

**Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова**



Химический факультет

Кафедра аналитической химии

С.В. Мугинова

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ К КУРСУ
АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

**для студентов I-го курса
факультета фундаментальной медицины МГУ**

Ответственный редактор
профессор Т.Н. Шеховцова

Москва-2007 г.

Глава 5. Электрохимические методы анализа. Потенциометрия

5.1. Общие положения

Электрохимические методы анализа основаны на использовании ионообменных или электронообменных процессов, протекающих на поверхности электрода или в приэлектродном пространстве. Аналитическим сигналом служит любой электрический параметр (потенциал, сила тока, сопротивление и др.), функционально связанный с составом и концентрацией раствора. В настоящем пособии рассмотрен один из наиболее распространенных электрохимических методов анализа — потенциометрический.

Потенциометрический метод анализа основан на измерении электродвижущей силы (э.д.с.) обратимых гальванических элементов. Гальванический элемент состоит из двух электродов, индикаторного и электрода сравнения, погруженных в один раствор (*цепь без переноса*), либо в два различающихся по составу раствора, связанных жидкостным контактом (*цепь с переносом*).

В потенциометрии используют **два класса индикаторных электродов**:

1) электроды, на межфазных границах которых протекают электронообменные процессы. В основном, это активные металлические электроды *1-рода* (серебряный, медный, кадмиевый и др.) и инертные металлические электроды (платиновый, золотой). Функционирование таких электродов основано на зависимости равновесного потенциала от состава и концентрации анализируемого раствора, описываемой уравнением Нернста:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{z_i} \lg \frac{a_{ox}}{a_{Red}},$$

где E — равновесный потенциал; E^0 — стандартный потенциал, равный равновесному, если активности всех участвующих в электрохимической реакции компонентов равны 1 М; n - число электронов, участвующих в полуреакции.

2) **электроды, на межфазных границах которых протекают ионообменные процессы - ионоселективные электроды (ИСЭ).** Потенциал системы, состоящей из внешнего электрода сравнения и ИСЭ, погруженных в анализируемый раствор, описывается модифицированным уравнением Нернста (*уравнением Никольского-Эйзенмана*):

$$E = \text{const} + \frac{0,059}{z_i} \lg (a_i + k_{i/k}^{\text{пот}} \cdot a_k^{z_i/z_k} + \dots),$$

где const — константа, зависящая от значений стандартных потенциалов внутреннего и внешнего электродов сравнения и от природы мембраны ИСЭ; a_i и z_i , a_k и z_k — активности и заряды основного (потенциалоопределяющего) и постороннего ионов соответственно; $k_{i/k}^{\text{пот}}$ — потенциометрический коэффициент селективности ИСЭ по отношению к потенциалоопределяющему иону (i) в присутствии постороннего иона (k).

Различают **прямую потенциометрию** — непосредственное измерение равновесного потенциала и нахождение активности ионов в растворе, и **косвенную — потенциометрическое титрование** — регистрация изменения потенциала в процессе химической реакции между определяемым ионом и титрантом. В потенциометрическом титровании используют все основные типы химических реакций: кислотно-основные, окислительно-восстановительные, а также реакции осаждения и комплексообразования. Индикаторный электрод выбирают в зависимости от типа химической реакции и природы потенциалоопределяющих ионов.

5.2. Прямая потенциометрия (ионометрия)

Для измерения э.д.с. гальванических элементов с ИСЭ наиболее часто используют электронные вольтметры с высоким входным сопротивлением (ионометры, рН-метры) различных марок.

При работе с ИСЭ необходима его предварительная *калибровка* - установление зависимости между потенциалом электрода и активностью или концентрацией определяемых ионов. Для построения градуировочного графика в координатах E — ра_i (E — рс_i) используют стандартные растворы

определяемых соединений. Наиболее часто используют прием последовательного разбавления исходного раствора дистиллированной водой. При этом считается, что коэффициент активности изучаемого иона либо известен, либо может быть легко вычислен.

Распространен и универсален *метод постоянной ионной силы*: используют растворы потенциалоопределяющего компонента, содержащие избыток индифферентного электролита, что создает постоянную ионную силу как в стандартных, так и в анализируемых растворах. В этом случае можно использовать графическую зависимость $E - p_{c_i}$. На рис. 5.1 вид электродной функции приведен на примере однозарядного катиона калия.

