

Министерство образования и науки  
Российской Федерации  
ФГБОУ ВПО Российский химико-технологический  
университет им. Д.И.Менделеева

Новомосковский институт (филиал)

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ  
по физико-химическим методам анализа

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА  
Учебно-методическое пособие

Новомосковск  
2015

УДК 543.4

ББК

Л

Рецензент:

Д.х.н., профессор Новиков А.Н.

(НИ (филиал) ФГБОУ ВПО РХТУ им. Д.И. Менделеева)

Составители: Григорьев В.И.,

Миляев Юрий Фёдорович

Л125 «Лабораторный практикум по физико-химическим методам анализа. Электрохимические методы анализа». Учебно-методическое пособие. ФГБОУ ВПО РХТУ им. Д.И. Менделеева, Новомосковский институт (филиал) Новомосковск, 2015. - 50 с.

В пособии рассмотрены теоретические основы важнейших электрохимических методов анализа. Приведено описание приборов электрохимического анализа. Описаны правила оформления журналов к лабораторным работам. Представлен порядок выполнения лабораторных работ.

В приложениях изложены вопросы к допускам к лабораторным работам и вопросы к коллоквиуму по электрохимическим методам анализа.

Учебно-методическое пособие составлено с учетом компетентностного подхода к обучению в соответствии с требованиями ГОС ВПО.

## СОДЕРЖАНИЕ

|                                                                                                                                 |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Введение .....                                                                                                                  | 2  |
| 1. Оборудование лаборатории электрохимических методов анализа .....                                                             | 5  |
| 1.1 рН метр-милливольтметр «рН – 121» .....                                                                                     | 5  |
| 1.2 рН метр-милливольтметр «рН – 673 М» .....                                                                                   | 5  |
| 1.3 Ионмер универсальный «ЭВ – 74» .....                                                                                        | 6  |
| 1.4 Кондуктометр ММ34-34 .....                                                                                                  | 6  |
| 1.5 Установка для кулонометрического титрования .....                                                                           | 6  |
| 1.6 Амперометрическая установка .....                                                                                           | 7  |
| 1.7 Вольтамперометрическая установка .....                                                                                      | 8  |
| 2. Потенциометрия .....                                                                                                         | 10 |
| 2.1. Прямая потенциометрия .....                                                                                                | 11 |
| 2.2. Потенциометрическое титрование .....                                                                                       | 13 |
| 2.3. Лабораторные работы .....                                                                                                  | 14 |
| Работа 1-Э. Потенциометрическое определение смеси хлороводородной и фосфорной кислот .....                                      | 14 |
| Работа 2-Э. Потенциометрическое определение смеси хлороводородной и борной кислот с использованием неводного растворителя ..... | 16 |
| Работа 3-Э. Потенциометрическое определение дихромата калия .....                                                               | 18 |
| Работа 4-Э. Потенциометрическое определение кобальта .....                                                                      | 19 |
| Работа 5-Э. Ионметрическое определение нитратов .....                                                                           | 20 |
| Работа 6-Э. Ионметрическое определение калия .....                                                                              | 22 |
| 3. Кондуктометрия .....                                                                                                         | 22 |
| 3.1. Кондуктометрический метод анализа .....                                                                                    | 22 |
| 3.2. Кондуктометрическое титрование .....                                                                                       | 23 |
| 3.3. Лабораторные работы .....                                                                                                  | 24 |
| Работа 8-Э. Определение хлороводородной, уксусной кислот и хлорида аммония в смеси .....                                        | 24 |
| Работа 9-Э. Определение ацетата и гидроксида натрия в смеси .....                                                               | 26 |
| 4. Амперометрический метод анализа .....                                                                                        | 28 |
| 4.1. Вольтамперометрический и амперометрический методы анализа .....                                                            | 28 |
| 4.2. Амперометрическое титрование .....                                                                                         | 29 |
| 4.2.1. Выбор потенциала амперометрического титрования .....                                                                     | 30 |
| 4.3. Лабораторные работы .....                                                                                                  | 31 |
| Работа 10-Э. Амперометрическое титрование цинка .....                                                                           | 31 |
| Работа 11-Э. Амперометрическое титрование дихромата калия .....                                                                 | 32 |
| 5. Вольтамперометрия .....                                                                                                      | 33 |
| 5.1. Инверсионные методы .....                                                                                                  | 34 |
| 5.2. Лабораторные работы .....                                                                                                  | 36 |
| Работа 12-Э. Вольтамперометрическое определение цинка, свинца и меди в смеси .....                                              | 36 |
| Работа 13-Э. Вольтамперометрическое определение германия .....                                                                  | 37 |
| Работа 14-Э. Вольтамперометрическое определение витамина В <sub>12</sub> .....                                                  | 39 |
| 6. Кулонометрия .....                                                                                                           | 39 |
| 6.1. Прямой кулонометрический метод анализа .....                                                                               | 39 |
| 6.2. Кулонометрическое титрование .....                                                                                         | 40 |
| 6.3. Лабораторные работы .....                                                                                                  | 40 |
| Работа 15-Э. Кулонометрическое определение хлороводородной и фосфорной кислот в смеси .....                                     | 40 |
| Работа 16-Э. Кулонометрическое определение дихромата калия .....                                                                | 42 |
| 7. Комплексные задания .....                                                                                                    | 44 |
| Работа 17-Э. Определение содержания окислителя в пробе .....                                                                    | 44 |
| Работа 18-Э. Определение содержания хлороводородной и фосфорной кислот в пробе .....                                            | 44 |
| Работа 19-Э. Определение содержания цинка в пробе .....                                                                         | 44 |
| 8. Оценка погрешности результатов определений .....                                                                             | 45 |
| Приложение 1 Требования к оформлению журнала к лабораторной работе .....                                                        | 46 |
| Приложение 2 Вопросы к допуску к работам по отдельным темам .....                                                               | 46 |
| Приложение 3 Теоретические вопросы к коллоквиуму по теме «Электрохимические методы анализа» .....                               | 47 |
| Приложение 4 Справочная информация .....                                                                                        | 49 |
| Рекомендуемая литература .....                                                                                                  | 50 |

## Введение

Лабораторный практикум по физико-химическим методам анализа в разделе «электрохимические методы анализа» включает в себя работы, относящиеся к дисциплинам «Аналитическая химия» (направление подготовки «Химия»), «Аналитическая химия и физико-химические методы» (направление подготовки «Химическая технология»), «Физико-химические методы анализа» (направление подготовки «Химическая технология» профиль «Машины и аппараты химических производств»), «Методы и средства измерений» (направление подготовки «Стандартизация и метрология» профиль «Стандартизация и сертификация»)

Электроаналитическая химия включает методы анализа, основанные на физических явлениях, которые происходят на электродах контактирующих с анализируемым раствором. Согласно рекомендациям ИЮПАК их классифицируют на две группы:

Методы, основанные на электродных реакциях в отсутствие тока (потенциометрия) или под током (вольтамперометрия, кулонометрия, электрогравиметрия).

Методы, не учитывающие электродные реакции и строение двойного электрического слоя (кондуктометрия).

В электрохимических методах аналитическими сигналами служат физические параметры (напряжение, ток, сопротивление), которые фиксируют либо при прямых измерениях, основанных на линейной зависимости «состав-сигнал», либо для нахождения точки эквивалентности в титриметрии.

Чувствительность методов существенно зависит от объектов определения и контролируемого параметра, минимально определяемая концентрация составляет от  $10^{-9}$  –  $10^{-5}$  моль/л. Электрохимические методы точны, хорошо воспроизводимы, могут быть легко автоматизированы. Все это способствует увеличению числа приборов, предназначенных для анализа комбинированными методами, например в жидкостной хроматографии успешно используют вольтамперометрические и кондуктометрические датчики.

В разделы 2,3,4,6 включены лабораторные работы по наиболее распространенным в практике заводских лабораторий электрохимическим методам.

В разделе 5 представлены работы, демонстрирующие возможности вольтамперометрических методов в определении органических и неорганических соединений.

В разделе 7 предложены комплексные задания, которые выполняются студентами направления подготовки «Химия» в рамках курсовой работы с использованием различных электрохимических методов.

Раздел 8 содержит порядок оценки погрешности результатов измерений, полученных в ходе выполнения лабораторных работ.

В приложении 1 изложены требования к оформлению журнала к лабораторной работе.

В приложении 2 приведены вопросы к допуску к работам по отдельным темам.

Приложение 3 содержит теоретические вопросы к коллоквиум по теме «Электрохимические методы анализа».

При подготовке и выполнении лабораторных работ студент приобретает, развивает и закрепляет следующие компетенции (табл.1)

Таблица 1

Компетенции, осваиваемые при выполнении лабораторных работ по электрохимическим методам анализа

| Направление профиля подготовки | Код   | Содержание компетенции                                                                                                                                                                                                          | Формы освоения компетенции и контроль |
|--------------------------------|-------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|
| 1                              | 2     | 3                                                                                                                                                                                                                               | 4                                     |
| Химическая технология          | ОК-1  | Культура мышления, способность к обобщению, анализу, восприятию информации, постановке цели и выбору средств ее достижения                                                                                                      | Д, РК                                 |
|                                | ОК-13 | Понимать роль охраны окружающей среды и рационального природопользования для развития и сохранения цивилизации                                                                                                                  | Д,КК                                  |
|                                | ПК-1  | Способность и готовность использовать основные законы естественнонаучных дисциплин в профессиональной деятельности, применять методы математического анализа и моделирования, теоретического и экспериментального исследования; | ВР,СР                                 |
|                                | ПК-3  | Использовать знания о строении вещества, природе химической связи в различных классах химических соединений для понимания свойств материалов и механизма химических процессов, протекающих в окружающем мире;                   | КК,Д                                  |
| Стандартизация и метрология    | ОК-4  | Способность и готовность приобретать с большой степенью самостоятельности новые знания, используя современные образовательные и информационные технологии;                                                                      | СР,РК                                 |
|                                | ПК-3  | Выполнять работы по метрологическому обеспечению и техническому контролю; использовать современные методы измерений, контроля, испытаний и управления качеством;                                                                | ВР                                    |
|                                | ПК-17 | Проводить изучение и анализ необходимой информации, технических данных, показателей и результатов работы, их обобщение и систематизацию, проводить необходимые расчеты с использованием современных технических средств;        | Д, ВР, КК                             |
| Химия                          | ОК-6  | Использовать основные законы естественнонаучных дисциплин в профессиональной деятельности, применять методы математического анализа и моделирования, теоретического и экспериментального исследования;                          | Д, ВР, КК, СР                         |

|          |       |                                                                                                                                                                                                                         |               |
|----------|-------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|
|          | ОК-7  | Уметь работать с компьютером на уровне пользователя и способность применять навыки работы с компьютерами, как в социальной сфере, так и в области познавательной и профессиональной деятельности                        | ВР, СР        |
|          | ОК-14 | Уметь работать в коллективе, готовность к сотрудничеству с коллегами, способность к разрешению конфликтов и социальной адаптации                                                                                        | Д, ВР, РК     |
|          | ПК-1  | Понимать сущность и социальную значимость профессии, основных перспектив и проблем, определяющих конкретную область деятельности                                                                                        | Д, КК.        |
|          | ПК-2  | Владеть основами теории фундаментальных разделов химии (прежде всего неорганической, аналитической, органической, физической, химии высокомолекулярных соединений, химии биологических объектов, химической технологии) | Д, КК,        |
|          | ПК-3  | Способность применять основные законы химии при обсуждении полученных результатов, в том числе с привлечением информационных баз данных;                                                                                | ВР            |
|          | ПК-4  | Владеть навыками химического эксперимента, основными синтетическими и аналитическими методами получения и исследования химических веществ и реакций                                                                     | ВР            |
|          | ПК-6  | Владеть навыками работы на современной учебно-научной аппаратуре при проведении химических экспериментов                                                                                                                | ВР            |
|          | ПК-7  | Иметь опыт работы на серийной аппаратуре, применяемой в аналитических и физико-химических исследованиях                                                                                                                 | 3,4,5<br>Д, В |
|          | ПК-8  | Владеть методами регистрации и обработки результатов химических экспериментов                                                                                                                                           | ВР            |
|          | ПК-9  | Владеть методами безопасного обращения с химическими материалами с учетом их физических и химических свойств, способностью проводить оценку возможных рисков                                                            | ВР            |
| Механики | ПК-2  | Способность использовать основные естественнонаучные законы для понимания окружающего мира и явлений природы                                                                                                            | Д, КК, СР     |
|          | ПК-7  | Уметь применять методы стандартных испытаний по определению физико-механических свойств и технологических показателей используемых материалов и готовых изделий;                                                        | ВР            |

Обозначения, использованные в табл.1:

Д- подготовка и получение допуска к работе;

ВР- оформление и выполнение лабораторной работы;

КК- подготовка и сдача коллоквиума;

СР –самостоятельная работа

## 1. ОБОРУДОВАНИЕ ЛАБОРАТОРИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

В лабораторном практикуме по аналитической химии и ФХМА используются следующие приборы и установки.

### 1.1 рН метр-милливольтметр «рН-121»

«рН-121» предназначен для измерения разности потенциалов в диапазоне от -1,0 до 1,4 В или рН в диапазоне от -1,0 до 14,0 единиц. В качестве датчика используют индикаторный электрод и электрод сравнения.

С помощью двух рядов вертикально расположенных переключателей осуществляют выбор режима работы прибора и его чувствительность.

Режим работы:

рН – измерение водородного показателя раствора (индикаторный электрод – стеклянный);

$\pm mV$  – измерение ЭДС датчика в окислительно-восстановительных системах (индикаторный электрод – платиновый);

изм. 1,2 – выбор разъема для подключения индикаторного электрода (1 или 2);

0,τ – отключение электродной системы.

Диапазоны измерения:

грубая шкала:  $-1 \div 14 pH$   $(-100-1400 mV)$   $(0-100^\circ C)$

чувствительные шкалы:

$-1 \div 4 pH$   $(-100-400 mV)$

$4 \div 9 pH$   $(400-900 mV)$

$9 \div 14 pH$   $(900-1400 mV)$

Изменять положение потенциометров «Калибровка», «рН», «Крутизна» не рекомендуется.

### 1.2 рН метр-милливольтметр «рН-673»

«рН-673 М» предназначен для измерения разности потенциалов в диапазоне от -1,0 до 1,4 В или рН в диапазоне от -1,0 до 14,0 единиц. В качестве датчика используют индикаторный электрод и электрод сравнения. С помощью двух рядов вертикально расположенных переключателей осуществляют выбор режима работы прибора и его чувствительность.

Режимы работы:

рН – измерение водородного показателя раствора (индикаторный электрод – стеклянный);

$\pm mV$  – измерение напряжения датчика в окислительно-восстановительных системах (индикаторный электрод – платиновый)

Диапазоны измерения:

грубая шкала:  $-1 \div 14 pH$   $(-100 \div 1400 mV)$

чувствительные шкалы:

$-1 \div 4 pH$   $(-100-400 mV)$

$4 \div 9 pH$   $(400-900 mV)$

$9 \div 14 pH$   $(900-1400 mV)$

диапазон  $-10 \div 40 mV$  предназначен при использовании прибора в качестве нуль-индикатора.

Регулятор температуры устанавливают в положение  $20^\circ C$ . Перемещать потенциометр «буфер» не рекомендуется.

### 1.3 Ионметр универсальный «ЭВ-74»

«ЭВ-74» предназначен для измерения разности потенциалов в диапазоне от -1,0 до 1,9 В или рХ в диапазоне от -1,0 до 19,0 единиц. В качестве датчика используют индикаторный электрод и электрод сравнения.

