аликвоты, см^3 .

Подставляя числовые данные, получаем:

$$g(\text{CH}_3\text{COOH}) = 15,00 \cdot 0,0987 \cdot 250,0 \cdot 60 / (1000 \cdot 10,0) = 2,22 \text{ г.}$$

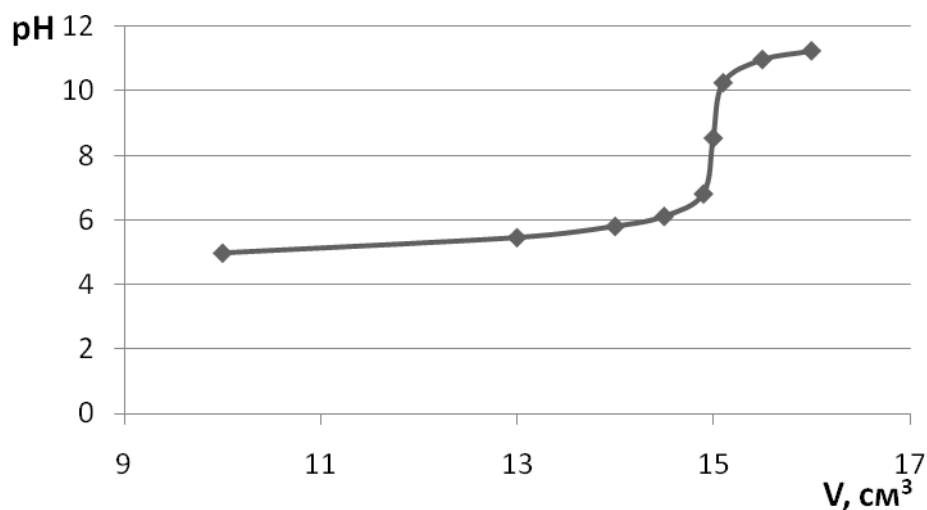


Рис. 10. Зависимость pH от объема раствора NaOH
(кривая потенциометрического титрования)

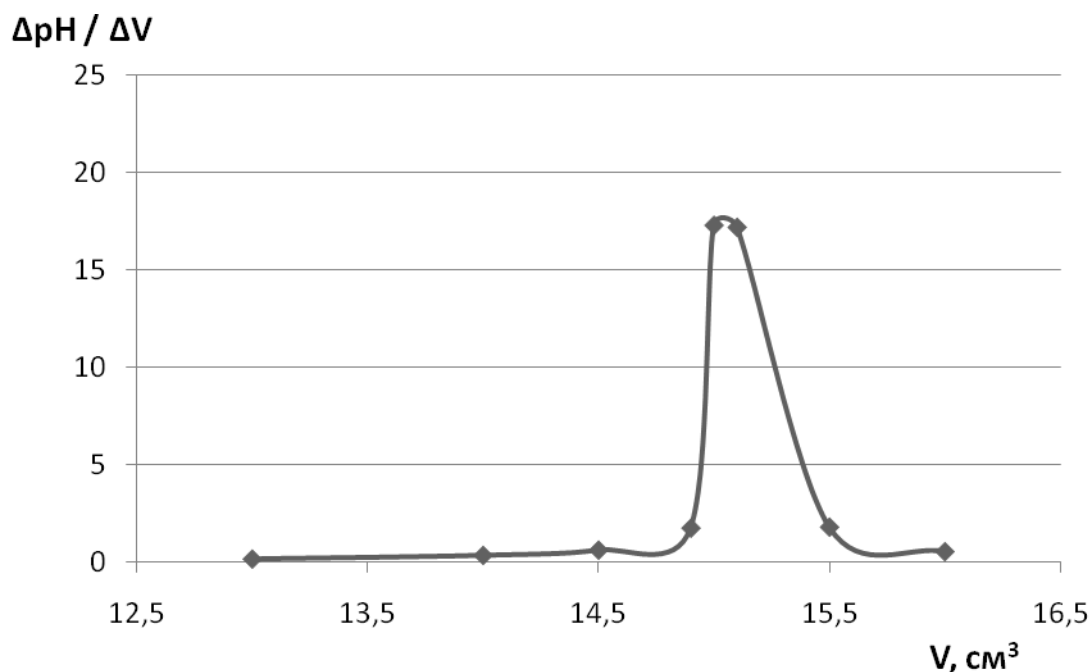


Рис. 11. Зависимость $\Delta pH / \Delta V$ от объема раствора NaOH
(дифференциальная кривая потенциометрического титрования)

Задача 2. Образец сплава меди массой 0,4989 г растворили, объем раствора довели до 200,0 cm^3 , отобрали аликвоту 25,0 cm^3 и оттитровали раствором тиосульфата натрия с титром по меди $T(Na_2S_2O_3/Cu) = 0,02328$ г/ cm^3 потенциометрическим методом. Получили следующие данные:

$V(Na_2S_2O_3)$, cm^3	1,00	1,30	1,40	1,45	1,48	1,50	1,52	1,55	1,6
E, мВ.....	487	465	440	421	398	320	246	200	178

Рассчитать массовую долю меди в сплаве.