По данным калибровки ИСЭ определяют следующие электрохимические характеристики:

- 1) **нернстовскую область электродной функции** — интервал прямолинейной зависимости потенциала от активности (концентрации) потенциалоопределяющих ионов;
- 2) **крутизну электродной функции** — угловой коэффициент наклона градуировочного графика ($E - p_{a_i}$, $E - p_{c_i}$);
- 3) **предел обнаружения** потенциалоопределяющего иона ($c_{\min,p}$); для этого можно использовать два приема:
 - а) экстраполируют прямолинейные участки зависимости $E - p_{c_i}$; полученная точка пересечения на оси абсцисс соответствует величине $c_{\min,p}$;
 - б) на экстраполированном линейном участке электродной функции находят точку, отстоящую от экспериментальной кривой на $18/z$ мВ ($c_{\min,p}$ в ионометрии соответствует концентрации, для которой отклонение от нернстовской зависимости составляет $\frac{59}{z} \cdot \lg 2$, т.е. $18/z$ мВ, где z - заряд потенциалоопределяющего иона). В случае отклонения крутизны электродной функции от теоретической величины для определения $c_{\min,p}$ используют значение, экспериментально найденное из градуировочного графика.
- 4) **время отклика ИСЭ** — время достижения стационарного потенциала;
- 5) **селективность электрода** относительно определяемого иона в присутствии посторонних ионов.

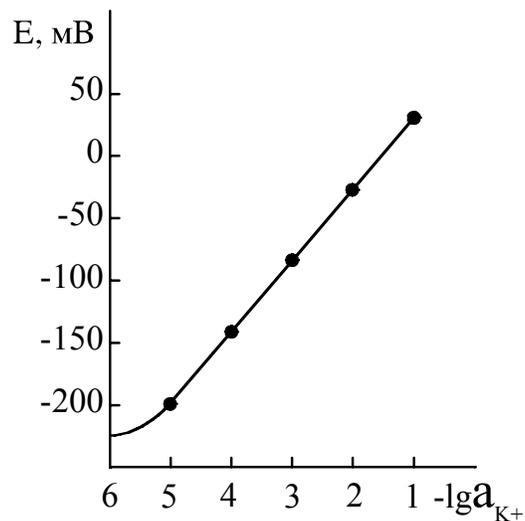


Рис. 5.1. Вид электродной функции для калий-селективного электрода.

Работа 1

Определение pH раствора с использованием стеклянного электрода

Для измерения pH используют гальванический элемент, составленный из стеклянного индикаторного электрода и хлоридсеребряного электрода сравнения.

В последнее время получили распространение *стеклянные комбинированные электроды (ЭСК-1)*, представляющие собой датчики, объединяющие в одном корпусе измерительный электрод и электрод сравнения (рис. 5.2).

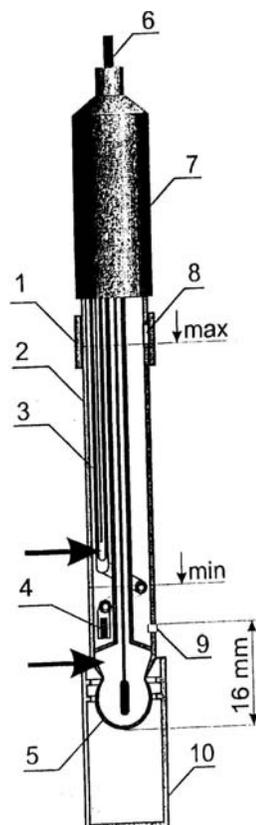


Рис. 5.2. Устройство стеклянного комбинированного электрода (ЭСК-1): 1 — защитное кольцо; 2 — стеклянный корпус; 3 — стеклянная трубка, заполненная 3 М раствором КСl; 4 — первая пористая перегородка; 5 — сферическая рабочая мембрана; 6 — соединительный кабель; 7 — резиновый колпачок; 8 — заливочное отверстие; 9 — вторая пористая перегородка.

Электрод состоит из стеклянного корпуса (рис. 5.2, 2), в нижней части которого расположена сферическая рабочая мембрана (5). В верхней части электрода расположен резиновый колпачок (7), из которого выходит соединительный кабель (6). Для обеспечения возможности подключения электрода к преобразователям различных типов на кабель могут устанавливаться разные разъемы. Внутри корпуса смонтирован двухключевой хлоридсеребряный электрод сравнения. Этот электрод состоит из стеклянной трубки (3), заполненной 3 М раствором КСl. В трубке установлен хлоридсеребряный полуэлемент, а в нижнюю ее часть впаян керамический электролитический ключ (внутренний). Полость корпуса датчика заполнена электролитом, а в нижней его части

расположен второй (внешний) электролитический ключ (9), выполненный из пористой керамики. Таким образом, встроенный электрод сравнения состоит из двух емкостей (внутренней и внешней), заполненных электролитом и разделенных пористой мембраной. С анализируемым раствором контакт осуществляется через вторую пористую перегородку (4). Внутренняя часть электрода сравнения заполняется однократно при сборке изготовителем, внешняя часть (солевой мостик) перезаполняется пользователем. Для этого в корпусе датчика имеется заливочное отверстие (8), закрываемое защитным кольцом (1). Заправлять электрод сравнения рекомендуется 3 М раствором KCl.