С помощью двух рядов вертикально расположенных переключателей осуществляют выбор режима работы прибора и его чувствительность.

Режимы работы:

рХ  – измерение показателя активности Х-ионов в растворе (индикаторный электрод – Х-селективный);

(±) – измерение напряжения датчика в окислительно-восстановительных системах (индикаторный электрод – платиновый);

t° – отключение электродной системы, установка температуры раствора.

Диапазоны измерения:

грубая шкала: -1÷9 рХ (-100-1900мВ) (0-100°С)

чувствительные шкалы:

-1÷4 рХ (-100-400 мВ)

4÷9 рХ (400-900 мВ)

9÷14 рХ (900-1400 мВ)

14÷19 рХ (1400-1900 мВ)

Изменять положение потенциометров «Калибровка», «рХ», «Крутизна» не рекомендуется.

### 1.4 Кондуктометр ММ34-04

«ММ34-04» предназначен для измерения электрического сопротивления растворов электролитов и используется при кондуктометрическом титровании, определении концентрации растворов индивидуальных веществ и контроля степени очистки воды от неорганических примесей. В качестве датчика используют специальную ячейку с двумя покрытыми платиновой чернью электродами.

Измерение сопротивления раствора основано на его компенсации (выравнивании) вручную с помощью декадных потенциометров, расположенных на лицевой панели прибора. Момент полной компенсации определяют по минимальному значению тока на стрелочным нуль-индикаторе.

Режим измерения – «активный», тумблер в положении «Амплитуда». Положение потенциометров «Емк. компенсация», «Точно» в этом режиме произвольное.

Вывод прибора на рабочий режим производят потенциометрами «Усиление» и «Чувств.». Оптимальный режим характеризуется:

Заметным отклонением стрелки нуль-индикатора при изменении положения третьей (наименьшей по величине) ручки регулятора сопротивлений на одну декаду;

Положение стрелки на момент компенсации от 5 до 25 мкА.

**Примечание.** Для эффективного перемешивания титруемого раствора и устойчивых показаний прибора уровень раствора электролита в измерительной ячейке должен находиться выше отверстий в кондуктометрической ячейке.

### 1.5 Установка для кулонометрического титрования

Предназначена для автоматического титрования в методах нейтрализации и оксидиметрии. Генерация титранта на платиновом электроде происходит с постоянной скоростью в

гальваностатическом режиме. В качестве датчика используют двухэлектродную потенциометрическую систему на базе pH-метр-милливольтметров pH-121 (см. раздел 1.1.1) или ЭВ-74 (см. раздел 1.1.3).

Установка рассчитана на два рабочих места (рис. 1.1). Каждое место имеет автономное включение тока. Перед началом титрования (включением тока) необходимо привести все блоки установки в рабочее положение, а именно:

Установить режим работы приборов pH-121 (ЭВ-74) в положение pH ( $+mV$ ), диапазон измерения  $1\pm 14$  ( $1\pm 19$ );

Добиться равномерного перемешивания анализируемого раствора;

Убедиться в перемещении диаграммы и регистрации сигнала самописцем.

В момент начала титрования, одновременно с включением тока, на диаграмме делают метку, служащую при дальнейшей обработке кривой, для определения времени достижения точки эквивалентности.

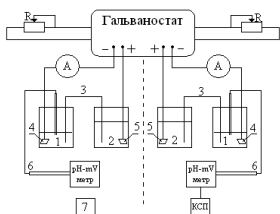


Рис. 1.1 Блок-схема установки для кулонометрического титрования.

Гальваностат – источник стабилизированного постоянного тока;

A - миллиамперметр;

R – декадное сопротивление для регулировки тока генерации титранта;

1 – анализируемый раствор (катодное пространство);

2 – раствор сульфата натрия (анодное пространство);

3 – электролитический мостик (раствор KCl, насыщ.);

4 – генераторный платиновый электрод (катод);

5 – противозлектрод (анод);

6 – потенциометрический двухэлектродный датчик приборов pH – 121 или ЭВ – 74;

7 – секундомер;

КСП – контролирующий самопишущий прибор.

#### Примечания.

При отклонении тока от заданного значения допустима его ручная регулировка декадным потенциометром R;

В случае малых значений тока и невозможности его настройки, необходимо сменить раствор хлорида калия в солевом мостике;

Заканчивать титрование следует после получения характерной S-образной кривой, симметричной относительно точки эквивалентности, положение которой определяют графически методом трех касательных.

### 1.6. Амперометрическая установка

Предназначена для полуавтоматического титрования в методах осаждения, комплексонометрии и оксидиметрии.

Индикацию точки эквивалентности проводят по току восстановления (окисления) титранта, определяемого вещества или продукта химической реакции на рабочем (платиновом) электроде. В качестве датчика используют стандартную вольтамперометрическую трехэлектродную систему, включающую в себя:

- рабочий платиновый электрод (РЭ);
- электрод сравнения (хлорсеребряный) (ЭС);
- вспомогательный электрод (ВЭ).

Функции потенциостата выполняет полярографический анализатор (РА-2). Он позволяет:

Поддерживать постоянным заданное значение потенциала рабочего электрода относительно электрода сравнения;

Автоматически изменять значение потенциала в режиме регистрации вольтамперных кривых и фиксировать их на самописце.

В состав установки (рис. 1.2) входит блок автоматического титрования (БАТ), управляющий электромагнитным клапаном (К) и позволяющий в «ручном» режиме дозировать подачу титранта из бюретки в ячейку.

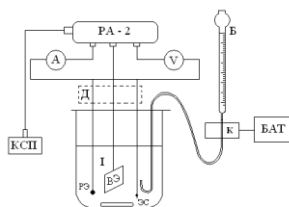


Рис. 1.2. Блок – схема установки для амперометрического титрования и вольтамперометрических исследований.

РА – 2 – полярографический анализатор (потенциостат);

КСП – самопишущий прибор;

Д – вольтамперометрический трехэлектродный (РЭ, ЭС, ВЭ) датчик;

1 – анализируемый раствор;

А – цифровой регистратор тока в цепи РЭ – ВЭ;

V – цифровой регистратор потенциала РЭ относительно ЭС;

БАТ – блок управления подачи титранта;

К – клапан;

Б – микробюретка с титрантом.

#### Примечания.

Регистрация потенциала и тока возможна лишь при погруженном в раствор датчике;

Обязательным компонентом раствора является фоновый электролит ( $Na_2SO_4$ ,  $KCl$ ,  $KNO_3$  и т.п.).

При наличии в растворе электроактивного компонента и его разряде, показания измерителя тока устойчивы при равномерном вращении мешалки, либо, что нежелательно из-за замедления определения, без перемешивания анализируемого раствора.

### 1.7. Вольтамперометрическая установка

Предназначена для определения электроактивных компонентов и научно-исследовательских работ.

В состав установки входят (рис. 1.3):

- Полярограф универсальный (ПУ-1);

- Двухкоординатный самописец (X,Y);
- Стационарный ртутный электрод (СРЭ);
- Микро-ЭВМ и согласующее устройство (СУ);
- Анализируемый раствор (А);
- Трехэлектродный датчик (Д).

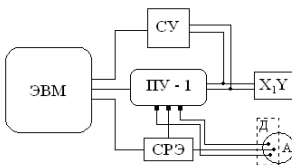


Рис. 1.3. Блок-схема вольтамперометрической установки.

Полярограф ПУ-1. Многофункциональный прибор, позволяющий фиксировать вольтамперные кривые в режимах: постоянноток, переменноток (емкостная или фарадеевская составляющая), квадратноволновый, дифференциально-импульсный. Рабочие электроды – капаящий ртутный электрод, СРЭ, платиновый, стеклогуглеродный. Управление прибором осуществляется с лицевой панели и с помощью ЭВМ.

СРЭ представляет собой модуль, позволяющий сформировать и удерживать на кончике капилляра (рабочего электрода) ртутную каплю. По команде оператора, на контролируемое ЭВМ время, электромагнитный клапан открывает доступ ртути из резервуара в капилляр. При этом происходит образование ртутной капли по всем характеристикам идентичной предыдущей (равный объем и свободная от органических примесей и продуктов электролиза поверхность).

Трехэлектродный датчик состоит из рабочего электрода (РЭ), электрода сравнения (ЭС) и вспомогательного (платинового) электрода (ВЭ). ВЭ помогает изменять, а ЭС контролировать потенциал рабочего электрода. При наличии в анализируемом растворе электроактивных компонентов инициируемый при определенном потенциале РЭ электродный процесс приводит к электронным переходам, а, следовательно, к появлению сигнала (тока), который усиливается полярографом и фиксируется самописцем в виде вольтамперной кривой.

Микро-ЭВМ обычно используют для управления СРЭ и ПУ-1. Время формирования ртутной капли задается либо в обслуживающей работу ЭВМ программе, либо с пульта ЭВМ.

Согласующее устройство используется для передачи информации от полярографа к ЭВМ и, после ее обработки, от ЭВМ к двухкоординатному самописцу.

При работе ПУ-1 в комплексе с ЭВМ под управлением специальной программы у исследователя появляются дополнительные возможности:

- автоматизация процесса регистрации и обработки аналитической информации;
- десятикратное повышение чувствительности ПУ-1 за счет вычитания фонового сигнала;
- снижением погрешности результатов анализа.

## 2. ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ

Потенциометрический метод анализа основан на измерении разности потенциалов (напряжения)  $\mathcal{E}$  двухэлектродного гальванического элемента:

$$\mathcal{E} = \varphi_1 - \varphi_2 \quad (2.1)$$

где  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  - потенциалы электродов - сравнения и индикаторного (см. приложение).

Электродный потенциал характеризует разность электростатических потенциалов между электродом и находящимся с ним в контакте электролитом. Его появление вызвано образованием у поверхности электрода двойного электрического слоя. Значение электродного потенциала определить невозможно, поэтому измеряют напряжение гальванического элемента, составленного из исследуемого (индикаторного) и стандартного (сравнения) электродов.

Индикаторным называют электрод, потенциал которого зависит от активности (концентрации) определенных ионов в растворе. Эти ионы называют потенциалопределяющими для данного электрода.

Электрод сравнения изготовлен таким образом, что его потенциал постоянен и не зависит от состава раствора.

Существующие электроды подразделяют на два основных класса:

- электрообменные электроды, в которых ток через границу раздела фаз электрод-раствор переносится электронами;
- ионоселективные (мембранные) электроды, в которых ток через границу раздела фаз обусловлен перемещением (обменом) ионов.

Независимо от природы электрода при условии установления равновесия с участием потенциалопределяющих ионов возникающий на нем потенциал может быть определен по уравнению:

$$\varphi = \varphi' + \frac{0,059}{n} \lg \alpha \quad (2.2)$$

где  $\varphi'$  - величина, постоянная при данной температуре;

$n$  - количество электронов, участвующих в равновесном процессе восстановления/окисления одного потенциалопределяющего иона или молекулы;

$\alpha$  - активность потенциалопределяющих ионов или молекул

Для электронообменных электродов член уравнения Нернста  $\varphi'$  представляет собой стандартный окислительно-восстановительный потенциал  $\varphi_{298}^\circ$

Для серебряного электрода в растворе соли серебра:

$$\varphi_{\text{Ag}} = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + 0,059 \lg \alpha_{\text{Ag}^+} \quad (2.3)$$

Для хлорсеребряного электрода с учетом, что

$$\varphi_{\text{Ag}^+/\text{AgCl}} = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + 0,059 \lg K_{\text{S}(\text{AgCl})}$$

(где  $K_{S(AgCl)}$  - произведение растворимости AgCl):

$$\varphi_{Ag^+/AgCl} = \varphi_{Ag^+/AgCl}^{\circ} - 0,059 \lg a_{Cl^-} \quad (2.4)$$

Для платинового электрода в растворе, содержащем окислительно-восстановительную систему  $Ox + ne \rightleftharpoons Red$

$$\varphi_{Pt} = \varphi_{Ox/Red}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{\alpha_{Ox}}{\alpha_{Red}} \quad (2.5)$$

где  $\alpha_{Ox}$  и  $\alpha_{Red}$  - активность окисленной и восстановленной форм вещества соответственно.

Существующие ионоселективные электроды можно разделить на электроды с твердой, жидкой мембранами и стеклянные электроды. Для них постоянной величиной, индивидуальной для каждого электрода является мембранный потенциал, величина которого зависит от множества факторов, в том числе от состава внутреннего раствора и вида внутреннего электрода сравнения. Фактически эти электроды состоят из двух последовательно соединенных электродов, а потенциал равен разности потенциалов внутреннего электрода сравнения и контактирующей с анализируемым раствором мембраны.

Для кальциевого электрода в растворе соли Ca(II):

$$\varphi_{Ca} = \varphi_m^{\circ} + 0,0295 \lg a_{Ca^{2+}} \quad (2.6)$$

Для стеклянного электрода в водном растворе:

$$\varphi = \varphi_m^{\circ} + 0,059 \lg a_{H^+} \quad (2.7)$$

$$\varphi = \varphi_m^{\circ} - 0,059 pH \quad (2.8)$$

Стеклянные электроды, хотя и имеют твердую мембрану из ионоселективного стекла, но по механизму ионного обмена идентичны электродам с жидкой мембраной. На основе использования различных сортов специальных ионоселективных стекол и растворов с соответствующими однозарядными катионами металлов разработан ряд катионочувствительных электродов со стеклянной мембраной. Наиболее широко стеклянные электроды используют для измерения pH. Они удобны в работе в любых без ограничений водных растворах с  $pH < 13$ . При этом диапазон определяемых концентраций протонов (и гидроксид-ионов) составляют  $10 - 10^{-13} M$ , т.е. охватывает беспрецедентную для всех других аналитических методов рабочую область в 14 единиц pH.

Потенциометрические методы определения можно разделить на прямую потенциометрию (ионометрию) и потенциометрическое титрование.

### 2.1. Прямая потенциометрия

В прямой потенциометрии иногда используют электроды первого рода (медный, серебряный). Потенциал индикаторного электрода находят из выражения (2.1) и, используя уравнения Нернста (2.2), определяют активность потенциалопределяющего иона в растворе.

Ионометрия - метод анализа с использованием ионоселективных индикаторных электродов. Основными приемами количественного определения в ионометрии являются:

- метод с расчетом по уравнению Нернста;
- метод градуировочного графика;
- метод добавок.

Первый метод основан на регистрации электродвижущей силы измерительной системы в анализируемом растворе  $\mathcal{E}$  и расчете активности определяемого компонента с помощью функции Нернста. Он используется при периодической (не менее 1 раза в месяц) настройке прибора по специальным стандартизованным (буферным) растворам. Используется только для компонентов, имеющих индивидуальную шкалу индикации на измерительном приборе, а именно при определении рН (рХ).

#### Метод градуировочного графика.

Основан на предварительной регистрации « $\mathcal{E}$ – $\lg C_{\text{СТ}}$ » -зависимости, которая характеризует связь между значением сигнала потенциометрического датчика и концентрацией потенциалоопределяющих ионов, содержащихся в специально приготовленных стандартных растворах (рис.2.9). Концентрацию определяемого компонента в анализируемом растворе определяют исходя из этой зависимости.