Решение. Рассчитываем ΔV , ΔpH , $\Delta E / \Delta V$:

ΔV	0,30	0,10	0,05	0,03	0,02	0,02	0,03	0,05
ΔE	22	25	19	23	78	74	46	22
$\Delta E / \Delta V$	73	250	380	767	3900	3700	1533	440

Строим кривые потенциометрического титрования в координатах $E - V$ (рис. 12) и $\Delta E / \Delta V - V$ (рис. 13) и находим в точке эквивалентности объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, израсходованный на титрование ионов меди:

$$V_{\text{Э}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 1,50 \text{ см}^3.$$

Находим массовую долю меди в сплаве ω (Cu) по формуле:

$$\omega (\text{Cu}) = V_{\text{Э}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot T \cdot V_{\text{К}} / (V_{\text{а}} \cdot g),$$

где $V_{\text{Э}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ - объем раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование ионов меди, см^3 ; T - титр $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ по меди, $\text{г} / \text{см}^3$; $V_{\text{К}}$ - вместимость мерной колбы, см^3 ; $V_{\text{а}}$ - объем аликвоты, см^3 ; g - масса навески сплава, взятого на анализ, г.

Подставляя числовые данные, получаем

$$\omega (\text{Cu}) = 1,50 \cdot 0,02328 \cdot 200 / (25,0 \cdot 0,4989) = 0,5600.$$

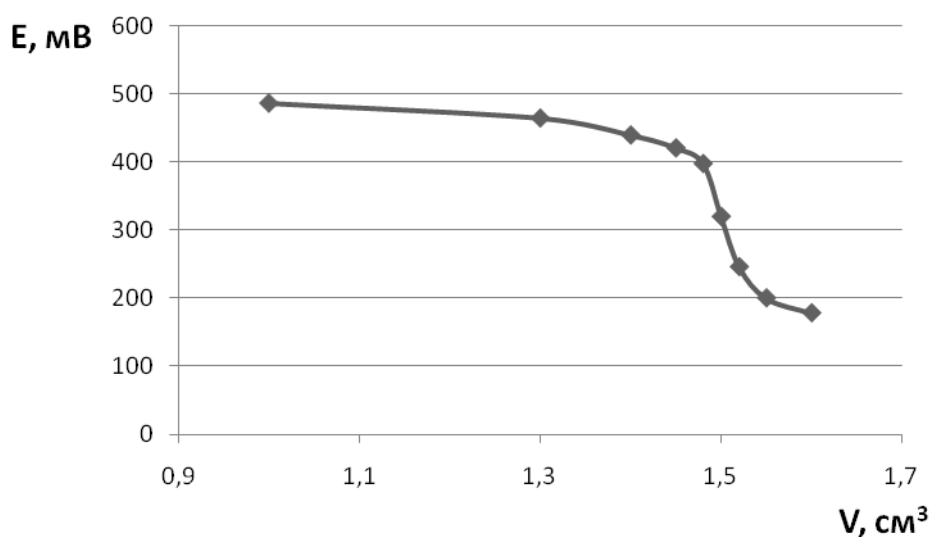


Рис. 12. Зависимость E от объема раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (кривая потенциометрического титрования)