Внимание! 1) не допускается использование электрода в растворах, содержащих фторид-ионы, образующие осадки и пленки на поверхности электрода;

2) глубина погружения электрода в анализируемый раствор должна быть такой, чтобы электролитический ключ (9) находился в растворе; минимальная глубина погружения электрода составляет около 16 мм;

3) В процессе эксплуатации электрода необходимо следить за уровнем электролита во встроенном электроде сравнения, он должен быть выше уровня анализируемого раствора. Не допускается эксплуатация электрода с уровнем электролита ниже уровня "мин", показанного на рис. 5.2.

Перед началом измерения pH новый стеклянный электрод должен быть выдержан не менее суток в 0,1 М растворе HCl или в дистиллированной воде.

Проверку электродов и настройку прибора (pH-метра) проводят по буферным растворам. Если используют один буферный раствор, желательно выбрать тот, pH которого находится в том же диапазоне, что и pH исследуемого раствора. Для большей надежности проверяют показания прибора и по другим буферным растворам. Погрешность измерения не должна превышать 0,05 pH.

Реагенты и аппаратура

Буферные растворы: pH 3,56 (нас. раствор $\text{KC}_4\text{H}_5\text{O}_6$)

и pH 9,18 (0,05 М раствор $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$).

pH-метр, иономер.

Индикаторный электрод, стеклянный.
Электрод сравнения, хлоридсеребряный.

Выполнение определения. Подключают прибор к сети и дают прогреться в течение 30 мин. Настраивают прибор по двум буферным растворам - в кислой и щелочной областях рН. Для этого наливают в стакан соответствующий буферный раствор, опускают в него электроды, фиксируют значение рН и, если необходимо, корректируют его с помощью специальной настройки. Перед каждым погружением электрода в буферный или анализируемый раствор электроды тщательно промывают дистиллированной водой и осторожно удаляют избыток воды с их поверхности фильтровальной бумагой.

Измеряют величину рН в анализируемом растворе. По окончании работы выключают прибор. Электроды промывают дистиллированной водой и оставляют их погруженными в воду.

Работа 2

Определение фторида в водах с использованием фторид-селективного электрода

Определение фторид-иона важно при анализе питьевой воды, биологических жидкостей, фармацевтических препаратов и других объектов. Ионоселективный электрод на основе монокристалла LaF_3 имеет нернстовскую электродную функцию в интервале рF от 1 до 6. Рабочий интервал рН исследуемого раствора составляет 4,5 - 8,0. Электрод обладает уникальной селективностью: определению практически не мешают значительные избыточные количества Cl^- , Br^- , NO_3^- , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} и др. Более сильное влияние оказывает силикат-ион.

Реагенты и аппаратура

Фторид натрия, 0,1000 М стандартный раствор.

Нитрат калия, 0,1 М раствор.

Силикат натрия (бромид, хлорид, иодид калия или натрия), 0,1 М раствор.

рН-метр, иономер.

Индикаторный электрод, фторидселективный.

Электрод сравнения, хлоридсеребряный.

Выполнение определения. Включают измерительный прибор в сеть и прогревают в течение 15-20 мин.

Готовят в мерных колбах емкостью 50,0 мл $1 \cdot 10^{-2}$, $1 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-5}$ и $1 \cdot 10^{-6}$ М растворы NaF последовательным разбавлением исходного стандартного 0,1000 М раствора, создавая в каждой колбе постоянную (0,1 М) концентрацию сильного электролита KNO₃. Растворы готовят согласно табл. 5.1.

Регистрируют зависимость потенциала фторидного электрода от концентрации фторид-иона. Для этого в 6 стаканов емкостью 50 мл наливают по 10-15 мл приготовленных растворов и измеряют E, переходя последовательно от меньших к большим концентрациям. Величину E фиксируют после установления равновесного потенциала. В разбавленных растворах время отклика фторид-селективного электрода возрастает и при концентрации фторид-иона $1 \cdot 10^{-6}$ М составляет 2-3 мин.

Таблица 5.1. Приготовление растворов сравнения NaF

№ п/п	c _F , М	Способ приготовления
1	$1 \cdot 10^{-1}$	Используют 0,1 М NaF(в стакане)
2	$1 \cdot 10^{-2}$	5,00 мл раствора (1) + 4,50 мл 1 М KNO ₃ , разбавляют водой до объема 50,0 мл
3	$1 \cdot 10^{-3}$	5,00 мл раствора (2) + 4,50 мл 1 М KNO ₃ , разбавляют водой до объема 50,0 мл
4	$1 \cdot 10^{-4}$	5,00 мл раствора (3) + 4,50 мл 1 М KNO ₃ , разбавляют водой до объема 50,0 мл
5	$1 \cdot 10^{-5}$	5,00 мл раствора (4) + 4,50 мл 1 М KNO ₃ , разбавляют водой до объема 50,0 мл
6	$1 \cdot 10^{-6}$	5,00 мл раствора (5) + 4,50 мл 1 М KNO ₃ , разбавляют водой до объема 50,0 мл

При смене раствора поднимают держатель с электродами, подсушивают торец электрода фильтровальной бумагой и погружают электроды в стакан с новым раствором. После окончания измерения потенциала в серии растворов мембрану ИСЭ тщательно промывают дистиллированной водой. Результаты измерений записывают в табл. 5.2.