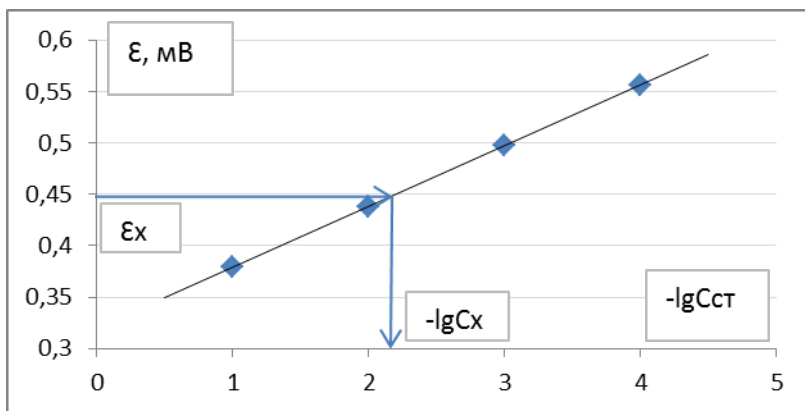


Рис. 2.1. Градуировочная зависимость

#### Метод добавок.

Применим при наличии линейной зависимости « $\mathcal{E}$ – $\lg C_{\text{СТ}}$ ». Проводят два измерения сигнала анализируемого раствора – до и после введения добавки одноименных с определяемыми ионов с известной концентрацией  $C_{\text{доб}}$ .

Концентрацию определяемого компонента рассчитывают исходя из разности двух измерений  $\Delta \mathcal{E}$  до и после введения добавок:

$$C_x = \left[ \frac{C_{\text{доб}}}{10 \cdot \exp \left( \frac{\frac{\Delta \mathcal{E}}{0,059} - 1}{n} \right)} \right] \quad (2.9)$$

Метод добавок компенсирует влияние на потенциал электрода неизвестных компонентов, содержащихся в пробе (матрице образца) и поэтому позволяет получить более достоверные результаты в сложных растворах с переменным составом матрицы.

## 2.2. Потенциометрическое титрование

Метод анализа наиболее часто используемый на практике. Характеризуется значительно меньшей, чем в прямой потенциометрии, погрешностью определения; не требует тщательной настройки прибора по стандартным растворам.

Потенциометрическое титрование основано на регистрации разности потенциалов двухэлектродного датчика от объема прилитого титранта (рис. 2.2). Точка эквивалентности находится методом трёх касательных, проводимых к наиболее прямолинейным участкам кривой. Более точное определение эквивалентного объема титранта достигается при построении дифференциальной зависимости.

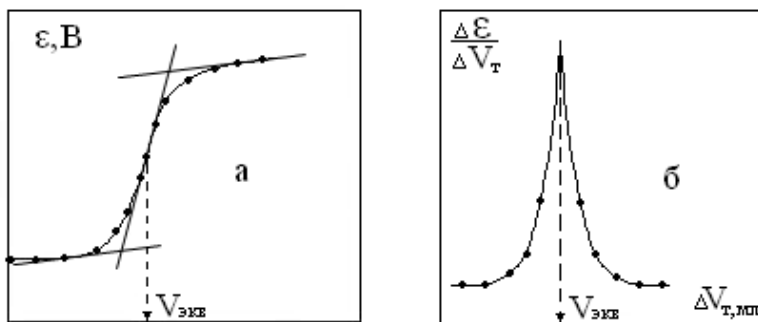


Рис. 2.2. Обычная (а) и дифференциальная (б) кривые потенциометрического титрования.

В качестве индикаторных электродов используют металлические или мембранные электроды, чувствительные к определяемому иону или иону, входящему в состав титранта. При кислотно-основном титровании – это стеклянный электрод, входящий в комплект рН-метров. В комплексонометрическом и осадительном титрованиях в качестве индикаторного используют обратимые электроды, одноименные с определяемым катионом (медный, цинковый, ртутный – электроды 1 рода) или соответствующие ионоселективные электроды.

При окислительно-восстановительном титровании практическое использование находят электроды двух типов: электрод  $m_A$  чувствительный к компонентам химической реакции и электрод из благородного металла, чаще всего платины.

Массу определяемого компонента в титруемом растворе рассчитывают по формуле прямого титрования:

$$m_A = \frac{C_B \cdot V_{\text{экв}(B)} \cdot M_{\text{экв}(A)}}{1000}, \text{ где} \quad (2.10)$$

$C_B$  – характеристики титранта: концентрация (моль/л) и эквивалентный объем (мл);  
 $M_{\text{экв}(A)}$  – молярная масса эквивалента (эквивалентная масса) определяемого вещества.

#### 2.4. Лабораторные работы

##### Работа 1-Э

Потенциометрическое определение хлороводородной и фосфорной кислот в смеси.

Метод потенциометрического титрования, для определения хлороводородной и фосфорной кислот в смеси, используют наряду с кулонометрическим и индикаторным методами. Он основан на различной степени ионизации кислот.

Определение проводят с помощью двухэлектродного датчика pH (рис. 2.3) на базе приборов pH-121 (pH-673M, ЭВ-74). В ходе титрования фиксируют зависимость pH анализируемого раствора от объема прилитого титранта  $V_B$  (рис. 2.4).

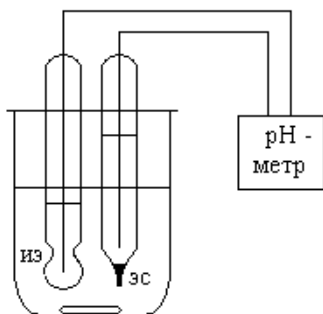


Рис. 2.3. Датчик pH.

ИЭ – индикаторный (стеклянный электрод)  
 ЭС – электрод сравнения (хлорсеребряный)

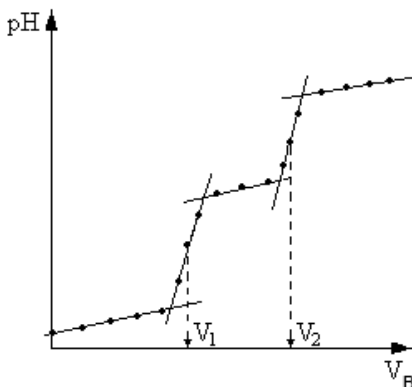
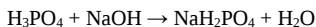
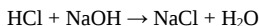


Рис. 2.4. Кривая титрования.

Определяемые компоненты:  
 $\text{HCl}$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .  
 Титрант:  $\text{NaOH}$

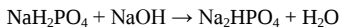
В первую очередь в реакцию с титрантом вступают протоны, выделившиеся в результате полной диссоциации  $\text{HCl}$  и протоны, выделившиеся при диссоциации  $\text{H}_3\text{PO}_4$  по первой ступени ( $\text{p}K_1=2,15$ ).

Потенциометрическая кривая титрования смеси  $\text{HCl} + \text{H}_3\text{PO}_4$  имеет два скачка pH. Первый скачок характеризует нейтрализацию всех протонов  $\text{HCl}$  и первой ступени  $\text{H}_3\text{PO}_4$ :



На кривой титрования протекание этих реакций отражено в виде первого скачка титрования ( $V_1$ ).

Второй скачок ( $V_2$ ), соответствует титрованию дигидрофосфат-ионов, образующихся при нейтрализации  $\text{H}_3\text{PO}_4$  по первой ступени:



Объем титранта, пошедшего на титрование второй ступени  $\text{H}_3\text{PO}_4$  равен  $V_2 - V_1$ .

Поскольку объемы титранта, пошедшего на титрование первой и второй ступени  $\text{H}_3\text{PO}_4$  равны между собой, то на фосфорную кислоту по двум ступеням идет  $2(V_2 - V_1)$  мл титранта.

#### Методика определения.

Регистрируют 3-5 кривых титрования аликвотного объема смеси кислот, приливая из бюретки раствор  $\text{NaOH}$  порциями по 0,5 мл до и после скачка pH, и по 0,2 мл в области скачка титрования.

#### Реактивы.

Ячейка: 1. 10 мл раствора пробы из колбы вместимостью 100 мл.

2. 10 мл дистиллята.

Бюретка: Раствор титранта - 0,5 М  $\text{NaOH}$

Результаты титрований фиксируют в таблице:

| Титрование № | $V_B$ , мл | 0 | 0,5 | 1,0 | ... | ... | ... |
|--------------|------------|---|-----|-----|-----|-----|-----|
| 1            | pH         |   |     |     |     |     |     |
| 2            | pH         |   |     |     |     |     |     |
| 3            | pH         |   |     |     |     |     |     |

На миллиметровке строят кривые титрования и находят эквивалентные объемы  $V_1$  и  $V_2$ .

Содержание  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$  определяют по формулам:

$$m_{\text{HCl}} = \frac{C_B \cdot V_{\text{экв}}'' \cdot M_{\text{Э}}(\text{HCl})}{1000} \cdot \frac{V_K}{V_n} ; \quad V_{\text{экв}}' = V_2 - V_1 ;$$

$$m_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{C_B \cdot V_{\text{экв}}' \cdot M_{\text{Э}}(\text{H}_3\text{PO}_4)}{1000} \cdot \frac{V_K}{V_n} ; \quad V_{\text{экв}}'' = V_1 - (V_2 - V_1) = 2V_1 - V_2 ; \text{ где}$$

$C_B$ - концентрация титранта, моль/л;

$V_{\text{экв}}'', V_{\text{экв}}'$  -эквивалентные объемы титранта, пошедшие на титрование  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$

соответственно;

$V_1$  - объем титранта, пошедший на титрование по первой ступени, мл;

$V_2$  – объем титранта, пошедший на титрование первой и второй ступеням, мл;

$M_{\text{Э}}$ - молярные массы эквивалента определяемых веществ, г/моль;

$V_K, V_n$  - объем колбы и пипетки, используемые для отбора анализируемой пробы, мл.

## Работа 2 – Э

Потенциометрическое определение смеси кислот с использованием неводного растворителя

**Введение.** Потенциометрический метод определения содержания хлороводородной и борной кислот при их совместном присутствии, основан на различной степени ионизации кислот и эффекте усиления протолитических свойств слабых кислот в некоторых неводных и смешанных средах.

Определение проводят с помощью двухэлектродного датчика pH (рис.2.5), фиксируя зависимость pH от объема прилитого титранта (В) (рис. 2.6).

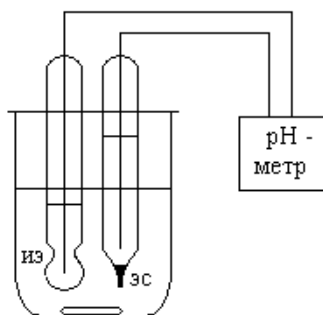


Рис. 2.5. Датчик pH.

ИЭ –индикаторный (стеклянный электрод)

ЭС– электрод сравнения (хлорсеребряный)

Добавка –  $(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{OH})_3$  (Глицерин)

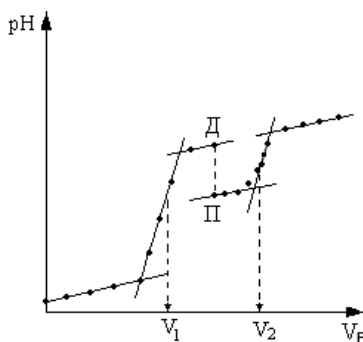


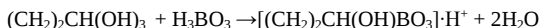
Рис.2.6. Кривая потенциометрического титрования смеси кислот до (Д) и после (П) добавления глицерина.

Определяемые компоненты –  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$

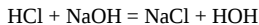
Титрант -  $\text{NaOH}$

Добавка -  $(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{OH})_3$  (глицерин).

**Сущность метода.** Из-за чрезвычайно слабой ионизации борной кислоты в водной среде ( $\text{pK}_1=9,15$ ;  $\text{pK}_2=9,74$ ;  $\text{pK}_3=13,80$ ) оттитровать ее даже по первой ступени невозможно, поскольку скачок pH кислотно – основного титрования для систем с  $\text{pK} > 7$  крайне мал и его трудно зафиксировать. Добавление в раствор глицерина усиливает кислотные свойства борной кислоты за счет образования более сильной одноосновной борноглицериновой кислоты (RH):



Сначала смесь титруют без добавления глицерина, при этом нейтрализуется только хлороводородная кислота:



После достижения скачка рН (рис.2.4), в раствор добавляют глицерин и титруют образовавшуюся борноглицериновую кислоту:



#### Методика определения.

Регистрируют 3–5 кривых титрования аликвотного объема смеси кислот.

Результаты титрований фиксируют в таблице:

| Титрование № | V <sub>в</sub> , мл | 0 | 0,5 | 1,0 | ... | ... | ... |
|--------------|---------------------|---|-----|-----|-----|-----|-----|
| 1            | pH                  |   |     |     |     |     |     |
| 2            | pH                  |   |     |     |     |     |     |
| 3            | pH                  |   |     |     |     |     |     |

#### Реактивы.

Ячейка: 1. 10 мл пробы из колбы вместимостью 100 мл

2. 10 мл дистиллированной воды

3. 10 мл глицерина (добавка в середине титрования)

Бюретка: Раствор титранта 0.5 М NaOH.

На миллиметровке строят кривые титрования и находят эквивалентные объемы титранта V<sub>1</sub> и V<sub>2</sub>.

Содержание HCl и H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> определяют по формулам:

$$m_{\text{HCl}} = \frac{C_{\text{B}} \cdot V_1 \cdot M_{\text{Э}}(\text{HCl})}{1000} \cdot \frac{V_{\text{K}}}{V_{\text{n}}}$$

$$m_{\text{H}_3\text{BO}_3} = \frac{C_{\text{B}} \cdot (V_2 - V_1) \cdot M_{\text{Э}}(\text{H}_3\text{BO}_3)}{1000} \cdot \frac{V_{\text{K}}}{V_{\text{n}}}, \text{ где}$$

C<sub>В</sub>- концентрация титранта, моль/л;

V<sub>1</sub> и V<sub>2</sub> - эквивалентные объемы титранта, пошедшие на титрование HCl и H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> соответственно;

M<sub>Э</sub>- молярные массы эквивалента определяемых веществ, г/моль;

V<sub>к</sub>, V<sub>п</sub> - объем колбы и пипетки, используемые для отбора анализируемой пробы, мл.

### Работа 3 – Э

#### Потенциометрическое определение дихромата калия.

Метод определения содержания окислителей ( $K_2Cr_2O_7$ ,  $KMnO_4$ ) в растворе основан на окислении ионов  $Fe^{2+}$  дихроматом калия в кислой среде. Стандартные окислительно–восстановительные потенциалы соответствующих систем:

$$\varphi^\circ[Fe^{3+}/Fe^{2+}]=0,77 \text{ В} \quad \text{и} \quad \varphi^\circ[Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}]=1,33 \text{ В}.$$

Определение проводят с помощью двухэлектродного датчика (рис. 2.7), фиксируя зависимость разности потенциалов ( $\mathcal{E}$ ) от объема прилитого титранта (рис. 2.8):

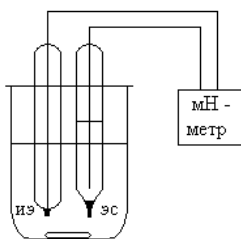


Рис. 2.7. Двухэлектродный датчик  
ИЭ – индикаторный платиновый электрод  
ЭС – электрод сравнения  
(хлорсеребряный)

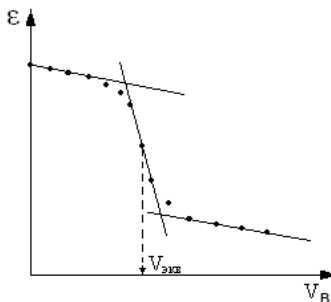


Рис. 2.8. Кривая потенциометрического титрования дихромата калия раствором соли  $Fe(II)$ .