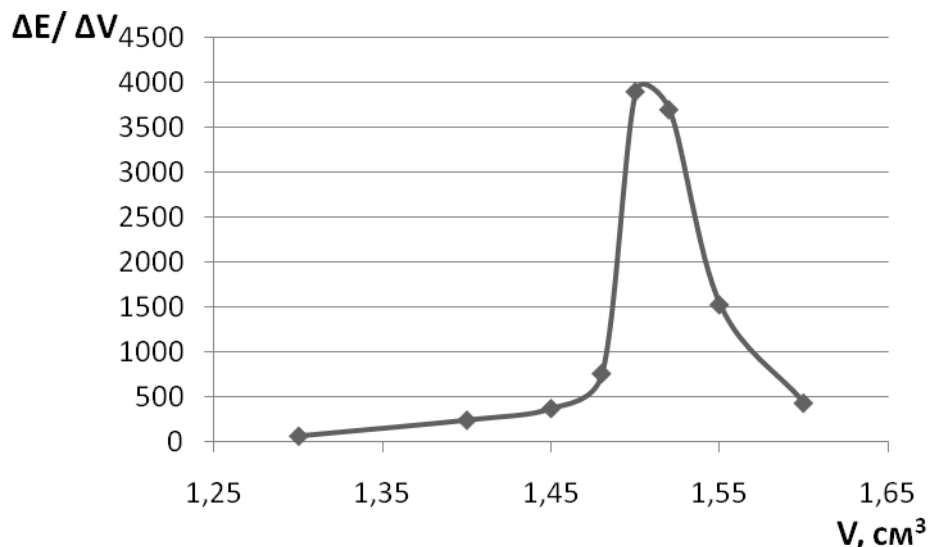


Рис. 13. Зависимость $\Delta E / \Delta V$ от объема раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
(дифференциальная кривая потенциометрического титрования)

Задача 3. Для определения общей щелочности биологически очищенных сточных вод сульфатного производства пробу воды объемом $V_{\text{пр1}} = 50 \text{ см}^3$ поместили в мерную колбу вместимостью $V_{\text{к}} = 100 \text{ см}^3$ и разбавили до метки дистиллированной водой.

В ячейку для потенциометрического титрования внесли $V_{\text{пр2}} = 25 \text{ см}^3$ анализируемого раствора, дистиллированную воду,грузили комбинированный стеклянный электрод, соединенный с рН-метром, и оттитровали пробу раствором H_2SO_4 с концентрацией $C(1/z \text{ H}_2\text{SO}_4) = 0,05 \text{ моль}_3 / \text{дм}^3$ ($\kappa = 0,9986$) и постоянным значением рН 0,5.

Рассчитайте щелочность воды ($\text{моль}_3 / \text{дм}^3$) и определите ее качественный состав, если на кривой потенциометрического титрования в координатах $\Delta \text{pH} / \Delta V$ от V наблюдался один максимум (рН 4,0) при объеме титранта $V_3(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,20 \text{ см}^3$. Исходное значение рН анализируемой пробы -7,8.

Дано:

$$V_{\text{пр } 1} = 50 \text{ см}^3$$

$$V_{\text{к}} = 100 \text{ см}^3$$

$$V_{\text{пр}2} = 25 \text{ см}^3$$

$$C(1/z \text{ H}_2\text{SO}_4) = 0,05 \text{ моль/дм}^3$$

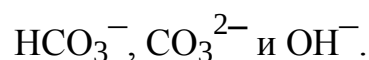
$$k(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,9986$$

$$V_3(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,2 \text{ см}^3$$

Щ_О-?

Решение:

Под общей щелочностью воды понимают сумму содержащихся в ней анионов:



Так как рН исходного раствора меньше 8,3 (OH^- - ионы отсутствуют), и на кривой титрования зафиксирован только один максимум (при рН 4,0), следовательно, основным компонентом щелочности являются ионы HCO_3^- .

По закону эквивалентности количество эквивалентов ионов HCO_3^- , определяющих щелочность воды (ммоль_э) в 200 см³ разбавленной воды и соответственно в 50 см³ исходной воды, равно:

$$n(1/z \text{ HCO}_3^-) = C(1/z \text{ H}_2\text{SO}_4) \cdot k(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot 4,$$

где 4 - отношение $V_{\text{к}}$ к $V_{\text{пр}2}$.

Тогда общая щелочность исходной воды равна:

$$\text{Щ}_O = C(1/z \text{ H}_2\text{SO}_4) \cdot k(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot 4 \cdot 1000 / V_{\text{пр } 1},$$

$$\text{Щ}_O = (0,05 \cdot 0,9986 \cdot 1,2 \cdot 4 \cdot 1000) / 50 = 4,8 \text{ ммоль}_э / \text{дм}^3.$$

Ответ: 4,8 ммоль_э/дм³.

Задача 4. Рассчитайте концентрацию NaOH и Na₂CO₃ (г/дм³) в белом щелоке, используемом для натронной варки сульфатной целлюлозы, если в ячейку для потенциометрического титрования отобрали 5 см³ раствора, полученного разбавлением 10 см³ щелока в мерной колбе вместимостью 200 см³.

Пробу разбавили водой и оттитровали 0,1 моль/ дм³ (κ=1,002) раствором HCl, контролируя с помощью pH - метра показатель кислотности раствора после каждой порции добавленного титранта. На кривой потенциометрического титрования было зафиксировано два скачка: первый при pH 9,6, эквивалентный объему титранта 5,3 см³, второй скачок соответствует 8,7 см³ HCl (pH 3,4).