Таблица 5.2. Результаты измерения потенциала в зависимости от рF для построения градуировочного графика

№ раствора	рF	E, мВ

Строят градуировочный график в координатах E — рF и находят область прямолинейной зависимости. Определяют крутизну электродной функции (угловой коэффициент наклона градуировочного графика) и сравнивают ее с теоретическим значением (59 мВ при 25⁰С для однозарядного иона при изменении активности в 10 раз).

По градуировочному графику оценивают предел обнаружения ($c_{\min,p}$) фторид-ионов и определяют их содержание в анализируемом растворе.

Коэффициенты селективности фторидного электрода по отношению к фторид-иону в присутствии посторонних анионов (SiO_3^{2-} , Cl^- , Br^- , I^-) определяют *методом смешанных растворов*.

Для этого готовят серию растворов сравнения NaF с концентрациями $1 \cdot 10^{-2}$, $5 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-5}$ М, используя в качестве фонового электролита 0,1 М растворы Na_2SiO_3 , NaCl, NaBr или NaI. Строят градуировочный график в координатах E - рF и находят концентрацию фторида, соответствующую отклонению электродной функции от прямолинейной зависимости. Рассчитывают коэффициент селективности по формуле:

$$k_{F/k}^{\text{пот}} = \frac{c_F}{c_k^{z_F/z_k}},$$

где c_F и c_k ; z_F и z_k — концентрации и заряды основного и постороннего ионов соответственно, отвечающие точке перегиба на графике зависимости E — рF.

После окончания работы выключают прибор, промывают электроды дистиллированной водой и оставляют погруженными в воду.

Оформление работы. В лабораторном журнале следует записать: а) название работы; б) данные для построения градуировочного графика, градуировочный график, нернстовскую область ИСЭ, крутизну электродной функции; в)

результат определения содержания фторид-иона в анализируемом растворе; е) результаты определения коэффициента селективности.

Работа 3

Определение нитрата методом добавок

Контроль содержания нитратов представляет важную аналитическую задачу как при анализе различных технологических объектов, так и объектов окружающей среды, так как известно, что избыточное содержание нитратов в почве и воде оказывает вредное воздействие на живые организмы. Мембранный нитрат-селективный электрод создан на основе анионита из нитратов аминов и четвертичных аммониевых оснований, например нитрата тетрадециламмония.

Мембрана содержит полимерное связующее — поливинилхлорид, пластификатор (эфир фталевой, фосфорной, себациновой или других кислот), ионообменник (соль аммониевого, арсониевого основания). Во внутренней полости электрода находится хлоридсеребряный электрод сравнения, погруженный в раствор 0,1 М KNO_3 , содержащий $1 \cdot 10^{-3}$ М KCl .

Диапазон линейности нитрат-селективного электрода ЭМ- NO_3 -01 по паспортным данным составляет 0,35 - 4,0 pNO_3 при pH от 2 до 9. Определению не мешают 100-кратные избыточные количества Cl^- , 500-кратные - HCO_3^- и CH_3COO^- , 1000-кратные - F^- и SO_4^{2-} .

В настоящей работе нитрат определяют методом добавок, подробно описанном в гл. 2.2. Предварительно необходимо установить крутизну электродной функции.

Реагенты и аппаратура

Нитрат калия, 1,0000 М стандартный раствор.

Иономер, pH-метр.

Индикаторный электрод, нитратселективный.

Электрод сравнения, хлоридсеребряный.

Выполнение определения. Включают измерительный прибор в сеть и выжидают 20-25 мин.

В колбах емкостью 50,0 мл готовят последовательным разбавлением водой серию растворов KNO_3 ($0,1 - 10^{-5}$ М). Для этого в колбу №1 вводят аликвотную часть (5,00 мл) 1 М KNO_3 , разбавляют до метки водой и тщательно перемешивают. В колбу №2 пипеткой вносят 5,00 мл из колбы №1 и разбавляют до метки водой и т.д.

В пять стаканчиков наливают по 10-15 мл приготовленных растворов KNO_3 с концентрацией от 0,1 до 10^{-5} М и измеряют э.д.с., переходя от меньших концентраций к большим. Держатель штатива с электродами поднимают, осторожно удаляют с боковой поверхности электродов и с мембраны избыток влаги фильтровальной бумагой и погружают электроды в новый раствор.