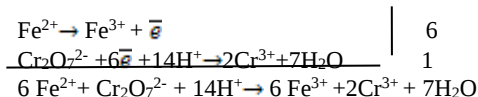
Определяемый компонент –  $K_2Cr_2O_7$ .

Титрант –  $Fe(II)$ .

Среда –  $K_2Cr_2O_7$  в 0,1 М растворе  $H_2SO_4$ .

Сущность метода. Платиновый редокс-электрод чувствителен к находящимся в растворе окисленной и восстановленной (Ох и Red) формам одного и того же вещества. Потенциал, возникающий на границе раздела фаз платина/раствор, зависит от соотношения концентраций этих форм  $[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$  и  $[Cr_2O_7^{2-}]/[2Cr^{3+}]^2$ .

При смешении растворов определяемого компонента и титранта протекает окислительно – восстановительный процесс:



До точки эквивалентности потенциалоопределяющей является Red- Ох – пара  $2Cr^{3+}/Cr_2O_7^{2-}$ , после точки эквивалентности –  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ .

Методика определения  $K_2Cr_2O_7$ . Регистрируют 3-5 кривых титрования аликвотного объема пробы, приливая из бюретки раствор соли  $Fe(II)$  порциями по 0,5 мл.

#### Реактивы.

Ячейка: 1. 10 мл раствора пробы из колбы вместимостью 100 мл.

2. 10 мл 2 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Бюретка: Раствор титранта 0,03 М  $\text{Fe(II)}$ .

Результаты титрований фиксируют в таблице:

| Титрование № | $V_B$ , мл | 0 | 0,5 | 1,0 | ... | ... | ... |
|--------------|------------|---|-----|-----|-----|-----|-----|
| 1            | pH         |   |     |     |     |     |     |
| 2            | pH         |   |     |     |     |     |     |
| 3            | pH         |   |     |     |     |     |     |

Содержание дихромата калия рассчитывают по формуле:

$$m_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{C_B \cdot V_{\text{экв}} \cdot M_{\text{Э}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{1000} \cdot \frac{V_K}{V_n}, \text{ где}$$

$C_B$ - концентрация титранта, моль/л;

$V_{\text{экв}}$  - эквивалентный объем титранта, пошедший на титрование  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ;

$M_{\text{Э}}$ - молярная масса эквивалента определяемого вещества, г/моль;

$V_K, V_n$  - объем колбы и пипетки, используемые для отбора анализируемой пробы, мл.

#### Работа 4-Э

##### Потенциометрическое определение кобальта (II)

Метод определения содержания двухвалентного кобальта в растворе основан на окислении ионов  $\text{Co}^{2+}$  феррицианидом калия в аммиачном буферном растворе. Стандартные восстановительные потенциалы соответствующих систем:

$$\varphi^\circ[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}/[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}=0,1 \text{ В} \text{ и } \varphi^\circ[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}=0,35 \text{ В}.$$

Определение проводят с помощью двухэлектродного датчика (рис 2.9), фиксируя зависимость разности потенциалов ( $E$ ) от объема, прилитого титранта (рис. 2.10.)

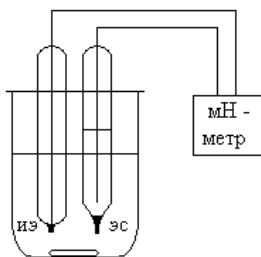


Рис. 2.9. Двухэлектродный датчик  
ИЭ – индикаторный платиновый электрод  
ЭС – электрод сравнения  
(хлорсеребряный)

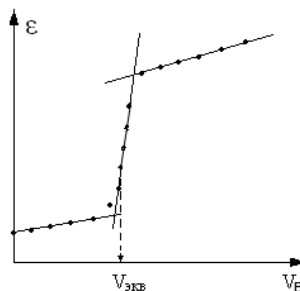
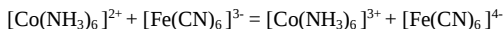
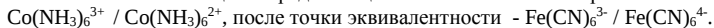


Рис. 2.10. Кривая потенциометрического титрования кобальта (II).  
Определяемый компонент –  $\text{Co(II)}$   
Титрант –  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$   
Среда – аммиачный буфер  $\text{NH}_4\text{OH}$  +  $\text{NH}_4\text{Cl}$  с  $\text{pH}=9$

Сущность метода. Использование аммиачного раствора при определении Co(II) вызвано необходимостью изменения восстановительного потенциала системы  $\varphi^0[\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}] = 1.85\text{В}$  до меньшего значения, чем у пары  $\varphi^0[\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}]$ . При титровании протекает окислительно-восстановительный процесс:



До точки эквивалентности потенциалопределяющей является Red – Ох пара



Методика определения Со (II). Регистрируют 3-5 кривых титрования аликвотного объема пробы, приливая из бюретки титрант порциями по 1,0 мл до и после скачка титрования (скачка электродвижущей силы) и по 0,5 мл в области скачка.

#### Реактивы:

Ячейка: 1. 10 мл раствора пробы из колбы вместимостью 100 мл;

2. 10 мл аммиачного буферного раствора;

Бюретка: Раствор титранта 0,01 М  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

Результаты титрования заносят в таблицу. Строят кривые титрования. Определяют эквивалентный объем титранта  $V_{\text{экв}}$ .

| Титрование № | $V_B$ , мл | 0 | 0,5 | 1,0 | ... | ... | ... |
|--------------|------------|---|-----|-----|-----|-----|-----|
| 1            | pH         |   |     |     |     |     |     |
| 2            | pH         |   |     |     |     |     |     |
| 3            | pH         |   |     |     |     |     |     |

Содержание Co(II) рассчитывают по формуле:

$$m_{\text{Co}} = \frac{C_B \cdot V_{\text{экв}} \cdot M_{\text{ЭCo}}}{1000} \cdot \frac{V_K}{V_n}, \text{ где}$$

$C_B$  - концентрация титранта, моль/л;

$V_{\text{экв}}$  - эквивалентный объем титранта, пошедший на титрование Со;

$M_{\text{Э}}$  - молярная масса эквивалента определяемого вещества, г/моль;

$V_K, V_n$  - объем колбы и пипетки, используемые для отбора анализируемой пробы, мл.

## Работа 5 – Э

### Ионометрическое определение нитратов.

Метод определения содержания нитрат-ионов основан на использовании ионселективного электрода.

Определение проводят с помощью двухэлектродного потенциометрического датчика (рис.2.11) на базе приборов ЭВ-74 (рН-121, рН-673М). В качестве индикаторного электрода используют нитрат-селективный электрод. В ходе определения фиксируют показания прибора (режим работы: мВ,х<sup>-</sup>, анионы) при различной концентрации нитрат-ионов. Для повышения точности измерения к прибору ЭВ-74 подключают цифровой вольтметр. Содержание нитратов в анализируемой пробе находят, используя линейный участок Е, рС-зависимости (рис. 2.12).

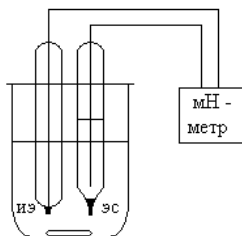


Рис. 2.11. Двухэлектродный датчик  
ИЭ – индикаторный Нитрат-селективный электрод  
ЭС – электрод сравнения

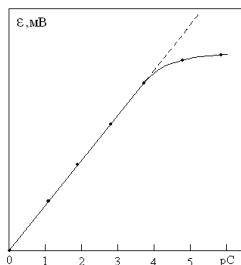


Рис. 2.12. Градуировочный график для нитрат – ионов.  
Фоновый электролит – 0,1 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   
Стандартные растворы –  $(10^{-5} \div 10^{-1} \text{ М})$   $\text{NaNO}_3$

**Сущность метода.** Использование нитрат-селективного пластифицированного электрода, чувствительным элементом которого является мембрана, содержащая нитратную соль четвертичного аммониевого основания, возможно благодаря высокой селективности и экспрессности ионометрии. Нитрат-селективный электрод содержит внутренний раствор: 0,1 М  $\text{KCl}$  + 0,1 М  $\text{NaNO}_3$ .

Особенностью ионометрии является необходимость стабилизации ионной силы всех измеряемых растворов. Это достигается введением в пробу и стандартные растворы фонового электролита. Выбор этого электролита обусловлен двумя факторами:

отсутствием в нём примесей определяемого компонента;

степенью селективности индикаторного электрода по отношению к фоновому электролиту. (В качестве примера – отклонение от линейной зависимости (рис. 2.9) при  $C_{\text{NO}_3^-} < 10^{-4} \text{ М}$  ( $\text{pC} > 4$ ) происходит вследствие влияния сульфат-ионов фона.

#### Реактивы:

1 М  $\text{NaNO}_3$  - для приготовления пяти стандартных растворов;

1 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  - для стабилизации ионной силы в анализируемой и пяти стандартных пробах.

#### Примечание.

Недопустимо смешение даже следов исходных растворов  $\text{NaNO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  друг с другом. Поэтому необходимо хранить эти растворы на противоположных концах стола и использовать индивидуальные пипетки.

#### Методика определения.

1. Фиксируют в указанном порядке (по возрастанию концентрации) значение  $\varepsilon$  для пяти стандартных растворов  $\text{NaNO}_3$  ( $C = 10^{-5}, 10^{-4}, 10^{-3}, 10^{-2}, 10^{-1} \text{ М}$ ) приготовленных на фоне 0,1 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Растворы с меньшей концентрацией готовят последовательным разбавлением более концентрированных растворов.
2. Регистрируют значение  $\varepsilon$  в растворе анализируемой пробы на фоне 0,1 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .
3. По градуировочному графику определяют концентрацию нитрат-ионов в пробе.

Содержание Co(II) рассчитывают по формуле:

$$m_{\text{NO}_3^-} = \frac{C_B \cdot V_{\text{экв}} \cdot M_{\text{NO}_3^-}}{1000} \cdot \frac{V_K}{V_n}, \text{ где}$$

$C_B$  - концентрация титранта, моль/л;

$V_{\text{экв}}$  - эквивалентный объем титранта, пошедший на титрование нитрат-ионов;

$M_{\text{NO}_3^-}$  - молярная масса эквивалента определяемого вещества, г/моль;

$V_K, V_n$  - объем колбы и пипетки, используемые для отбора анализируемой пробы, мл.

### Работа 6-Э

#### Ионометрическое определение калия.

Метод определения содержания ионов калия основан на использовании ионселективного электрода.

Определение проводят аналогично с методикой, описанной в работе 5-Э. В качестве индикаторного используют калий-селективный электрод с внутренним раствором 0,1 М KCl + 0,1 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

#### Реактивы:

1 М KCl – для приготовления пяти стандартных растворов;

1 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - для стабилизации ионной силы контролируемых растворов.

Режим работы измерительного прибора: mV, катионы, х<sup>+</sup>.

## 3. КОНДУКТОМЕТРИЯ

### 3.1. Кондуктометрический метод анализа

Метод основан на зависимости электрической проводимости раствора от концентрации растворенных в нем ионов. В растворах перенос электрического тока осуществляется вследствие направленного перемещения заряженных ионов в электрическом поле, создаваемом между двумя электродами.

Электрическая проводимость или обратное ей по величине сопротивление раствора зависят не только от концентрации ионов, но и от их природы. Поскольку при движении под действием поля каждому иону приходится преодолевать сопротивление со стороны молекул растворителя и других ионов, такие его свойства, как размер, заряд и степень гидратации существенно определяют его скоростные качества – подвижность.

Подвижность представляет собой эквивалентную электропроводность иона при бесконечном разбавлении  $\lambda_{i\infty}$  (Ом·см<sup>2</sup>). Подвижность связана с удельной электропроводностью ( $\chi$ ) выражением

$$\chi = 10^{-3} \frac{\text{А}}{\text{д}} \sum \lambda_{i\infty} \cdot C_i, \text{ где}$$

A – площадь поверхности электродов, см<sup>2</sup>;

d – расстояние между электродами, см;

$C_i$  – молярная концентрация иона, моль/л.

Удельная электропроводность раствора – это электропроводность одного кубического сантиметра раствора, находящегося между электродами площадью  $A=1 \text{ см}^2$  и  $d=1 \text{ см}$ .

Электропроводность раствора является аддитивной величиной, зависящей от концентрации всех ионов в растворе, поэтому прямая кондуктометрия не находит применения в количественном анализе.

Эквивалентная электропроводность  $\lambda$  связана с удельной электропроводностью выражением

$$\lambda = \frac{1000 \cdot \chi}{C}$$

В водных растворах ионы  $\text{OH}^-$  и  $\text{H}^+$ , обладают аномально высокой подвижностью по сравнению с другими заряженными частицами, поскольку они, участвуя в переносе заряда, используют «стафетный механизм», основанный на передаче заряда через кластеры или отдельные молекулы воды. Подвижность ионов водорода равна  $362 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ , подвижность гидроксид-ионов  $205 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ , подвижность большинства других ионов находится в пределах  $40\text{--}80 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ .

Именно поэтому, даже небольшие изменения содержания  $\text{OH}^-$  и  $\text{H}^+$  - ионов в растворе существенно сказывается на его сопротивлении. Подобная избирательность кондуктометрического метода позволяет использовать в аналитических целях реакции, сопровождающиеся связыванием или выделением высокоподвижных протонов и гидроксид - ионов (нейтрализация, комплексообразование), а также реакции осаждения, протекающие при незначительном содержании этих ионов.

Метод чувствителен при достаточно низких концентрациях определяемых ионов ( $\sim 10^{-4}$  моль/л). Предварительное хроматографическое разделение анализируемой пробы делает кондуктометрический детектор избирательным практически ко всем заряженным частицам и успешно используется в анализе этих ионов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии.

### 3.2. Кондуктометрическое титрование

Метод анализа основан на регистрации зависимости сопротивления или (обратной ему величины – проводимости раствора) от объема прилитого титранта  $V_B$ . Кондуктометрическое детектирование используют в:

- комплексонометрии, где образование комплекса сопровождается выделением в раствор протонов;
- осадительном титровании, за счет связывания более подвижных ионов;
- методе нейтрализации, основанном на связывании гидроксид - ионов и протонов в слабодиссоциирующее соединение.

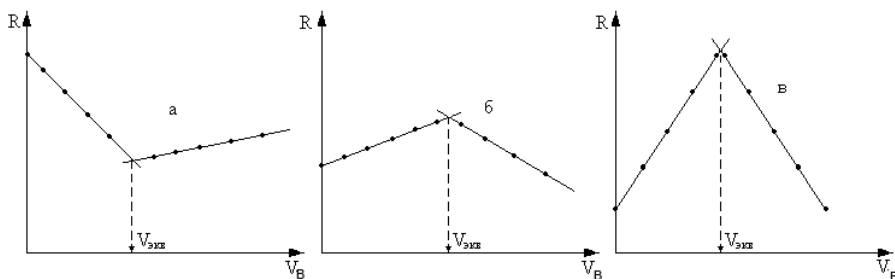


Рис.3.1. Вид кривых кондуктометрического титрования в реакциях:  
а) комплексообразования; б) осаждения; в) нейтрализации

### 3.3. Лабораторные работы

#### Работа 8-Э

#### Определение хлороводородной, уксусной кислот и хлорида аммония в смеси

Метод кондуктометрического титрования, при определении хлороводородной, уксусной кислот и хлорида аммония в смеси, уникален, т.к. с помощью потенциометрического датчика не удастся раститровать уксусную кислоту и хлорид аммония. Он основан на различной степени диссоциации кислот и оснований, и зависимости электрической проводимости раствора от концентрации и подвижности ионов.

Определение проводят с помощью кондуктометрического датчика ММ34-04 (раздел 1.4). В ходе титрования фиксируют зависимость сопротивления титруемого раствора от объема прилитого титранта (рис. 3.2).