Дано:

$$V_{\text{щ}} = 10 \text{ см}^3$$

$$V_{\text{к}} = 200 \text{ см}^3$$

$$V_{\text{п}} = 5 \text{ см}^3$$

$$C(\text{HCl}) = 0,1 \text{ моль/ дм}^3$$

$$\kappa(\text{HCl}) = 1,002$$

$$V(\text{HCl})_1 = 5,3 \text{ см}^3$$

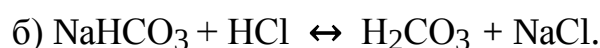
$$V(\text{HCl})_2 = 8,7 \text{ см}^3$$

$$C(\text{NaOH}), \text{ г/дм}^3 - ?$$

$$C(\text{Na}_2\text{CO}_3), \text{ г/дм}^3 - ?$$

Решение:

При титровании белого щелока протекают следующие реакции:



В первой точке эквивалентности при pH 9,6 оттитровывается NaOH и 1/2 Na₂CO₃ (реакции I и II а). Во второй точке эквивалентности (pH 3,4) полностью оттитровывается NaOH и Na₂CO₃. Поэтому объем HCl, эквивалентный содержанию Na₂CO₃ в щелоке, может быть выражен как $2 [V(\text{HCl})_2 - V(\text{HCl})_1]$, а объем, соответствующий содержанию NaOH, - $[(2 V(\text{HCl})_1 - V(\text{HCl})_2)]$.

На основании закона эквивалентности массу NaOH и Na₂CO₃ в щелоке рассчитаем по формулам:

$$m(\text{NaOH}) = C(\text{HCl}) \cdot \kappa(\text{HCl}) \cdot [2V(\text{HCl})_1 - V(\text{HCl})_2] \cdot M(1/z \text{ NaOH}) \cdot \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{п}}} \cdot 10^{-3};$$

$$m(\text{NaOH}) = 0,1 \cdot 1,002 \cdot (2 \cdot 5,3 - 8,7) \cdot 40 \cdot 40 \cdot 10^{-3} = 0,305 \text{ г};$$

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = C(\text{HCl}) \cdot \kappa(\text{HCl}) \cdot 2[V(\text{HCl})_2 - V(\text{HCl})_1] \cdot M(1/z \text{ Na}_2\text{CO}_3) \cdot \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{п}}} \cdot 10^{-3};$$

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,1 \cdot 1,002 \cdot 2 (8,7 - 5,3) \cdot 53 \cdot 40 \cdot 10^{-3} = 1,445 \text{ г},$$

где $M(1/z \text{ NaOH}) = 40 \text{ г/моль}$; $M(1/z \text{ Na}_2\text{CO}_3) = 53 \text{ г/моль}$.

Находим концентрацию NaOH и Na₂CO₃ в щелоче:

$$C(\text{NaOH}) = m(\text{NaOH}) \cdot 1000 / V_{\text{щ}} = 0,305 \cdot 1000 / 10 = 30,5 \text{ г/дм}^3;$$

$$C(\text{Na}_2\text{CO}_3) = m(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot 1000 / V_{\text{щ}} = 1,445 \cdot 1000 / 10 = 144,5 \text{ г/дм}^3.$$

$$\text{Ответ: } C(\text{NaOH}) = 30,5 \text{ г/дм}^3; \quad C(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 144,5 \text{ г/дм}^3.$$

Задача 5. Для анализа цинковой руды использовался метод прямой кулонометрии. Навеску руды массой 1,2500 г растворили в кислоте и за 10 мин при силе тока 1000 мА выделили цинк на электроде. Приняв выход по току равным 100 %, определить массу выделенного цинка и массовую долю (%) оксида цинка в руде.

Дано:

Решение:

$$a = 1,2500 \text{ г}$$

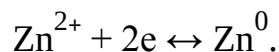
$$t = 10 \text{ мин}$$

$$I = 1000 \text{ мА}$$

$$m(\text{Zn}), \text{ г} - ?$$

$$\omega(\text{ZnO}), \% - ?$$

В процессе электролиза на катоде протекает реакция восстановления ионов цинка:



Для расчета количества электричества, затраченного на восстановление цинка, необходимо время электролиза выразить в секундах, а силу тока в амперах:

$$t = 10 \cdot 60 = 600 \text{ с}; \quad I = 1000 \cdot 10^{-3} = 1 \text{ А},$$

$$\text{тогда } Q = 1 \cdot 600 = 600 \text{ Кл.}$$

По закону Фарадея выразим массу цинка, выделившегося на электроде:

$$m(\text{Zn}) = Q \cdot M(\text{Zn}^{2+}) / (F \cdot z) = 600 \cdot 65.37 / (96500 \cdot 2) = 0,2032 \text{ г},$$

где $F = 96500 \text{ Кл/моль}$.