Результаты измерений оформляют в табл. 5.3.

Таблица 5.3. Результаты измерения потенциала в зависимости от pNO_3 для построения градуировочного графика

№ раствора	c , М	I , М	γ	pNO_3	E , мВ

Значение ионной силы (I) рассчитывают для каждого раствора, величины коэффициентов активности для соответствующей ионной силы находят в справочных таблицах [8]. Значение pNO_3 вычисляют как отрицательный логарифм активности нитрат-иона:

$$\text{pNO}_3 = - \lg a_{\text{NO}_3^-}$$

Строят график зависимости E — pNO_3 и определяют крутизну S электродной функции в мВ. Полученное значение крутизны используют в расчетной формуле метода добавок. Как оно отличается от теоретического значения?

Для определения концентрации нитрат-иона в образце необходимо измерить E до и после добавок стандартного раствора KNO_3 . Для этого аликвоту анализируемого раствора (20,00 мл) помещают пипеткой в сухой стакан, опускают в него электроды и измеряют E . Затем добавляют по 2-3 капли стандартного раствора KNO_3 , пользуясь микропипеткой на 1-2 мл. После каждой добавки перемешивают раствор магнитной мешалкой, следя за тем, чтобы она не касалась поверхности

мембраны во избежание ее повреждения. Измеряют E и фиксируют его изменение по отношению к анализируемому раствору. Добиваются изменения E не менее, чем на 30 мВ, вводя 2-3 добавки к одной порции образца.

Рассчитывают результат определения по нескольким добавкам, зная объем V_S добавленного раствора с концентрацией c_S , объем контрольного раствора V_X (20,00 мл) и пренебрегая разбавлением, по формуле:

$$c_X = c \frac{V_S}{V_X} (10^{\Delta E/S} - 1)^{-1},$$

где ΔE — наблюдаемое изменение потенциала после добавки, мВ; S — крутизна электродной функции, установленная по графику, мВ.

При необходимости учета разбавления используют более точную формулу:

$$c_X = c_S \frac{V_S}{V_X + V_S} \left[10^{\Delta E/S} - \frac{V_X}{V_X + V_S} \right]^{-1}$$

Вычисляют содержание нитрат-ионов в мг в анализируемом растворе ($M_{\text{NO}_3^-} = 62,01$ г/моль).

Работа 4

Определение активности ионов натрия

Для определения ионов щелочных металлов (Na, K) и аммония используют различные марки стеклянных электродов, а также электроды с поливинилхлоридными пластифицированными мембранами на основе нейтральных переносчиков, в частности природных антибиотиков (валиномицина, лазалоцида, нонактина и др.) либо синтетических макроциклических соединений.

Электроды из натрий-селективных сортов стекла имеют высокую избирательность по отношению к другим однозарядным ионам за исключением ионов H^+ и Ag^+ .

Для измерения активности указанных ионов в водных растворах стеклянные и пластифицированные ИСЭ выдерживают не менее суток в 0,1 М растворах хлоридов соответствующих элементов.

Реагенты и аппаратура

Хлорид натрия, 1,0000М стандартный раствор.

Буферный раствор, содержащий трис(гидроксиметил)-аминометан (ТРИС), $1 \cdot 10^{-3}$ М раствор, рН 8,5-9,0.

Хлорид калия, 0,1 М раствор.

рН-метр, иономер.

Индикаторный электрод, ИСЭ со стеклянной или пластифицированной мембраной, чувствительной к ионам натрия.

Электрод сравнения, хлоридсеребряный.

Выполнение определения. Включают прибор в сеть и прогревают 20 мин.

В колбах емкостью 50,0 мл готовят растворы с концентрациями от 0,1 до $1 \cdot 10^{-5}$ М NaCl последовательным разбавлением исходного раствора ТРИС-буферным раствором для того, чтобы значение рН исследуемых растворов оставалось постоянным.

Наливают растворы в стаканы и измеряют потенциал, переходя от разбавленных растворов к более концентрированным. Электроды промывают водой, осторожно подсушивают мембрану фильтровальной бумагой и измеряют потенциал в исследуемом растворе.

Результаты измерения оформляют в табл. 5.4.

Таблица 5.4. Результаты измерения потенциала в зависимости от рNa для построения градуировочного графика

№ раствора	с, М	l, М	γ	рNa	Е, мВ

Значение ионной силы рассчитывают для каждого раствора, величины коэффициентов активности для соответствующей ионной силы выписывают из справочных таблиц [8]. Значение рNa вычисляют как отрицательный логарифм активности иона натрия:

$$\text{pNa} = - \lg a_{\text{Na}}$$

Строят градуировочный график в координатах $E - pNa$ и по нему определяют крутизну S в мВ и предел обнаружения натрия.

Далее получают анализируемый раствор и по градуировочному графику определяют в нем содержание натрия.