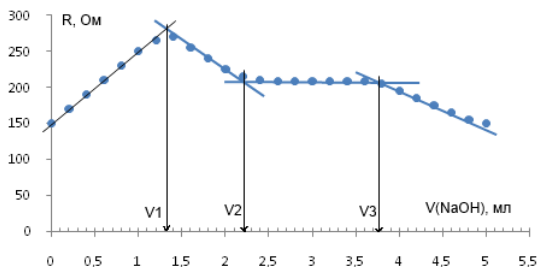


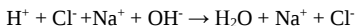
Рис. 3.2. Кривая кондуктометрического титрования.

Определяемые компоненты:  $\text{HCl}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$

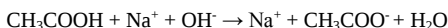
Титрант:  $\text{NaOH}$

Сущность метода. Электропроводность исходного раствора смеси кислот и соли определяется преимущественно концентрацией протонов, обладающих аномально высокой подвижностью.

На первом участке кривой титрования в ходе реакции нейтрализации происходит связывание высокоподвижных ионов водорода в слабодиссоциирующее соединение, что приводит к росту сопротивления раствора, поскольку замена протонов на ионы  $\text{Na}^+$ , обладающие меньшей подвижностью приводит к снижению общей электропроводности.

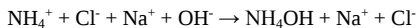


На втором участке происходит нейтрализация слабого электролита



В результате реакции в растворе появляются ионы  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  и  $\text{Na}^+$ . Увеличение концентрации ионов приводит к повышению электропроводности раствора.

На третьем участке кривой нейтрализуется сильный электролит  $\text{NH}_4\text{Cl}$  с образованием слабого электролита  $\text{NH}_4\text{OH}$  и сильного электролита  $\text{NaCl}$



Замена  $\text{NH}_4^+$  на  $\text{Na}^+$  не приводит к изменению электропроводности раствора.

На четвертом участке, на кривой титрования, сопротивление раствора вновь уменьшается. Эта тенденция является следствием окончания реакции нейтрализации и появлением в титруемом растворе избытка высокоподвижных ионов  $\text{OH}^-$ .

Реактивы: 1. Раствор пробы (двух- или трехкомпонентная смесь) в колбе вместимостью 250 мл;  
2. раствор титранта 0,5М NaOH (в бюретке);  
3. дистиллированная вода.

Методика определения.

1. После промывки ячейки дистиллированной водой помещают в нее пипеткой 20 мл раствора пробы и доводят уровень раствора дистиллятом выше отверстий в кондуктометрическом датчике;
2. Титруют раствором **NaOH** порциями по 0,1 мл до момента окончания реакции нейтрализации. Значения сопротивления раствора фиксируют в таблице;
3. По результатам титрования воспроизводят кривые на миллиметровке;
4. Методом двух касательных определяют точки эквивалентности;
5. Содержание компонентов определяют исходя из вида кривой титрования, подставляя в расчетную формулу объемы титранта, пошедшие на титрование каждого компонента, исходя из условия, что все они титруются последовательно.

| Титрование № | $V_B$ , мл | 0 | 0,1 | 0,2 | ... | ... | ... |
|--------------|------------|---|-----|-----|-----|-----|-----|
| 1            | $R$ , Ом   |   |     |     |     |     |     |
| 2            | $R$ , Ом   |   |     |     |     |     |     |
| 3            | $R$ , Ом   |   |     |     |     |     |     |

Содержание компонентов пробы рассчитывают по формуле:

$$m_{\text{HCl}} = \frac{C_B \cdot V_{1\text{экв}} \cdot M_{\text{Э}}(\text{HCl})}{1000} \cdot \frac{V_K}{V_n}$$

$$m_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{C_B \cdot (V_{2\text{экв}} - V_{1\text{экв}}) \cdot M_{\text{Э}}(\text{CH}_3\text{COOH})}{1000} \cdot \frac{V_K}{V_n}$$

$$m_{\text{NH}_4\text{Cl}} = \frac{C_B \cdot (V_{3\text{экв}} - V_{2\text{экв}}) \cdot M_{\text{Э}}(\text{NH}_4\text{Cl})}{1000} \cdot \frac{V_K}{V_n}, \text{ где}$$

$C_B$ - концентрация титранта, моль/л;

$V_{\text{экв}}$  - эквивалентный объем титранта, пошедший на титрование каждого компонента;

$M_{\text{Э}}$ - молярная масса эквивалента определяемых веществ, г/моль;

$V_K, V_n$  - объем колбы и пипетки, используемые для отбора анализируемой пробы, мл.

### Определение ацетата и гидроксида натрия в смеси

Метод кондуктометрического титрования используют наряду с потенциометрическим титрованием. Он основан на существенном изменении сопротивления раствора в ходе последовательной нейтрализации смеси сильного и слабого электролита.

Определение проводят с помощью кондуктометрического датчика на базе прибора ММЗЧ-04 (см. раздел 1.2). В ходе титрования фиксируют зависимость сопротивления титруемого раствора от объема, прилитого титранта (рис. 3.3).

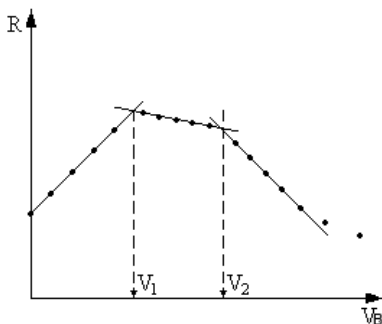
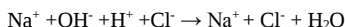


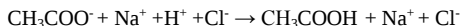
Рис. 3.3. Кривая кондуктометрического титрования. Определяемые компоненты: NaOH,  $\text{CH}_3\text{COONa}$ . Титрант: HCl

Сущность метода. В смеси гидроксида и ацетата натрия кривая кондуктометрического титрования обладает тремя линейными участками с двумя точками эквивалентности.

На первом участке рост сопротивления вызван снижением концентрации высокоподвижных гидроксид-ионов, связываемых титрантом в слабодиссоциируемое соединение.



На втором участке происходит образование слабой уксусной кислоты и сильного электролита NaCl



Замена ионов  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  на ионы  $\text{Cl}^-$  мало сказывается на электропроводности раствора.

После достижения второй точки эквивалентности, избыток протонов титранта приводит к резкому снижению сопротивления.

Реактивы. 1. Раствор пробы (в колбе вместимостью 200 мл);

2. Раствор титранта 0,5 М **HCl** (в бюретке);

3. Дистиллированная вода.

Методика определения.

1. Включают мешалку. Промывают датчик в двух объемах ячейки;
2. Пипеткой вместимостью 25 мл переносят в ячейку аликвоту пробы;
3. Опускают датчик в ячейку как можно ниже в 2-3 мм от мешалки. Дистиллятом доводят уровень раствора выше отверстий в датчике.
4. Титруют порциями по 1,0 мл и результаты заносят в таблицу;

| Титрование № | V <sub>В</sub> , мл | 0 | 1,0 | 2,0 | ... | ... | ... |
|--------------|---------------------|---|-----|-----|-----|-----|-----|
| 1            | R, Ом               |   |     |     |     |     |     |
| 2            | R, Ом               |   |     |     |     |     |     |
| 3            | R, Ом               |   |     |     |     |     |     |

5. Полученные результаты переносят из таблицы на миллиметровку;

6. Методом двух касательных определяют точки эквивалентности;

7. Содержание компонентов пробы рассчитывают по формулам:

$$m_{NaOH} = \frac{C_B \cdot V_{1эКВ} \cdot M_{Э}(NaOH)}{1000} \cdot \frac{V_K}{V_n}$$

$$m_{CH_3COONa} = \frac{C_B \cdot (V_{2эКВ} - V_{1эКВ}) \cdot M_{Э}(CH_3COONa)}{1000} \cdot \frac{V_K}{V_n}, \text{ где}$$

C<sub>В</sub>- концентрация титранта, моль/л;

V<sub>1</sub> и V<sub>2</sub> - эквивалентный объем титранта, пошедшие на титрование каждого компонента;

M<sub>Э</sub>- молярная масса эквивалента определяемых веществ, г/моль;

V<sub>к</sub>, V<sub>п</sub> - объем колбы и пипетки, используемые для отбора анализируемой пробы, мл.

#### 4. АМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

##### 4.1. Вольтамперометрический и амперометрический методы анализа

Вольтамперометрическое определение основано на регистрации вольтамперных (поляризационных) кривых, вид которых зависит от состава раствора и материала поляризуемого электрода.

В современной номенклатуре вольтамперометрических методов анализа термин полярография характеризует измерительную систему, в которой в качестве рабочего электрода используют капаящий ртутный электрод. Широко распространены и другие типы электродов: стационарный ртутный, стеклоуглеродный и платиновый.

Область рабочих потенциалов твердого электрода в растворе фоновых электролитов ограничена процессами электрохимического разложения молекул воды (а,б, рис.4.1), в случае же ртутного электрода - анодным растворением материала электрода (в, рис.4.1):

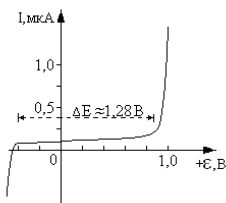
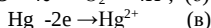
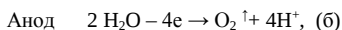
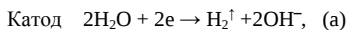


Рис. 4.1. Вольтамперограмма фона — 4% раствора  $\text{CH}_3\text{COONa}$  в воде на Pt-электроде,  $\Delta E$ -область рабочих (пригодных для определения) потенциалов

Если в данный фоновый электролит ввести электроактивный компонент, то его количественное определение возможно, лишь при условии появления волны электродного процесса в области потенциалов +0,2-1,0 относительно электрода сравнения (рис.4.2)

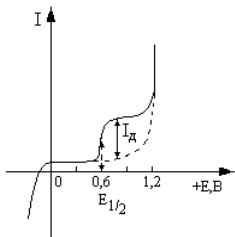


Рис. 4.2. Вольтамперограмма  $1 \cdot 10^{-5}$  М раствора соли железа (II) на Pt-электроде; фон — 0,5 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Пунктиром отмечена кривая фона.

Волна позволяет выявить качественные и количественные характеристики определяемого компонента: потенциал полуволны ( $E_{1/2}$ ) и предельный диффузионный ток ( $I_d$ ). Именно этот ток фиксируют при количественном определении, так как его значение прямо пропорционально объемной концентрации (рис.4.3).

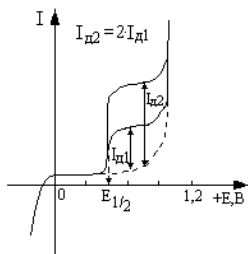


Рис. 4.3. Вольтамперная кривая  $2 \cdot 10^{-5}$  М раствора соли железа (II) на Pt – электроде; фон –  $0,5$  М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Пунктиром отмечены кривые фона и  $1 \cdot 10^{-5}$  М раствора соли Fe (II).

Диапазон потенциалов, где ток, достигая своего предельного значения, практически не изменяется, зависит от наличия в растворе посторонних электроактивных примесей.

Очевидно, что в области  $E=0,5-1,1$  В ток не изменяется и зависит только от объемной концентрации ионов железа (II).

Любой из потенциалов этой области может быть установлен на Pt-электроде при амперометрическом титровании по току окисления железа(II).

#### 4.2. Амперометрическое титрование

Метод анализа основан на регистрации зависимости тока от объема прилитого титранта. Наиболее часто используют титрование по току определяемого вещества (А), титранта (В), продукта реакции (С) и определяемого компонента и титранта (А и В) одновременно (рис.4.4):

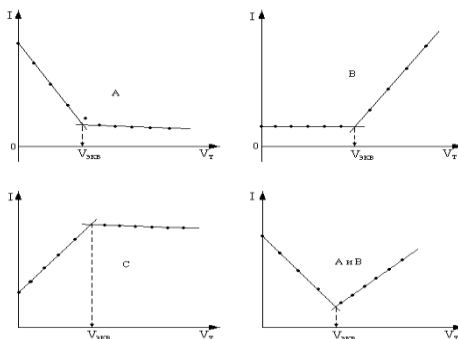


Рис. 4.4. Кривые амперометрического титрования.

При этом электроактивный компонент теряет (или приобретает) возможность разряжаться в результате протекающих в ходе титрования реакций осаждения, комплексообразования или окисления-восстановления.

Необходимым условием проведения амперометрического титрования является правильный выбор потенциала рабочего электрода и поддержание его значения постоянным в ходе титрования. Выбор потенциала титрования  $E_T$  (см. раздел 4.2.1) обусловлен необходимостью использования в количественном анализе линейной функции, связывающей концентрацию определяемого компонента и его аналитический сигнал (рис.4.5).

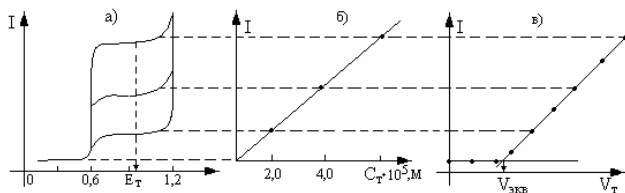


Рис. 4.5. Этапы амперометрического определения (см. работу 10–Э).

- а) вольтамперные кривые растворов железа (II) с концентрацией  $C_1 \div C_3 : (2,0 \div 6,0) \cdot 10^{-5}$  моль/л;
- б) градуировочная зависимость для железа (III) при  $E_T$ ;
- в) кривая амперометрического титрования по току железа (III) при  $E_T$ .

#### 4.2.1. Выбор потенциала для амперометрического титрования.

Собственно амперометрическому титрованию предшествует операция выбора значения потенциала рабочего электрода, при котором ток разряда электроактивного компонента будет определяться диффузионными ограничениями и, следовательно, изменяться прямо пропорционально его концентрации в ячейке.

Механизм выбора потенциала представлен поэтапно на рис.4.1-4.3 и в целом на рис.4.5а. Он основан на последовательной регистрации вольтамперной кривой раствора электролита, используемого в качестве фона, и двух-трех вольтамперограмм того же раствора, но с различным содержанием деполаризатора.

Необходимо отметить, что поскольку титрование обычно проводят при непрерывном перемешивании титруемого раствора, измеряемое значение тока включает в себя кроме небольшой емкостной составляющей и конвективную составляющую. Поэтому начало координат токов (I и  $I_d$ ) на рис. 4.5а,б и 4.5б не совпадает.

## 4.3. Лабораторные работы

Работа 10-Э

## Амперометрическое определение цинка (II)

Метод косвенного определения содержания цинка в водных растворах может быть использован для определения цинка при отсутствии ртутного электрода (работа 12-Э). Он основан на связывании электроактивного лиганда комплекса гексацианоферрата (II) калия в нерастворимое соединение.

Определение проводят, фиксируя зависимость тока в цепи РЭ-ВЭ (рис.4.6) от объема прилитого титранта (рис.4.7). Описание амперометрической установки дано в разделе 1.4.

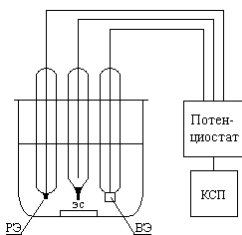


Рис. 4.6. Трехэлектродный датчик.  
РЭ – рабочий электрод (платиновый);  
ВЭ – вспомогательный электрод (платиновый);  
ЭС – электрод сравнения (хлорсеребряный).