Затем находим массу ZnO в руде:

$$m(\text{ZnO}) = m(\text{Zn}) \cdot M(\text{ZnO}) / M(\text{Zn}^{2+}) = 0,2032 \cdot 81,38 / 65,37 = 0,2530 \text{ г}.$$

$$\text{Тогда } \omega(\text{ZnO}) = 0,2530 \cdot 100 / 1,2500 = 20,24 \text{ \%}.$$

Ответ: $m(\text{Zn}) = 0,2032 \text{ г}$; $\omega(\text{ZnO}) = 20,24 \text{ \%}$.

Задача 6. Определите концентрацию Na_2S в исследуемом растворе (г/дм^3), если пробу объемом 5 см^3 разбавили в мерной колбе вместимостью 250 см^3 , затем 10 см полученного раствора перенесли в ячейку высокочастотного титратора и оттитровали стандартным раствором HCl с концентрацией $C(\text{HCl}) = 0,1000 \text{ моль/дм}^3$. На кривой высокочастотного титрования было зафиксировано два изгиба. Абсцисса первого изгиба соответствует $2,25 \text{ см}^3$, второго - $4,5 \text{ см}^3$ раствора HCl .

Дано:

Решение:

$$V_{\text{кол}} = 250 \text{ см}^3$$

$$V_{\text{пр1}} = 5 \text{ см}^3$$

$$V_{\text{пр2}} = 10 \text{ см}^3$$

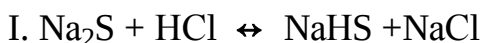
$$C(\text{HCl}) = 0,1000 \text{ моль/дм}^3$$

$$V(\text{HCl})_{\text{ТЭ1}} = 2,25 \text{ см}^3$$

$$V(\text{HCl})_{\text{ТЭ2}} = 4,50 \text{ см}^3$$

$$C(\text{Na}_2\text{S}), \text{ г/дм}^3 - ?$$

Титрование Na_2S протекает в две ступени



Первый изгиб на кривой высокочастотного титрования соответствует завершению первой ступени реакции, второй – полной нейтрализации Na_2S до образования сероводородной кислоты. Следовательно, расчет концентрации Na_2S надо вести по объему титранта, затраченного на титрование в момент достижения второй точки эквивалентности ($V(\text{HCl})_{\text{ТЭ}2} = 4,50 \text{ см}^3$).

$$C(1/z \text{ Na}_2\text{S}) = C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})_{\text{ТЭ}2} / 1000 = 0,1000 \cdot 4,5 / 1000 = 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль}_z / \text{дм}^3.$$

Учитывая разбавление исходной пробы, рассчитаем массу Na_2S в 250 см^3 разбавленного раствора, что соответствует содержанию Na_2S в 5 см^3 исходного щелока.

$$m(\text{Na}_2\text{S}) = C(1/z \text{ Na}_2\text{S}) \cdot M(1/z \text{ Na}_2\text{S}) \cdot V_{\text{кол}} / V_{\text{пр}2} = 4,5 \cdot 10^{-4} \cdot 39 \cdot 250 / 10 = 0,438 \text{ г},$$

где $M(1/z \text{ Na}_2\text{S}) = 78/2 = 39 \text{ г/моль}_z$, а $z = 2$, в соответствии с количеством H^+ , участвующих в полной нейтрализации Na_2S .

Тогда концентрация Na_2S равна:

$$C(\text{Na}_2\text{S}) = m(\text{Na}_2\text{S}) \cdot 1000 / V_{\text{пр}1} = 0,438 \cdot 1000 / 5 = 87,6 \text{ г/дм}^3.$$

Ответ: $87,6 \text{ г/дм}^3$.

Задача 7. Рассчитайте общую жесткость Н - катионированной воды в пересчете на ионы Ca^{2+} (мкг/дм^3), если 300 см^3 воды выпарили до объема 10 см^3 . Полученную пробу оттитровали в высокочастотном титраторе $0,005 \text{ моль/дм}^3$ раствором трилона Б ($\kappa = 1,046$). Эквивалентный объем титранта в КТТ, соответствующий перегибу на кривой высокочастотного титрования, равен $4,20 \text{ см}^3$.