Определяют коэффициенты селективности ИСЭ к иону натрия относительно посторонних катионов, пользуясь методом отдельных растворов. Для этого измеряют потенциал ИСЭ в 0,1000 М растворе NaCl (E_i), а затем, промыв мембрану электрода дистиллированной водой, погружают его в 0,1М раствор KCl (NH_4Cl , HCl) и вновь измеряют потенциал (E_k).

Пользуясь формулой $lgk_{i/k}^{пот} = \frac{E_k - E_i}{S}$, где S - экспериментально найденная крутизна электродной функции, вычисляют $k_{i/k}^{пот}$.

По окончании работы электроды промывают дистиллированной водой и оставляют в 10^{-3} М растворе хлорида натрия.

5.3. Потенциометрическое титрование

Потенциометрическое титрование основано на регистрации изменения потенциала индикаторного электрода в процессе химической реакции между определяемым компонентом и титрантом. Конечную точку титрования (КТТ) находят по скачку потенциала, соответствующему моменту завершения реакции.

Техника работы. Сначала проводят *ориентировочное титрование* и находят объем титранта, приблизительно соответствующий КТТ, проводя следующие операции:

1) прибор (рН-метр, иономер) приводят в рабочее состояние согласно описанию, полученному у лаборанта;

2) анализируемый раствор, полученный от преподавателя, разбавляют до метки в мерной колбе, закрывают пробкой и тщательно перемешивают;

3) аликвоту анализируемого раствора переносят пипеткой в чистый стакан емкостью 100-150 мл и, если это предусмотрено конкретной методикой, добавляют необходимые компоненты;

4) стакан с титруемым раствором помещают на столик корпуса магнитной мешалки, опускают в стакан магнитный якорь, индикаторный электрод и электрод сравнения, электроды центрируют;

5) бюретку заполняют раствором титранта и закрепляют в штативе так, чтобы кончик бюретки был опущен в стакан, но не соприкасался с поверхностью титруемого раствора;

6) включают магнитную мешалку (*следует постепенно увеличивать число оборотов магнитной мешалки, чтобы не разбить электроды*) и проводят ориентировочное титрование, прибавляя из бюретки по 1,00 мл раствора титранта и измеряя E (рН) после каждой его порции.

Значение э.д.с. измеряют только после достижения постоянного ее значения (изменение э.д.с. не должно превышать 2-3 мВ в течение 1 мин). Титрование продолжают до тех пор, пока изменение э.д.с. (ΔE) или рН (ΔpH) не достигнет своего максимального значения, а при дальнейшем прибавлении новых порций раствора титранта постепенно не уменьшится до малой величины.

Результаты титрования записывают по форме, приведенной в табл. 5.5.

Таблица 5.5. Результаты ориентировочного титрования

Объем раствора титранта V , мл	э.д.с., мВ (рН)	ΔE , мВ (ΔpH)
0		
1		
2		

Далее приступают к *точному титрованию* в области скачка E (рН), для чего после тщательного промывания электрода сравнения и индикаторного электрода (или соответствующей обработки последнего в зависимости от выполняемой работы) в чистый стакан для титрования вносят новую аликвоту анализируемого раствора и выполняют операции, указанные выше. Затем к титруемому раствору прибавляют титрант в объеме на 1,00 мл меньше (V_1), чем

соответствующий значению КТТ, найденному при ориентировочном титровании.

После достижения постоянного значения потенциала (рН) продолжают титрование раствором реагента *по каплям* для нахождения КТТ при минимально возможном прибавляемом объеме титранта (рекомендованное число добавляемых капель в порции титранта приводится в описании каждой практической работы). Число капель определяется величиной ожидаемого скачка потенциала: чем он больше, тем меньшими порциями титранта можно титровать (минимальный объем - одна капля).

Запись результатов титрования ведут по форме, указанной в табл. 5.6, выражая объем титранта числом капель. После достижения скачка E (рН) как и прежде убеждаются в уменьшении и малом изменении ΔE (ΔрН) при дальнейшем титровании по каплям. Отмечают общий объем затраченного титранта (V₂).

Таблица 5.6. Результаты точного титрования

Объем раствора титранта, (капли)	Э.д.с., мВ (рН)	ΔE, мВ (ΔрН)
V ₁		
2 к		
4 к		
.....		
V ₂		

Расчетный и графические способы обнаружения КТТ.

Зная прибавленное число капель (N), вычисляют объем одной капли (V_к, мл):

$$V_k = \frac{V_2 - V_1}{N}.$$

Объем раствора реагента, точно отвечающий КТТ (V_{КТТ}), вычисляют по формуле:

$$V_{\text{КТТ}} = V_1 + \left[\left(m + \frac{n}{2} \right) V_k \right],$$

где m — число капель, прибавленных до скачка потенциала; n — число капель, составляющее порцию раствора титранта, вызвавшую скачок ΔE (ΔpH).