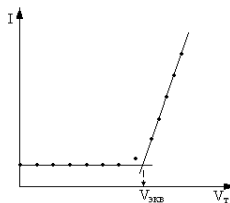
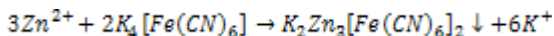


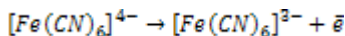
Рис. 4.7. Кривая титрования.  
Определяемое вещество – цинк.  
Титрант – раствор  $K_4Fe(CN)_6$ .  
Фон – 0,5 M  $Na_2SO_4$ .

Сущность метода. Химическая реакция в растворе. При взаимодействии ионов цинка с ферроцианидом (II) калия в нейтральной среде образуется слабо растворимое соединение  $K_2Zn_2[Fe(CN)_6]_2$ :



Поэтому ток на начальном участке кривой титрования не изменяется и определяется только емкостью составляющей (ток заряжения двойного слоя).

Электрохимическая реакция на электроде. После достижения точки эквивалентности появление свободных ферроцианид (II) – ионов сопровождается резким увеличением тока за счет появления фарадеевской составляющей тока, обусловленной анодным процессом:



Ток окисления  $Fe(II)$  прямопропорционален его объемной концентрации при условии правильного выбора потенциала рабочего электрода (см. разделы 4.2.1 – 4.2.2).

Методика определения.

1. Тщательно промывают ячейку и электроды в двух объемах дистиллированной воды.
2. В ячейку приливают цилиндром 10 мл раствора фона и пипеткой 10 мл раствора пробы.

3. Включают потенциостат. Устанавливают потенциал титрования.
4. После установки тока заносят его значение в таблицу.
5. Приливают 0,05 мл титранта.
6. Чередуя последовательно пункты 4 и 5.
7. Титрование заканчивают после получения на втором участке кривой (после точки эквивалентности) 4–5 экспериментальных точек.
8. Воспроизводят полученную кривую на миллиметровке. Определяют содержание цинка в пробе:

$$m_{Zn} = \frac{C_T \cdot V_{T_{эк}} \cdot M_{Zn}}{1000} \cdot f \cdot \frac{V_K}{V_D}$$

Где  $f = \frac{z}{z'}$  - стехиометрический коэффициент реакции осаждения (характеризует отношение числа молекул, участвующих в образовании молекулы слаборастворимого соединения);  
 $M_{Zn}$  - молярная масса цинка.

### Работа 11-Э

#### Амперометрическое определение дихромата калия

Это метод определения содержания окислителей ( $K_2Cr_2O_7$  и  $KMnO_4$ ). Он может быть использован для экспресс-анализа растворов веществ-окислителей наряду с кулонометрическим и потенциометрическим методами (работы 16-Э, 3-Э). Основан на окислении электроактивного лиганда ферроцианидного (II) комплекса в ходе окислительно-восстановительной реакции.

Определение проводят с помощью трехэлектродного вольтамперометрического датчика (рис. 4.6), фиксируя зависимость тока в цепи РЭ – ВЭ (рис. 1.2) от объема прилитого титранта (рис. 4.7).

Определение проводят, фиксируя зависимость тока в цепи РЭ-ВЭ (рис.4.6) от объема прилитого титранта (рис.4.7). Описание амперометрической установки дано в разделе 1.4.

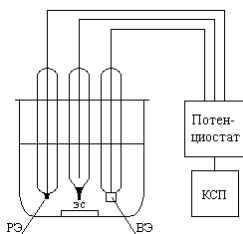


Рис. 4.6. Трехэлектродный датчик.  
 РЭ – рабочий электрод (платиновый);  
 ВЭ – вспомогательный электрод (платиновый);  
 ЭС – электрод сравнения (хлорсеребряный).

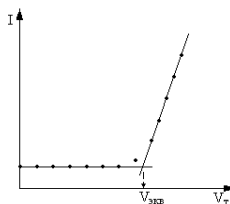
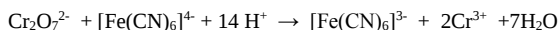


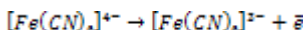
Рис. 4.7. Кривая титрования.  
 Определяемое вещество – дихромат калия.  
 Титрант – раствор  $K_4[Fe(CN)_6]$ .  
 Фон – 0,5 M  $Na_2SO_4$ .

### Сущность метода.

Химическая реакция. В сильноокислой среде гексацианоферрат (II) – ионы окисляются дихроматом калия до гексацианоферрат (III) – ионов:



Электрохимическая реакция вызывает увеличение регистрируемого тока после достижения точки эквивалентности за счет фарадеевской составляющей, обусловленной окислением ферроцианид (II) ионов:



При условии правильного выбора потенциала рабочего электрода ток окисления Fe (II) прямопропорционален его концентрации в растворе.

Реактивы. 1. Раствор фоновго электролита (2М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

2. Раствор пробы (в колбе на 100 мл).

3. Раствор титранта (0,03М  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ).

4. Дистиллированная вода.

### Методика определения.

1. После промывки ячейки дистиллированной водой, в нее приливают цилиндром 10 мл фона и пипеткой 10 мл раствора пробы.
2. Включают потенциостат. Устанавливают потенциал титрования.
3. После установления тока заносят его значение в таблицу.
4. Приливают 0,05 мл титранта.
5. Чередуют последовательно пункты 3 и 4.
6. Титрование заканчивают после получения на втором участке кривой (после точки эквивалентности) 4-5 экспериментальных точек.
7. Воспроизводят полученную кривую на миллиметровке методом двух касательных находят точку эквивалентности.
8. Рассчитывают содержание дихромата калия:

$$m = \frac{C_T \cdot V_{T_{\text{экв}}} \cdot M_{\text{экв}}}{1000} \cdot \frac{V_K}{V_{\text{п}}},$$

$\text{где } M_{\text{экв}} = \frac{M}{6}$  - молярная масса эквивалента  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

## 5. ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ

В настоящее время вольтамперометрические методы занимают ведущее положение среди других электрохимических методов анализа. Это вызвано высокой селективностью метода и возможностью без дополнительного концентрирования анализировать электрохимически-активные компоненты на уровне, недопустимом большинству других аналитических методов ( $10^{-11}$  –  $10^{-8}$  моль/л).

Современный переменноточковый вариант вольтамперометрии в отличие от классического – постоянноточкового (см. раздел 4.1.) на три порядка чувствительнее и значительно селективнее (рис. 5.1).

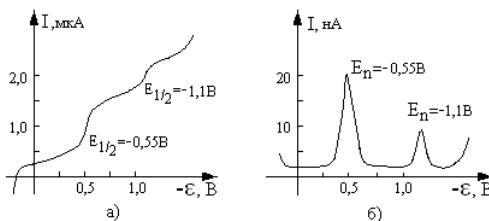


Рис. 5.1. Вольтамперные кривые ртутного электрода в растворе ацетатного буфера. Электроактивные примеси свинец и цинк.  
а – постоянноточковый вариант ( $10^{-5}$  моль/л), б – переменноточковый ток ( $10^{-7}$  моль/л)

Использование ртутного электрода, поверхность которого идеально воспроизводима, обеспечивает высокую точность и экспрессность определения. Стационарный ртутный электрод «висящая капля» в режиме инверсионной вольтамперометрии является незаменимым инструментом при нанок количественном определении примесей металлов (цветная металлургия, электроника) и органических веществ (биотехнология, фармацевтика, экология). Снижение определяемого минимума на два-три порядка достигается за счет предварительного накопления компонентов в объеме ртутной капли или на ее поверхности в течение нескольких минут.

Благодаря методике автоматического обновления поверхности наравне с ртутным, используется и рабочий электрод из стеклоуглерода. В совокупности эти электроды применимы для определения почти всех металлов и анионов, а также более половины известных биологически-активных органических веществ.

Существенным недостатком вольтамперометрических методов является сложность, а иногда и невозможность количественной интерпретации результатов анализа. Это происходит, когда в пробе присутствуют многочисленные примеси с похожими по отношению к определяемому компоненту свойствами.

Таким образом, лишь предварительное хроматографическое разделение анализируемой пробы (т.е. использование вольтамперометрии в качестве детектора в жидкостной хроматографии) позволяет в полной мере проявить все достоинства вольтамперометрии в сложных многокомпонентных системах.

### 5.1. Инверсионные методы

Инверсионная вольтамперометрия – это преимущественно переменноточковый вариант вольтамперометрии с предварительным (предполяризационным) концентрированием на стационарной поверхности ртутного или амальгамированного электрода. В зависимости от объектов определения – металлов или органических веществ, методики накопления существенно различаются.

Для металлов, хорошо растворимых в ртути, накопление осуществляется при потенциалах немного более высоких ( $E_d$ , рис. 5.2.), чем необходимо для восстановления. Это обеспечивает их выделение на поверхности электрода и дальнейшую диффузию вглубь ртутной фазы. Аналитический сигнал, пропорциональный концентрации компонента, фиксируется в виде пика при обратной (анодной) поляризации рабочего электрода (изменении потенциала электрода в положительном направлении) за счет растворения (окисления) металлов из ртути.

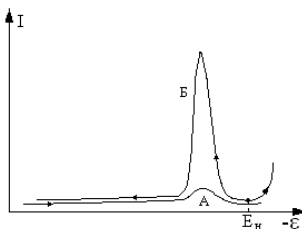


Рис. 5.2. Вольтамперные кривые раствора соли цинка ( $10^{-8}$  М) в ацетатном буфере.

А – обычный режим с катодной поляризацией;

Б – анодная поляризация, после накопления с перемешиванием в течение 10 с (стрелками указано направление изменения потенциала).

Для органических веществ и металлов, нерастворимых в ртути, но образующих устойчивые соединения, накопление проводят при потенциалах, соответствующих их максимальной адсорбции на поверхности электрода. Чем выше адсорбционные свойства, тем меньше значение определяемого минимума компонента. Направление изменения потенциала при поляризации растворов этих веществ в обычном и инверсионных методах совпадает (рис. 5.3).

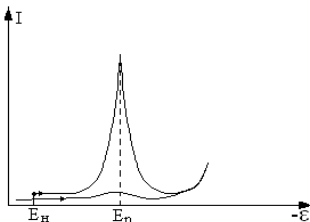


Рис. 5.3. Вольтамперные кривые раствора витамина  $V_c$  ( $10^{-8}$  М) в ацетатном буфере.

А – переменноточковый режим;

Б – тот же режим, но после накопления с перемешиванием в течение 20 с.

В лабораторном практикуме представлены объекты, наиболее характерные для описанных выше вольтамперометрических методов.

## 5.2. Лабораторные работы

Работа 12-Э

## Вольтамперометрическое определение цинка, свинца и меди в смеси

Это метод высокочувствительного определения данных компонентов в совместном присутствии. Он основан на способности ионов металлов и их восстановленных форм изменять степень окисления под действием электрического поля рабочего электрода. Процесс сопровождается переносом электронов, поток которых и формирует аналитический сигнал.

Определение проводят методом добавок, автоматически фиксируя зависимость тока рабочего электрода (рис. 5.4) от его потенциала (рис. 5.5).

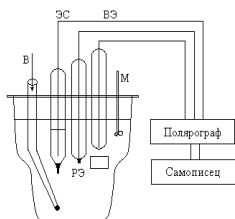


Рис. 5.4. Вольтамперометрический датчик.

РЭ – рабочий (стационарный ртутный электрод);

ВЭ – вспомогательный (платиновый) электрод;

ЭС – электрод сравнения (каломельный);

М – мешалка;

В – подвод водорода.

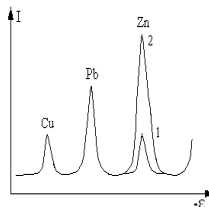
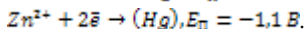
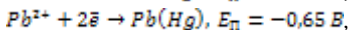
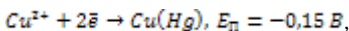


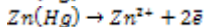
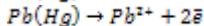
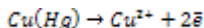
Рис. 5.5. вольтамперные кривые растворов солей меди, свинца и цинка до (1) и после (2) добавки стандартного раствора соли цинка в ацетатном буфере (pH = 5,0).

Сущность метода. Возможность электропревращения для различных веществ зависит от их индивидуальных характеристик. Электродный процесс инициируется при потенциале превышающем некоторое характерное для каждого компонента значение:



Это позволяет на вольтамперной кривой качественно идентифицировать пики компонентов, как по литературным данным (по потенциалам пиков), так с помощью добавок стандартных растворов данных веществ.

В случае если при катодной поляризации пики определяемых соединений четко не проявляются, для металлов, растворимых в ртути, используют режим инверсионной вольтамперометрии, чувствительность которого зависит от времени накопления:



Пики окисления наблюдаются при анодной поляризации электрода при потенциалах несколько смещенных от пиков восстановления в положительную сторону. Небольшое смещение вызвано различием в скоростях прямой и обратной реакции.

Реактивы: 1. Раствор фоновго электролита (ацетатный буфер, pH=5);

2. Раствор пробы (в колбе на 100 мл);

3. Стандартные ( $10^{-3}$  М) растворы определяемых веществ;

4. Дистиллированная вода.

Методика определения:

1. Включают полярограф, самописец и генератор водорода;
2. Тщательно промывают ячейку и электроды в трех объемах дистиллированной воды;
3. Помещают в ячейку 25 мл фона, герметизируют ее и продувают раствор водородом в течение 5 мин.;
4. Переключают подачу водорода в положение «над раствором», включают датчик;
5. Устанавливают на панели прибора следующие режимы: начальный потенциал +0,05 В; диапазон развертки 1,4 В; скорость развертки 50 мВ/с (направление «-»); диапазон тока  $1,0 \times 10$ ;
6. Формируют новую ртутную каплю;
7. Регистрируют вольтамперную кривую;
8. Вводят в ячейку 1 мл раствора пробы и добавку стандартного раствора определяемого вещества. Продувают раствор водородом в течении 2 мин.;
9. Повторяют пункты 4-8 для определения всех компонентов;
10. Содержание компонентов в пробе находят после определения из концентрации в анализируемом растворе (по формуле метода добавок):

$$C_X = \frac{I_X \cdot C_{доб}}{I_{X+доб} - I_X}$$

Где  $C_X$ ,  $C_{доб}$  - концентрация компонента после попадания в ячейку из раствора пробы и стандартного раствора соответственно;

$I_X \cdot I_{X+доб}$  - значение высот пиков при концентрациях  $C_X$  и  $C_{доб}$  соответственно.

Примечание: отсутствие пика на вольтамперограмме свидетельствует о недостаточной чувствительности метода. Дальнейшую работу в таком случае продолжают в инверсионном режиме. Новый режим: начальный потенциал -1,2 В; скорость развертки 50 мВ/с (направление «+»); время накопления 120 с.

### Работа 13-Э

#### Вольтамперометрическое определение германия

Это метод высокочувствительного определения германия. Он основан на способности германия (IV) изменять степень окисления под действием поля рабочего электрода.

Определение проводят методом добавок, фиксируя зависимость тока рабочего электрода (рис. 5.4) от его потенциала (рис. 5.6).

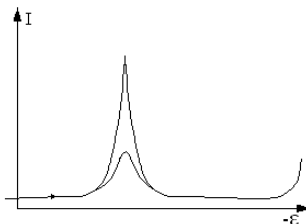
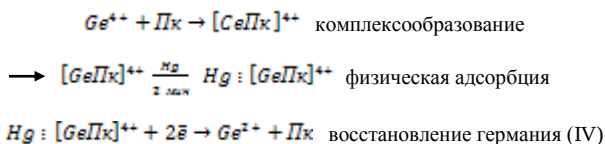


Рис. 5.6. Вольтамперные кривые раствора германия (IV) и пирокатехина в ацетатном буфере (pH = 5,0) до и после добавки стандартного раствора германия (IV).