Дано:

$$V(\text{H}_2\text{O}) = 300 \text{ см}^3$$

$$V(\text{H}_2\text{O})_{\text{п}} = 10 \text{ см}^3$$

$$C(\text{трилон Б}) = 0,005 \text{ моль/дм}^3$$

$$k(\text{трилон Б}) = 1,046$$

$$V(\text{трилон Б}) = 4,20 \text{ см}^3$$

$$\text{Ж}_0, \text{ мкг Ca}^{2+}/\text{дм}^3 \text{ -?}$$

Решение:

По закону эквивалентности найдем массу ионов Ca^{2+} (г) в упаренной пробе воды, предварительно рассчитав $C(1/z \text{ трилон Б})$ и $M(1/z \text{ Ca}^{2+})$.

$$C(1/z \text{ трилон Б}) = C(\text{трилон Б}) \cdot k \cdot z =$$

$$= 0,005 \cdot 1,046 \cdot 2 = 0,01046 \text{ моль, /дм}^3,$$

$$M(1/z \text{ Ca}^{2+}) = M(\text{Ca}^{2+})/z = 40,08/2 = 20,04 \text{ г/ моль,}$$

(z определяем по заряду иона Ca^{2+} , $z = 2$).

$$\begin{aligned} \text{Тогда: } m(\text{Ca}^{2+}) &= C(1/z \text{ трилон Б}) \cdot V(\text{трилон Б}) \cdot M(1/z \text{ Ca}^{2+}) \cdot 10^{-3} = \\ &= 0,01046 \cdot 4,20 \cdot 20,04 \cdot 10^{-3} = 8,79 \cdot 10^{-4} \text{ г.} \end{aligned}$$

Так как масса ионов кальция в упаренной пробе равна массе ионов Ca^{2+} в исходной пробе анализируемой воды, то жесткость исследуемой воды ($\text{мкг Ca}^{2+}/\text{дм}^3$) может быть рассчитана по формуле:

$$\text{Ж}_0 = m(\text{Ca}^{2+}) \cdot 10^3 \cdot 10^6 / V(\text{H}_2\text{O}) = 8,79 \cdot 10^{-4} \cdot 10^3 \cdot 10^6 / 300 = 2930 \text{ мкг/ дм}^3,$$

где 10^3 - объем 1 дм³ в см³; 10^6 - коэффициент пересчета г в мкг.

Ответ: 2930 мкг/дм³.

**ЗАДАНИЯ К КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЕ
ДЛЯ ПРОВЕРКИ ЗНАНИЙ
ПО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДАМ АНАЛИЗА**

Вопрос № 1

В каком электрохимическом методе не учитывается строение двойного электрического слоя?

- а) кулонометрия;
- б) потенциометрия;
- в) вольтамперометрия;
- г) высокочастотное титрование.

Вопрос № 2

Какой закон используется для расчета массы определяемого вещества в кулонометрическом анализе?

- а) закон Ома;
- б) закон эквивалентности;
- в) закон действующих масс;
- г) закон Фарадея.

Вопрос № 3

Из раствора сульфата меди необходимо электролизом выделить 10,0 г меди. Какое количество электричества и сколько времени для этого требуется, если электролиз проводится при постоянной силе тока 10,0 А?

- а) $3,04 \cdot 10^4$ Кл; 0,84 ч;
- б) $3,04 \cdot 10^4$ Кл; 164 с;
- в) $3,04 \cdot 10^2$ Кл; 0,84 ч;
- г) $2,26 \cdot 10^4$ Кл; 507 с;

Вопрос № 4

Найдите определения, которые не соответствуют методу кулонометрического титрования:

- а) метод обладает высокой точностью и чувствительностью;
- б) измерения проводятся при постоянном потенциале рабочего электрода;
- в) при выполнении анализа титрант электрогенерируется на рабочем электроде из вспомогательного раствора;
- г) расчет количества электричества проводится по формуле: $Q = \int I \cdot dt$.

Вопрос № 5

Как определяется количество электричества в кулонометрическом титровании?

- а) рассчитывают интеграл $Q = \int I \cdot dt$;
- б) умножают величину тока на время электролиза;
- в) рассчитывают по формуле $Q = I_0 / (2,3 \lg \alpha)$;
- г) измеряют ток в течение всего процесса электролиза и рассчитывают интеграл, соответствующий площади, ограниченной кривой и осями координат.

Вопрос № 6

Какие процессы обуславливают возникновение аналитического сигнала в кондуктометрии ?

- а) диссоциация молекул на ионы;
- б) поляризация электродов;
- в) миграция ионов под действием внешнего источника тока;
- г) электрохимическая реакция.

Вопрос № 7

Какие ионы обладают наибольшей подвижностью и почему?