Содержание определяемого компонента m (г) рассчитывают по формуле:

$$m, \text{ г} = \frac{c_i \cdot V_{\text{титр}} \cdot V_i}{V_{\text{р}} \cdot 1000}, \quad (5.3.1)$$

Кроме расчетных, существуют **графические способы обнаружения КТТ**, заключающиеся в построении кривых титрования трех типов (рис. 5.3).

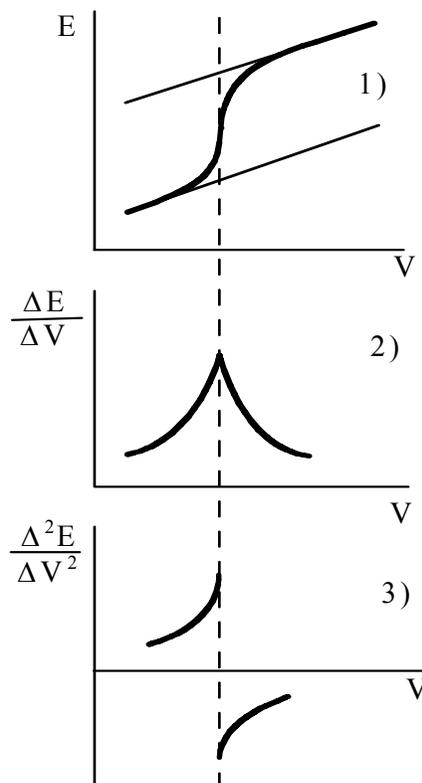


Рис. 5.3. Формы кривых потенциметрического титрования: интегральная (1); дифференциальная (2); кривая по второй производной (3).

1. Изображают графически зависимость E (pH) от объема титранта (V), т.е. строят *интегральную кривую* (рис. 5.3, 1). Точка перегиба на кривой отвечает КТТ, которая может совпадать или не совпадать с точкой эквивалентности (ТЭ). Для

нахождения точки перегиба проводят две параллельные касательные к пологим верхней и нижней частям кривой и соединяют их прямой таким образом, чтобы точка пересечения ее с кривой титрования делила эту прямую на две равные части (рис. 5.3, 1). Точка пересечения перпендикуляра, опущенного из этой точки, с осью абсцисс (осью V — объема титранта) показывает объем титранта, соответствующий КТТ.

2. Более простым и точным способом нахождения КТТ является графическое изображение зависимости величин первой производной $\Delta E/\Delta V$ от объема прибавленного титранта V (*дифференциальная кривая*). В этом случае кривая имеет пикообразную форму, максимум которой соответствует КТТ. Перпендикуляр, опущенный из точки пересечения двух восходящих ветвей кривой на ось абсцисс, показывает объем титранта, затраченный на завершение реакции (рис. 5.3, 2).

3. Для более точного нахождения КТТ, особенно в случае асимметричных кривых титрования или при малом скачке потенциала, следует пользоваться значением второй производной $\Delta^2 E/\Delta V^2$. Для нахождения КТТ по кривой зависимости $\Delta^2 E/\Delta V^2$ от V соединяют концы обеих ветвей кривой, которые находятся по разные стороны оси абсцисс. Точка пересечения полученной кривой с осью абсцисс показывает объем титранта, отвечающий КТТ (рис. 5.3, 3).

Кисотно-основное титрование

Потенциометрическая индикация КТТ позволяет дифференцированно титровать смеси кислот или оснований, либо многоосновных кислот (оснований) с точностью до 1%, если $K_1 : K_2 \geq 10^4$: при этом константа диссоциации слабой кислоты (основания) должна быть не ниже $n \cdot 10^{-8}$.

Кисотно-основное титрование выполняют с использованием рН-метра либо в автоматическом режиме на автотитраторах.

Работа 5

Определение соляной (уксусной) кислоты в растворе

Реагенты и аппаратура

Гидроксид натрия, NaOH, 0,1000 М стандартный раствор.
рН-метр, иономер.
Стеклоанный комбинированный электрод.

Выполнение определения. Аликвоту анализируемого раствора (10,00 мл) в стакане для титрования разбавляют небольшим количеством дистиллированной воды, погружают в раствор магнитный якорь, стеклянный электрод и электрод сравнения, осторожно включают мешалку и проводят *ориентировочное* титрование, прибавляя раствор NaOH порциями по 1,00 мл (*бюретку, заполненную раствором NaOH, слудует закрыть трубкой с натронной известью*). По результатам измерения рН в растворе обнаруживают скачок титрования.

Выполняют *точное* титрование новой аликвоты анализируемого раствора в тех же условиях, прибавляя в области КТТ титрант порциями по 2 капли.

Рассчитывают содержание соляной (уксусной) кислоты (г) в анализируемом растворе по формуле (5.3.1) (М. м. HCl CH_3COOH 36,5 и 60 г/моль, соответственно).