Сущность метода. Способность германия (IV) к электровосстановлению может быть использовано для его количественного определения вольтамперметрическим методом. Низкое содержание германия в рудах, почве и углях делает более эффективным инверсионный метод. Незначительная растворимость германия в ртути не позволяет проводить его концентрирование в объеме ртутной капли. Поэтому наиболее рациональным является метод, основанный на связывании германия (IV) в комплекс с пирокатехином (Пк), их последующем накоплении из объема анализируемого раствора на поверхности ртутной капли и, наконец, восстановлении комплекса при катодной поляризации электрода:



Концентрация германия на поверхности ртути становится возможным благодаря силам физической адсорбции, возникающим между органическим комплексом и поверхностью электрода. Эффективность накопления и чувствительность метода линейно зависят от времени этого процесса, протекающего при перемешивании раствора.

Длительность процесса комплексобразования, вызванная малым содержанием германия в ячейке, делает необходимым проводить накопление лишь после выдержки анализируемого раствора в течение 2-3 мин.

- Реактивы:
1. Раствор фоновго электролита (ацетатный буфер, pH=5);
  2. Раствор пробы (в колбе на 100 мл);
  3. Стандартный раствор германия (IV) (1 мг/мл);
  4. Раствор пирокатехина (0,25 моль/л);
  5. Дистиллированная вода.

Методика определения.

Полностью повторяет методику, используемую в работе 13-Э, с дополнением – необходимо включить предполяризационное концентрирование в течении 120 с.

### Работа 14-Э

#### Вольтамперометрическое определение витамина Вс

Это метод высокочувствительного определения витамина Вс. Он основан на высоких адсорбционных свойствах Вс и его электрохимической активности.

Определение проводят методом добавок, фиксируя зависимость тока ртутного электрода (5.4) от его потенциала (рис. 5.6).

Сущность метода. Витамин Вс (фолиевая кислота) – гетероароматическое органическое соединение сложного состава, является незаменимым участником биохимических процессов, протекающих в живых организмах. Для контроля за содержанием Вс в продуктах питания и при биохимических исследованиях можно использовать метод инверсионной вольтамперометрии.

Достижение определяемого минимума ( $10^{-11}$  моль/л) для фолиевой кислоты возможно благодаря исключительно высокому адсорбционному сродству Вс к ртути. Энергия взаимодействия с незаряженной ртутью содержащихся в молекуле Вс четырех атомов азота, хотя и уступает уровню химической адсорбции, существенно выше уровня энергии физического взаимодействия. Этот эффект позволяет проводить длительное концентрирование Вс в ячейке при его содержании, недоступном для определения всеми другими аналитическими методами.

Реактивы: 1. Раствор фонового электролита (ацетатный буфер, pH=5);

2. Раствор пробы (в колбе на 100 мл);

3. Стандартный раствор Вс ( $10^{-2}$  моль/л);

4. Дистиллированная вода.

Методика определения.

Для определения витамина Вс может быть использована методика определения германия (IV) (работа 13-Э).

## 6. КУЛОНОМЕТРИЯ

### 6.1. Прямой кулонометрический метод анализа

Метод основан на расчете массы определяемого вещества на основе количества электричества, прошедшего через раствор в ходе электрохимического процесса. В прямой кулонометрии электропревращению подвергают определяемый компонент.

Массу вещества, претерпевшего электрохимическое превращение на электроде, определяют по закону Фарадея:

$$m = \frac{Q \cdot M}{n \cdot F} = \frac{I \cdot \tau \cdot M}{n \cdot F}$$

где  $Q$  - количество электричества (Кл);

$I$  - сила постоянного тока (А);

$\tau$  - время электролиза (с);

$M$  - молярная масса электроактивного компонента (г/моль);

$n$  - количество электронов, участвующих в единичном акте электропревращения одного моля эквивалента вещества;

$F$  - число Фарадея (96500 Кл/моль), характеризующее количество электричества, необходимое для превращения молярной массы вещества.

Обязательным условием в кулонометрии является 100%-ный выход по току электроактивного компонента. В прямой кулонометрии это достигается поддержанием строго определенного потенциала электрода, на котором выделяется определяемый элемент (потенциостатическая кулонометрия). Прямую кулонометрию иногда называют кулонометрией при контролируемом потенциале.

## 6.2. Кулонометрическое титрование

Данный метод обладает рядом преимуществ, наиболее значительными из которых являются его высокая избирательность и чувствительность. Отсутствие необходимости приготовления раствора титранта делает метод не только более удобным и точным, но и единственно возможным при электрогенерации неустойчивых титрантов.

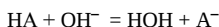
В кулонометрическом титровании могут быть использованы четыре типа химических реакций: нейтрализации, осаждения, комплексообразования и окисления-восстановления. Для обнаружения точки эквивалентности применяют визуальный (индикаторный) и инструментальные (потенциометрия, фотометрия, амперометрия) методы.

В кулонометрическом титровании электропревращению подвергается вспомогательное вещество. В ходе процесса на электроде образуется титрант, который в растворе взаимодействует с определяемым веществом.

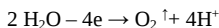
При определении кислот по методу нейтрализации в качестве титранта используют гидроксид-ионы, образующиеся на катоде из молекул воды



которые тут же вступают в реакцию нейтрализации с кислотой       $\text{HA}$



На аноде идет генерация протонов



Для предотвращения их смешивания с гидроксид-ионами производят деление катодного и анодного пространств солевым мостом.

## 6.3. Лабораторные работы

### Работа 15-Э

Кулонометрическое определение хлороводородной и фосфорной кислот в смеси

Этот метод определения содержания кислот используют наряду с потенциометрическим и кондуктометрическим титрованием. Он основан на различной степени диссоциации кислот и использованием эффекта резкого изменения (скачка) pH при их нейтрализации.

Индикацию изменения pH проводят с помощью двухэлектродного датчика, состоящего из индикаторного стеклянного электрода и хлорсеребряного электрода сравнения и установки для кулонометрического титрования (раздел 1.3). Датчик помещают в катодное пространство.

В ходе титрования фиксируют зависимость pH титруемого раствора от времени, прошедшего с начала титрования (рис. 6.1).

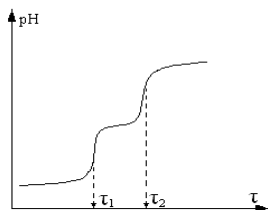
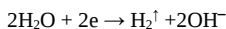


Рис. 6.1. Кривая титрования.

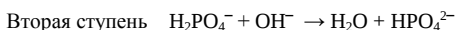
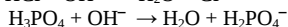
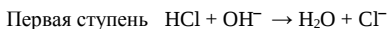
Определяемые компоненты:  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Реагент: молекулы воды. Титрант: гидроксид – ионы.

Сущность метода. Электрогенерируемые гидроксид-ионы реагируют с определяемыми кислотами в две ступени титрования  $\tau_1$  и  $\tau_2$ .



которые тут же вступают в реакцию нейтрализации:



Реактивы: 1. Раствор определяемых компонентов в колбе вместимостью 100 мл;

2. Раствор фенолфталеина;

3. Раствор  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (анодное пространство с одним Pt – электродом); менять раствор не следует;

4. Электролитический мостик, наполненный насыщенным раствором хлорида калия;

5. Дистиллированная вода.

Методика определения.

1. Тщательно промывают электроды в катодном пространстве в двух объемах ячейки дистиллированной водой.
2. Приливают в ячейку 10 мл 0,5 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 10 мл раствора пробы и 3-5 капель фенолфталеина. Соединяют мостиком катодное и анодное пространство.
3. Включают рН-метр в режим измерения «рН», устанавливают диапазон измерения  $-1 \div 14$  рН, добиваются равномерного вращения мешалки (при наличии самописца – стабильного движения пера по прямой линии).
4. Одновременно включают источник постоянного тока и секундомер (при использовании ЭВМ – запускают программу регистрации). На самописце делают отметку о начале титрования. При необходимости подстраивают с помощью потенциометра значение тока 5,0 мА.
5. Фиксируют значение рН через каждые 20 с. Появление розового окрашивания характеризует момент достижения второй точки эквивалентности.
6. Результаты титрования вносят в таблицу, затем на миллиметровке в координатах рН –  $\tau$  воспроизводят кривую титрования.
7. Методом трех касательных находят первую и вторую точки эквивалентности ( $\tau_1$  и  $\tau_2$ ). На самописце отрывают диаграмму и обрабатывают аналогично кривые титрования.
8. Содержание  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$  рассчитывают на основании уравнения Фарадея:

| Титрование № | $\tau$ , с | 0 | 15 | 30 | ... | ... | ... |
|--------------|------------|---|----|----|-----|-----|-----|
| 1            | pH         |   |    |    |     |     |     |
| 2            | pH         |   |    |    |     |     |     |
| 3            | pH         |   |    |    |     |     |     |

$$m_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{I \cdot (\tau_{2\text{ЭКВ}} - \tau_{1\text{ЭКВ}}) \cdot M(\text{H}_3\text{PO}_4)}{n \cdot F} \cdot \frac{V_K}{V_n}$$

$$m_{\text{HCl}} = \frac{I \cdot (2 \cdot \tau_{1\text{ЭКВ}} - \tau_{2\text{ЭКВ}}) \cdot M(\text{HCl})}{n \cdot F} \cdot \frac{V_K}{V_n}$$

где  $I$  - ток электродного процесса, А;

$M$  - молярная масса определяемого вещества, г/моль;

$\tau_{1,2\text{ЭКВ}}$  - время, прошедшее на титрование каждого компонента, с;

$V_K, V_n$  - объем колбы и пипетки, используемые для отбора анализируемой пробы, мл.

### Работа 16-Э

#### Кулонометрическое определение дихромата калия

Это метод основан на восстановлении дихромат-ионов электрогенерируемыми ионами железа (II) в кислой среде. Индикацию процесса титрования проводят с помощью двухэлектродного датчика (рис. 6.2), включенного в состав установки для кулонометрического титрования (раздел 1.3). В ходе титрования фиксируют зависимость ЭДС датчика в титруемом растворе от времени, прошедшего с начала титрования (рис. 6.3).

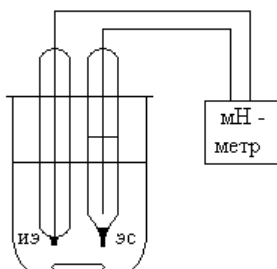


Рис. 6.2. Двухэлектродный датчик  
ИЭ – индикаторный платиновый электрод  
ЭС – электрод сравнения  
(хлорсеребряный)

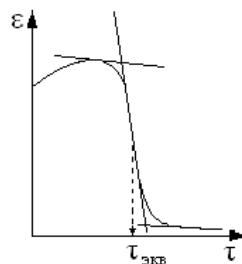


Рис.6.3. кривая титрования.  
Определяемый компонент:  
 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .  
Реагент – 0,1 М Fe (III) в 2М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .  
Титрант – ионы Fe (II)

Установка кулонометрического титрования представлена на рис. 6.4.

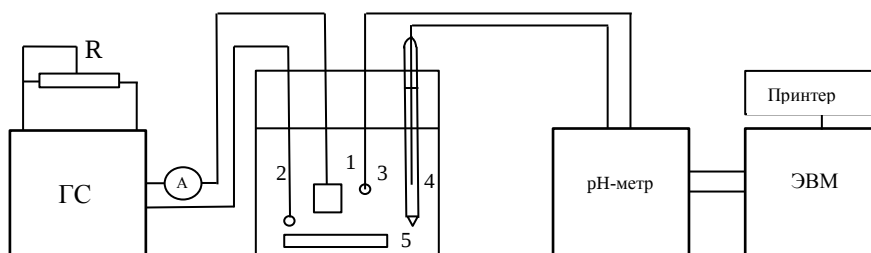


Рис. 6.4 Схема установки для кулонометрического титрования.

ГС – гальваностат (источник стабилизированного постоянного тока);

R – декадное сопротивление для регулирования величины тока генерации;

A – амперметр;

1 – генераторный платиновый электрод;

2 – анод;

3 – индикаторный электрод;

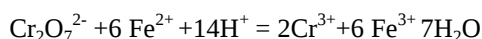
4 – электрод сравнения;

5 – мешалка.

### Сущность работы.

Дихромат калия используется во многих сферах жизнедеятельности – промышленности, медицине, экологии. В контроле качества продукции и технологических процессов может быть использован кулонометрический метод, отличающийся высокой чувствительностью, селективностью, точностью и экспрессностью.

В методе кулонометрического титрования, генерируемые на катоде ионы двухвалентного железа ( $\text{Fe}^{3+} + 1e \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ ), вступают в химическую реакцию с ионами определяемого вещества. Индикаторный электрод чувствителен к находящимся в растворе окисленной и восстановленной формам этих веществ. Потенциал, возникающий на границе раздела фаз платина/раствор, зависит от соотношения концентраций этих форм  $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$  и  $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]/[\text{Cr}^{3+}]$ . При взаимодействии определяемого компонента и титранта протекает окислительно – восстановительный процесс:



До точки эквивалентности потенциалопределяющей является пара  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}$ , после точки эквивалентности –  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ . Поскольку окислительный потенциал дихромат-ионов выше, чем у железа, на кривой титрования, согласно уравнению Нернста, смена потенциал-определяющей пары, в точке эквивалентности, приводит к резкому уменьшению сигнала потенциометрического датчика (рис.6.3).

### Реактивы и оборудование:

раствор пробы определяемого компонента (в мерной колбе на 100 мл);

0,1 М раствор сульфата железа (III) в 2 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;

дистиллированная вода;

пипетка на 10 мл с ценой деления 0,1 мл;

установка для кулонометрического титрования с автоматической регистрацией аналитического сигнала с помощью аналогово-цифрового преобразователя и ЭВМ.

### Методика определения.

Тщательно, не менее 2-х раз, промывают ячейку дистиллированной водой.

Приливают в ячейку 10 мл раствора пробы и 10 мл раствора соли железа (III).

Включают милливольтметр в режим измерения «+mV», устанавливают диапазон измерения от 1 до  $14 \cdot 100$  мВ, добиваются эффективного и равномерного вращения мешалки.

На рабочем столе персонального компьютера открывают программу “Работа 16-Э”. Одновременно включают источник постоянного тока (ГС) и программу регистрации кривой титрования на ЭВМ – кнопка “ПУСК”. При необходимости подстраивают с помощью декадного потенциометра (R) значение тока в диапазон от 3 до 6 мА.

После достижения точки эквивалентности (рис.4), останавливают программу регистрации (кнопка “STOP”) и отключают ток генерации, чтобы не загрязнять ячейку избытком титранта.