- а) H^+ , благодаря минимальной массе, размеру и эстафетному механизму переноса;

б) OH^- , благодаря небольшой массе, размеру и эстафетному механизму переноса;

в) K^+ , так как это катион щелочного металла;

г) Ca^{2+} , так как это двухзарядный ион.

Вопрос № 8

В каком виде анализа чаще всего используются электрохимические методы?

а) количественный анализ;

б) качественный анализ;

в) фазовый анализ;

г) молекулярный (функциональный).

Вопрос № 9

Какая характеристика не пригодна для индикаторного электрода в потенциометрических методах анализа?

а) электрод должен быть химически устойчив;

б) электрод должен иметь минимальное время отклика;

с) электрод должен быть легко поляризуем;

г) потенциал электрода должен зависеть от концентрации анализируемых ионов.

Вопрос № 10

Выберите две формулы, соответствующие уравнению Нернста для электродного потенциала.

а) $E_{\text{ox/red}} = E^0_{\text{ox/red}} + \frac{RT}{(nF)} \cdot \ln a_{\text{ox}} / a_{\text{red}};$

б) $E_{\text{ox/red}} = E^0_{\text{ox/red}} - \frac{RT}{(nF)} \cdot \ln a_{\text{ox}} / a_{\text{red}};$

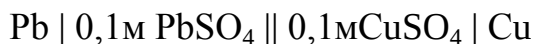
в) $E_{\text{ox/red}} = E^0_{\text{ox/red}} + 0,059/n \cdot \lg a_{\text{ox}} / a_{\text{red}};$

г) $E_{\text{ox/red}} = E^0_{\text{ox/red}} + \frac{RT}{(nF)} \cdot \ln a_{\text{ox}};$

д) $E_{\text{ox/red}} = E^0_{\text{ox/red}} + \frac{RT}{(nF)} \cdot \ln a_{\text{red}} / a_{\text{ox}}.$

Вопрос № 11

Чему равна ЭДС гальванического элемента



при $T = 298 \text{ K}$, если $E^0_{\text{Pb/Pb}^{2+}} = -1,20 \text{ В}$; $E^0_{\text{Cu/Cu}^{2+}} = 0,52 \text{ В}$?

- а) $-1,78 \text{ В}$;
- б) $+1,78 \text{ В}$;
- в) $+2,87 \text{ В}$;
- г) $-2,87 \text{ В}$.

Вопрос № 12

Какие электроды используются в электрохимической ячейке для потенциометрического титрования?

- а) два неполяризуемых электрода – индикаторный и электрод сравнения;
- б) два идентичных электрода;
- в) один индикаторный электрод;
- г) три электрода – поляризуемый индикаторный, электрод сравнения и вспомогательный электрод.

Вопрос № 13

Согласно классификации по принципу действия к какой группе электродов относится стеклянный электрод?

- а) инертные электроды;
- б) ионообменные электроды;
- в) окислительно-восстановительные электроды;
- г) электронообменные электроды.

Вопрос № 14

В каких координатах может быть построена кривая потенциометрического титрования?

- а) рН от С;
- б) Е ячейки от V титранта;
- в) Е ячейки от С;
- г) рН от V титранта;
- д) Δ рН/рН от V титранта.

Вопрос № 15

Какой электрод нельзя использовать в качестве индикаторного при измерении рН?

- а) водородный;
- б) каломельный;
- в) стеклянный;
- г) хингидронный.

Вопрос № 16

С какой целью строятся кривые потенциометрического титрования?

- а) для правильного выбора индикатора;
- б) для определения рН в точке эквивалентности;
- в) для определения эквивалентного объема титранта;
- г) для определения разности потенциалов между электродами ячейки в точке эквивалентности.

Вопрос № 17

Какое утверждение не выполняется для электродов первого рода?

- а) они обладают электронной проводимостью;
- б) на их межфазной поверхности протекает реакция ионного обмена;
- в) на их межфазной границе протекают полуреакции окисления или восстановления;
- г) они обратимы по отношению к катионам металлов.

Вопрос № 18

Какое из приведенных уравнений является уравнением Нернста для стеклянного электрода?

а) $E = E^0_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^0} + 0,059 \lg a_{\text{Me}^{n+}}$;

б) $E = \text{const} + 0,059 \lg a_{\text{H}^+}$;

в) $E = \text{const} - 0,059 \lg a_{\text{H}^+}$;

г) $E = \text{const} - 0,059 \text{ pH}$.

Вопрос № 19

Какой электрохимический метод анализа не требует приготовления эталонных (стандартных) растворов?