Окислительно-восстановительное титрование

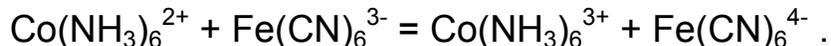
В окислительно-восстановительном титровании в качестве индикаторного обычно используют электрод из инертного металла (Pt, Au). Для получения отчетливого скачка на кривой титрования необходимо, чтобы разность стандартных (реальных) потенциалов окислительно-восстановительных пар титруемого компонента и титранта была достаточно велика: $\Delta E^0 > 0,36$ В при титровании с погрешностью 0,1%, если $n_1 = n_2 = 1$.

Окислительно-восстановительное титрование выполняют с использованием потенциометра, иономера, либо с использованием рН-метра (в режиме измерения потенциала).

Работа 6

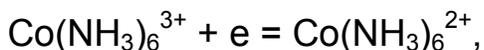
Определение кобальта(II) в растворе

Окислительно-восстановительное титрование Co(II) основано на реакции окисления комплексных ионов кобальта(II) гексацианоферратом(III) калия в аммиачной среде:

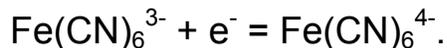


Аммиачный комплекс Co(III) имеет ярко-вишневую окраску, интенсивность которой возрастает по мере приближения к ТЭ. Данный метод является характерным примером, показывающим преимущества потенциометрической индикации КТТ по сравнению с использованием цветных индикаторов.

До ТЭ протекает электрохимическая реакция:



после ТЭ:



Реальные потенциалы этих реакций резко отличаются, обеспечивая большой скачок потенциала.

Реагенты и аппаратура

Гексацианоферрат(III) калия, 0,0500 М стандартный раствор.

Хлорид аммония, 20%-ный раствор.

Аммиак, водный 25%-ный раствор.

Иономер, потенциометр.

Индикаторный электрод, платиновый.

Электрод сравнения, хлоридсеребряный.

Выполнение определения. К аликвоте 10,00 мл анализируемого раствора в стакане для титрования мерным цилиндром прибавляют 10 мл раствора NH_4Cl и 10 мл раствора NH_3 . Полученный раствор разбавляют водой до ~ 60-70 мл, погружают в него электроды и выполняют *ориентировочное титрование*, фиксируя изменение потенциала и обнаруживая скачок титрования.

Проводят *точное титрование* новой порции анализируемого раствора, прибавляя по 2 капли титранта вблизи скачка титрования, устанавливают объем титранта, соответствующий КТТ.

Рассчитывают содержание кобальта (г) в анализируемом растворе по формуле (5.3.1) ($A. м. (Co) = 58,9 \text{ г/моль}$).

?
 **Вопросы для самоконтроля**

1. Изложите сущность потенциометрии. Как классифицируют потенциометрические методы анализа? Какое место занимает потенциометрия среди других электрохимических методов анализа?
2. Какие методы измерения э.д.с. существуют? Почему измерение равновесного потенциала необходимо проводить при $I=0$?
3. Что такое электрохимическая реакция? Каковы основные признаки обратимости электрохимической реакции? Какие факторы влияют на обратимость электродного процесса?
4. Какие основные типы электродных процессов используют в потенциометрии? Какие принципы положены в основу классификации электродов? Что такое электроды I и II рода?
5. Какой электрод называют индикаторным, а какой электродом сравнения? Какие требования к ним предъявляют? Приведите примеры индикаторных электродов и электродов сравнения, используемых в потенциометрии.
6. Что такое ионоселективные электроды? Каков принцип их работы? Каковы основные характеристики ионоселективных электродов? Как устроены фторид-селективный и стеклянный электроды? Чем ограничены интервалы pH, в которых выполняется электродная функция этих электродов?
7. Какова сущность потенциометрического титрования? Каковы его достоинства и недостатки? Что такое электрохимическая индикаторная реакция и какие требования к ней предъявляют?
8. Какой вид имеют кривые потенциометрического титрования? Какие способы обнаружения конечной точки титрования известны?

9. Чем объяснить появление скачка потенциала в области точки эквивалентности? Какие факторы влияют на величину скачка потенциала? Напишите уравнения основных индикаторных электрохимических процессов и электродных потенциалов до и после достижения точки эквивалентности (на примере кислотно-основных и окислительно-восстановительных реакций).
10. Какие индикаторные электроды используют в рН-метрии и в кислотно-основном титровании? По какому принципу выбирают индикаторные электроды в окислительно-восстановительном потенциометрическом титровании?

 [1]; [2]. Кн. 2. Гл. 10.1-10.2. С. 121-153; [3]. Гл. 6.1. С. 294-312; [5]. Кн. 2. Гл. 9. С. 179-210; [6]. Гл. 7. С. 111-141.