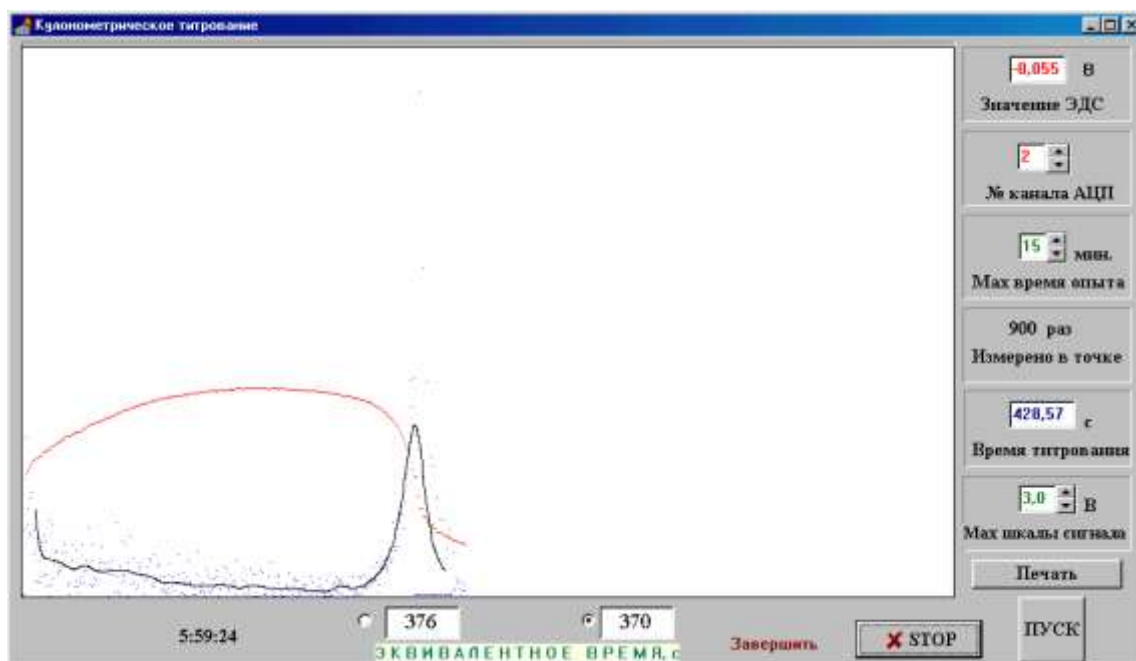


Рис. 6.5 Рабочее окно программы (копия с экрана монитора)

(интегральная и дифференциальная кривая титрования, полученная сплайн-интерполяцией разностных значений ЭДС кубическим полиномом)

С помощью левой кнопки манипулятора-мышь разные операторы кликают по вершине дифференциальной кривой титрования, тем самым фиксируя значение времени достижения точки эквивалентности (при необходимости значение точки эквивалентности можно найти с помощью линейки – длина всего белого поля указана на панели программы – 15 мин.). Затем нажимают кнопку “Печать” для создания бумажной копии окна программы, необходимой при дальнейшей обработке и отчете.

Полученное среднее значение эквивалентного времени используют для расчета содержания компонента в пробе по уравнению Фарадея:

$I$  - ток электродного процесса, А;

$$m_{K_2Cr_2O_7} = \frac{I \cdot \tau_{\text{ЭКВ}} \cdot M_{(K_2Cr_2O_7)}}{n \cdot F} \cdot \eta$$

$M$  - молярная масса определяемого вещества, г/моль;

$\tau_{\text{ЭКВ}}$  - время, пошедшее на титрование определяемого компонента, с;

$F$  – число (константа) Фарадея;

$n$  - количество электронов необходимое для восстановления одной молекулы дихромата;

$\eta$  - выход по току (экспериментально установлено, что выход по току не менее 99%).

Для повторной регистрации кривой титрования, после промывки ячейки и электродов, завершают и вновь запускают программу.

## 7. КОМПЛЕКСНЫЕ ЗАДАНИЯ

В этом разделе предложены гибридные задания, составленные из нескольких описанных выше лабораторных работ, объединенных единой целью – определение и содержание одного и того же компонента. Выбор метода (методики) анализа для конкретного объекта – задача не только сложная, но и ответственная. Ее оптимальное решение зависит от учета всех факторов: чувствительности, точности, экспрессности, экономичности, доступности аппаратурного оформления, простоты методики. Самостоятельное решение данной проблемы в рамках предлагаемых электрохимических методов анализа требует хорошего знания теоретического материала, понимание сути аналитической процедуры.

### Работа 17 – Э.

Определение содержания дихромата калия в пробе.

Аппаратурное оформление рассмотрено в рамках 3–Э, 11–Э, 16–Э (потенциометрия, амперометрическое титрование, кулонометрия).

### Работа 18 – Э.

Определение содержания хлороводородной и фосфорной кислоты в пробе.

Аппаратурное оформление рассмотрено в рамках работ 1–Э, 8–Э, 15–Э (потенциометрия, кондуктометрия, кулонометрия).

### Работа 19 – Э.

Определение содержания цинка в пробе.

Аппаратурное оформление рассмотрено в работах 10–Э, 12–Э.

## 8. ОЦЕНКА ПОГРЕШНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПРЕДЕЛЕНИЙ

За результат аналитической процедуры (гарантированный результат), например, массу определяемого компонента в пробе  $m_{\text{здр}}$ , будем принимать среднее арифметическое из серии параллельных определений ( $\bar{m}$ ) с учетом случайной ( $\varepsilon$ ) составляющей погрешности измерения

$$m_{\text{здр}} = \bar{m} \pm \Delta m, \quad (\text{г})$$

где  $\Delta m$  - абсолютная погрешность определения массы вещества.

$\Delta m = t \cdot S_{\bar{x}}$  - доверительные границы случайной составляющей погрешности измерения;

$t$  - коэффициент распределения Стьюдента при доверительной вероятности  $P=0.95$ , обычно принимаемой в большинстве приложений аналитической химии;

$$S_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{\frac{1}{n} \sum (m_i - \bar{m})^2}{n-1}} - \text{среднее квадратическое отклонение среднего результата с учетом числа}$$

параллельных определений ( $n$ );

Погрешности могут быть выражены в относительных (%) или абсолютных (г) величинах. Значение коэффициентов Стьюдента, допустимые отклонения дозирования и приготовления растворов в химической посуде приведены в приложениях.

### 8.1. Пример математической обработки результатов анализа.

При амперометрическом титровании цикла получены четыре значения:

$$m_1 = 4,302 \text{ мг}$$

$$m_2 = 4,398 \text{ мг}$$

$$m_3 = 4,401 \text{ мг} \quad \bar{m} = 4,4$$

$$m_4 = 4,499 \text{ мг}$$

#### 8.1.1 Расчет случайной составляющей погрешности:

$$S_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{\frac{1}{n} \sum (m_i - \bar{m})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\frac{1}{4} \sum (m_i - 4,4)^2}{3 \cdot 4}} = 0,0402$$

$$\text{Для } n = 4, \quad t = 3,18, \quad \varepsilon = t \cdot S_{\bar{x}} = 3,18 \cdot 0,0402 = 0,1279 (\text{мг})$$

$$\text{или } 0,1279 / 4,4 \cdot 100 = 2,9\%.$$

Таким образом, погрешность определения составляет 2,9% .  
Гарантированный результат:

$$m_{\text{Zn}} = 4.40 \pm 0.13 (\text{мг}).$$

Таким образом, с доверительной вероятностью 95%, мы гарантируем, что действительное содержание цинка в пробе находится в интервале  $4,27 \div 4,53$  мг.

#### Приложение 1

Требования к оформлению журнала к лабораторной работе.

Для получения допуска к работе необходимо иметь оформленный лабораторный журнал, в котором отражены:

1. Наименование работы;
  2. Цель работы;
  3. Кратко сущность метода;
  4. Приборы и реактивы. Здесь при необходимости приводится схема установки либо панель управления прибором;
  5. Методика определения, вид кривой титрования
  6. Расчетная формула для расчета массы определяемого вещества
- Помимо этого необходимо знать теоретический материал по теме, относящийся к работе.

#### Приложение 2

Вопросы к допуску к работам по отдельным темам

##### ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ

1. Цель работы;
2. Уравнение реакций, происходящих в объеме работы;
3. Сущность потенциометрии. Потенциометрическое титрование;
4. Зависимость потенциала от концентрации потенциалопределяющих ионов в растворе;
5. Требования, предъявляемые к индикаторному электроду. Какой электрод используется в данной работе в качестве индикаторного? Почему? Уравнение электродной реакции и уравнение Нернста для этого процесса;
6. Требования, предъявляемые к электроду сравнения. Уравнение электродной реакции и уравнение Нернста для этого процесса;
7. Порядок измерения  $E$  и  $pH$  на приборе «рН-121». Вид кривой титрования. Как определяется точка эквивалентности;
8. Методика проведения анализа;
9. Определение точки эквивалентности и расчет количества определяемого вещества в растворе по данным потенциометрического титрования;
10. Какое общее условие необходимо соблюдать для измерения равновесных потенциалов с помощью различных аппаратурных методов.

##### КУЛОНОМЕТРИЯ

1. Цель работы;
2. Какой закон лежит в основе кулонометрии?;
3. Сущность различных методов кулонометрии;
4. Какой вид кулонометрии используется в данной работе? Как ведется расчет количества определяемого вещества в прямой кулонометрии и кулонометрическом титровании;
5. Выбор потенциала, при котором генерируется титрант;
6. Уравнение реакции, происходящей в объеме раствора;

7. Уравнение реакции, происходящей на электроде;
8. Чем вызвана необходимость деления катодного и анодного пространства при кулонометрическом титровании по методу нейтрализации;
9. Потенциометрическая индикация точки эквивалентности в кулонометрическом титровании. Индикаторный электрод и электрод сравнения
10. Методика проведения анализа;
11. Определение точки эквивалентности и расчет количества определяемого вещества.

#### АМПЕРОМЕТРИЯ и ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ

1. Цель работы;
2. Связь вольтамперометрии с амперометрическим титрованием; Вольтамперная кривая. Объяснение различных участков кривой.
3. Диффузионный ток. Механизм образования. Связь с концентрацией электроактивного компонента;
4. Выбор потенциала, при котором проводится амперометрическое титрование;
5. Виды кривых амперометрического титрования по току определяемого вещества, титранта, продукта реакции. Объяснение формы кривой;
6. Методика проведения анализа;
7. Определение точки эквивалентности и расчет количества определяемого вещества.

#### КОНДУКТОМЕТРИЯ

1. Цель работы;
2. Какой параметр измеряют в кондуктометрическом анализе;
3. От каких параметров зависит электропроводность раствора;
4. Дать определение удельной и эквивалентной электропроводности. Как связаны между собой эти величины?;
5. Какие ионы обладают аномально высокой подвижностью в водном растворе?;
6. Отличительные особенности кривых кондуктометрического титрования сильных и слабых кислот и оснований;
7. Методика проведения анализа;
8. Определение точки эквивалентности и расчет количества определяемого вещества.

#### Приложение 3

#### ВОПРОСЫ К КОЛЛОКВИУМУ ПО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДАМ АНАЛИЗА

1. Роль и место электрохимических методов анализа в ФХМА.
2. Основные понятия в области электрохимических методов. Катод, анод, гальванический элемент, электролитическая ячейка.
3. Потенциометрия. Ионоселективные и другие типы индикаторных электродов. Электрод сравнения. Уравнение Нернста для различных типов электродов.
4. Прямые методы количественно анализа в потенциометрии. Метод стандартов. Метод добавок. Метод градуировочного графика.
5. Потенциометрическое титрование. Вид кривой титрования. Расчет значения потенциала индикаторного электрода до точки эквивалентности, в точке эквивалентности и после точки эквивалентности, на примере титрования железа  раствором дихромата калия.
6. Кулонометрия и электрогравиметрия. Закон Фарадея. Виды кулонометрии.

7. Прямая кулонометрия. Условия проведения. Выбор потенциала. Изменение силы тока во времени. Катодные и анодные процессы, на примере определения  $\text{Cu(II)}$ . Нахождение количества электричества в прямой кулонометрии.
8. Кулонометрическое кислотно-основное титрование. Условия проведения. Катодные и анодные процессы, на примере определения  $\text{HCl}$ . Обоснуйте необходимость деления катодного и анодного пространства. Преимущества кулонометрического титрования в сравнении с классической титриметрией.
9. Кулонометрическое кислотно-основное титрование. Условия проведения на примере определения оснований. Катодные и анодные процессы. Обоснуйте деление катодных и анодных пространств.
10. Кулонометрическое окислительно-восстановительное титрование. Условия проведения на примере определения тиосульфата натрия. Катодные и анодные процессы.
11. Классическая полярография и вольтамперометрия. Вид вольтамперометрической кривой. Остаточный и предельный диффузионный ток, потенциал полуволны. Концентрационная зависимость предельного диффузионного тока.
12. Индикаторные электроды в вольтамперометрии. Области их применения. Электроды сравнения в вольтамперометрии.
13. Методы количественного анализа в прямой вольтамперометрии. Метод стандартов, метод добавок, метод градуировочного графика.
14. Амперометрическое титрование. Выбор потенциала индикаторного электрода. Кривые амперометрического титрования по току определяемого вещества, титранта, продукта реакции. Расчет массы определяемого вещества.
15. Диффузионная, миграционная, емкостная и конвекционная составляющие предельного тока в вольтамперометрии. Способ подавления миграционной и емкостной составляющих.
16. Переменно-токовая и импульсная вольтамперометрии, вид вольтамперометрической кривой. Преимущества переменноточковой вольтамперометрии в сравнении с классической. Минимальная определяемая концентрация.
17. Инверсионная вольтамперометрия. Методика проведения анализа. Вид инверсионной кривой. Преимущества инверсионной вольтамперометрии в сравнении с классической.
18. Кондуктометрия. Удельная и эквивалентная электропроводность и их взаимосвязь.
19. Подвижности ионов. Ионы, обладающие аномально высокой подвижностью. Расчет степени диссоциации электролита по величине эквивалентной электропроводности.
20. Кондуктометрическое титрование по методу нейтрализации. Виды кривых титрования сильной и слабой кислот.
21. Кондуктометрическое титрование по методу осаждения. Вид кривой титрования на примере определения галогенидов с помощью ионов серебра.

СПРАВОЧНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Таблица 1

Индикаторные электроды в потенциометрии

| Электрод   | Потенциал $\varphi$ , В                                           | Применение                               |
|------------|-------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|
| Стекланный | $\varphi' + 0,059 \lg a_{H^+}$                                    | Реакции нейтрализации<br>(pH = 1 ÷ 12)   |
| Платиновый | $\varphi_{ox/red}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{ox}}{a_{red}}$ | Реакции окисления-восстановления         |
| Серебряный | $0,793 + 0,059 \lg a_{Ag^+}$                                      | Реакции осаждения и комплексообразования |

Таблица 2

Электроды сравнения

| Электрод       | Концентрация хлорида калия | Потенциал $\varphi$ , В |
|----------------|----------------------------|-------------------------|
| Хлорсеребряный | Насыщенный раствор         | 0,182                   |
|                | 1 М раствор                | 0,237                   |
|                | 0,1 М раствор              | 0,290                   |
| Каломельный    | Насыщенный раствор         | 0,248                   |
|                | 1 М раствор                | 0,284                   |
|                | 0,1 М раствор              | 0,337                   |

Таблица 3

Коэффициент Стьюдента  $t_{\alpha, f}$  (при P = 0,95;  $f = n - 1$ )

| Число степеней свободы | 1     | 2   | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    | 10   |
|------------------------|-------|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $t_{\alpha, f}$        | 12,71 | 4,3 | 3,18 | 2,78 | 2,57 | 2,45 | 3,37 | 3,31 | 2,26 | 2,23 |

где  $n$  – объем выборки.

#### РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2 ч. Ч. 2. Физико-химические методы анализа. Учеб. для химико-технол. спец. Вузов. – М.: Высш. Шк., 1989. – 384 с.
2. Практикум по физико-химическим методам анализа/под ред. О.М. Петрухина. М.: Химия, 1987. – 248 с.
3. Физико-химические методы анализа. Практическое руководство: Учеб. Пособие для вузов/В.Б. Алесковский, В.В. Бардин, М.И. Булатов и др.: Под ред. В.Б. Алесковского – Л.: Химия, 1988. – 376 с.