а) прямая кондуктометрия;

б) кулонометрия;

в) высокочастотное титрование;

г) потенциометрия.

Вопрос № 20

Как обеспечивается 100%-й выход по току в методе прямой кулонометрии?

а) поддерживается постоянная сила тока в цепи;

б) вводится избыток вспомогательного реагента, что нивелирует изменение потенциала рабочего электрода при электролизе;

в) контролируется и поддерживается постоянное значение потенциала рабочего электрода, выбранное по поляризационным кривым;

г) проводится предварительное разделение компонентов анализируемого раствора, чтобы исключить протекание побочных реакций.

Вопрос № 21

Какие электроды можно использовать для потенциометрического титрования раствора КОН?

- а) хлорсеребряный и платиновый;
- б) стеклянный и хлорсеребряный;
- в) медный и каломельный;
- г) стеклянный и каломельный.

Вопрос № 22

Какой кондуктометрический метод может быть использован для анализа высокоагрессивных растворов (концентрированных кислот или щелочей)?

- а) прямая кондуктометрия;
- б) высокочастотное титрование;
- в) кондуктометрическое титрование.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Васильев В.Т. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 2. Физико-химические методы анализа: учебник для студентов вузов, обучающихся по химико-технол. спец. -5-е изд., стереотип. - М.: Дрофа, 2005. –383 с.

Тикунова И.В., Дробницкая Н.В., Артеменко А.И. Справочное руководство по аналитической химии и физико-химическим методам анализа: учебное пособие. - М.: Высшая школа, 2009. – 413 с.

Основы аналитической химии /под ред. Ю.А.Золотова. - М.: Высшая школа, 2000. – 463 с.

Карпов Ю.А., Савостин А.П. Методы пробоотбора и пробоподготовки. - М.: Бином. Лаборатория знаний, 2003. – 243 с.

Будников Г.К. Основы современного электрохимического анализа. – М.: Мир, Бином. Лаборатория знаний, 2003. – 592 с.

Комиссаренков А.А, Пругло Г.Ф., Федоров В.А. Потенциометрия:

учебно-методическое пособие / СПбГТУРП – СПб., 2013. - 64 с.

Комиссаренков А.А., Пругло Г.Ф. Кондуктометрия и высокочастотное титрование: учебно-методическое пособие / СПбГТУРП. – СПб., 2009. – 42 с.

Дмитревич И.Н., Комиссаренков А.А., Федорова О.В. Кулонометрические методы анализа: учебно-методическое пособие. -2-е изд-е, испр. и дополн./ СПбГТУРП. – СПб., 2009. - 48 с.

Дмитревич И.Н., Комиссаренков А.А. Электрохимические методы анализа: практика применения в ЦБП (в примерах и задачах): учебно-методическое пособие / СПбГТУРП. – СПб; 2012. – 95 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	3
Схема классического химического анализа.....	3
Сущность физико-химических методов анализа.....	4
Аналитический сигнал. Характеристики аналитического сигнала.....	5
Классификация физико-химических методов анализа.....	6
1. Электрохимические методы анализа.....	7
1.1. Общая характеристика электрохимических методов анализа.....	7
1.2. Классификация электрохимических методов анализа.....	8
2. Основные понятия электрохимии.....	9
2.1. Электроды и электрохимическая ячейка.....	9
2.2. Классификация электродов.....	13
2.3. Расчет и измерение электродного потенциала.....	14
3. Потенциометрические методы анализа.....	16
3.1. Принцип потенциометрических методов анализа.....	16
3.2. Индикаторные электроды в потенциометрии.....	17
3.3. Металлические индикаторные электроды.....	17
3.4. Мембранные индикаторные электроды.....	19
3.5. Электроды сравнения в потенциометрии.....	24
3.6. Аппаратурное оформление потенциометрии.....	26
3.7. Методы потенциометрического анализа.....	27
4. Кулонометрические методы анализа.....	32
4.1. Основные принципы кулонометрии. Закон Фарадея.....	32
4.2. Основные методы кулонометрического анализа.....	34
4.2.1. Прямая кулонометрия.....	35
4.2.2. Кулонометрическое титрование.....	38
5. Кондуктометрические методы анализа.....	42
5.1. Основные понятия кондуктометрии.....	42
5.2. Принцип измерения электропроводности.....	48
5.3. Прямая кондуктометрия.....	49

5.4. Кондуктометрическое и высокочастотное титрование.....	50
Вопросы для самостоятельной работы.....	54
Примеры решения задач.....	57
Задания к контрольной работе для проверки знаний по электрохимическим методам анализа.....	68
Библиографический список.....	74