

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Оренбургский государственный университет»

А.Г. Макаров, Д.А. Раздобреев

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Учебное пособие

Рекомендовано ученым советом федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Оренбургский государственный университет» для обучающихся по образовательным программам высшего образования по направлениям подготовки, входящим в состав укрупненной группы направлений подготовки 04.00.00 Химия

Оренбург

2021

УДК 543
ББК 24.57
М15

Рецензент – кандидат технических наук, Т. В. Кожина

М15 Макаров, А. Г.
Электрохимические методы анализа [Электронный ресурс] : учебное пособие / А. Г. Макаров, Д. А. Раздобреев ; Оренбургский гос. ун-т. – Оренбург : ОГУ, 2021.
ISBN 978-5-7410-2632-8

Учебное пособие содержит теоретический материал по свойствам халькогенидов металлов, аналитическим методам титрования, амперометрии, также представлена подробная информация по индикаторным функциям халькогенидов металлов и изготовлению халькогенидных индикаторных электродов. В пособии представлены лабораторные работы по основным электрохимическим методам анализа: потенциометрическому и амперометрическому.

Учебное пособие предназначено для обучающихся по образовательным программам высшего образования по направлениям подготовки, входящим в состав укрупненной группы направлений подготовки 04.00.00 Химия.

УДК 543
ББК 24.57

ISBN 978-5-7410-2632-8

© Макаров А.Г.
Раздобреев Д.А., 2021
© ОГУ, 2021

Содержание

Список сокращений.....	5
1 Свойства халькогенидов металлов	7
1.1 Физико-химические свойства.....	7
1.2 Электрохимические свойства.....	9
2 Потенциометрический метод анализа.....	13
2.2 Дифференциальное титрование.....	16
2.3 Титрование по второй производной	17
3 Индикаторная функция халькогенидов металлов.....	20
3.1 Медь-селективный электрод.....	22
3.2 Кислотно-основное титрование.....	23
3.3 Окислительно-восстановительное титрование	26
3.4 Титрование по методу комплексообразования	29
3.5 Титрование по методу осаждения.....	32
4 Изготовление халькогенидных индикаторных электродов	39
4.1 Электроды из природного пирита	39
4.2 Угольно-пастовые электроды (У. П. Э.).....	41
4.3 Электроды из синтезированных халькогенидов.....	42
4.3.1 Синтез халькогенидов меди (I)	43
4.3.2 Медь-селективный мембранный электрод	44
4.4 Подготовка электродов к работе	45
5 Амперометрия.....	45
5.1 Амперометрическое титрование	46
5.2 Амперометрическое титрование с одним поляризованным электродом и кривые амперометрического титрования	47
5.3 Основные типы реакций амперометрического титрования	51
6 Практическая часть	53
6.1 Лабораторная работа. Сравнительное кислотно-основное титрование на сульфидном и стеклянном электродах.....	53

6.1.1 Титрование серной кислоты с помощью сульфидного индикаторного электрода	54
6.1.2 Титрование серной кислоты с помощью стеклянного электрода	58
6.2 Лабораторная работа. Сульфид меди как индикаторный электрод при титровании многоосновных кислот	60
6.3 Лабораторная работа. Халькогенид меди (I) как индикаторный электрод в реакциях комплексообразования	63
6.4 Лабораторная работа. Влияние соотношения халькогена к металлу на индикаторные свойства халькогенидов	65
6.5 Лабораторная работа. Определение электродной функции халькогенидов меди (I) в кислой медь (II) – содержащей среде. Прямое потенциометрическое определение меди (II)	67
6.6 Лабораторная работа. Потенциометрическое титрование по методу окисления-восстановления с помощью пиритового электрода	69
6.7 Лабораторная работа. Определение концентрации серной кислоты и сульфата меди в сернокислых растворах меднения	71
6.8 Лабораторная работа. Потенциометрическое титрование по методу второй производной с использованием сульфида меди в качестве индикаторного электрода	73
6.9 Лабораторная работа. Амперометрическое титрование раствора соли Мора с помощью платинового электрода	75
Вопросы и ответы	78
Ответы на тесты	115
Список использованных источников	117

Список сокращений

ЭДС – электродвижущая сила

ЭДТА – этилендиаминтетраацетат

Нас. к. э. – насыщенный каломельный электрод

К.Т.Т. – конечная точка титрования

Т.Э. – точка эквивалентности

ЭМА – электрохимические методы анализа

Введение

Электрохимические методы анализа занимают значительное место в аналитической химии. Данная группа методов характеризуется низкими пределами обнаружения, высокой чувствительностью, хорошей селективностью, простой и невысокой стоимостью аппаратуры.

Руководство содержит теоретические пояснения по следующим разделам электрохимических методов анализа: потенциометрическому, вольтамперометрическому, кулонометрическому, кондуктометрическому и методу капиллярного зонного электрофореза.

Приведены разновидности перечисленных методов, их аппаратное оформление, методики работы на электрохимическом оборудовании и описания соответствующих лабораторных работ. Отчет по каждой выполненной студентом работе должен включать следующие основные разделы: номер, название и дату выполнения работы; описание теоретических основ применяемой методики и приведение всех химических реакций; ход работы; полученные экспериментальные результаты и их обработку; необходимый иллюстративный материал и выводы по работе.

При сдаче отчета преподавателю студент должен быть готов ответить на любой вопрос по сути выполненной работы.

1 Свойства халькогенидов металлов

В виде минералов в природе встречается около 50 сульфидов, 30 селенидов и теллуридов металлов. Это халькогениды Cu, Ag, Zn, Cd, Hg, Fe, Co, Ni, Pd, Mo, As, Sb, Bi, Au, Pt, Pd. В данных методических указаниях индикаторные свойства халькогенидов рассматриваются на примере искусственно синтезированных халькогенидов меди и сульфида железа (пирита I00 – природного минерала месторождения Акчатау).

1.1 Физико-химические свойства

Халькогениды меди (Cu_{2-x}S , Cu_{2-x}Se , Cu_{2-x}Te) относятся к бертоллидам – классу соединений нестехиометрического состава. Склонность к образованию таких соединений повышается от серы к теллуру, т.е. с увеличением металличности халькогенидов и понижением их электронно-акцепторной склонности.

Пирит (химический состав Fe – 46,6 %, S – 53,4 %) широко распространен в виде хорошо образованных кристаллов [1]. Из многочисленных установленных для него форм наиболее кубические, пентагондодекаэдрические, реже – октаэдрические кристаллы. Благодаря прочной кристаллической структуре халькогениды меди и пирит обладают малой растворимостью в воде и устойчивы в разбавленных растворах минеральных кислот.

В таблицах 1.1 и 1.2 приведены некоторые характеристики различных модификаций халькогенидов меди (I) и железа. Электрофизические свойства халькогенидов меди, как полупроводников, определяются, в основном, типом и концентрацией примесей.

Таблица 1.1 – Физические характеристики некоторых халькогенидов

Халькогенид	Температура плавления	Плотность, (г/см ³)	Структура	Характер проводимости
Cu ₂ S	1130	5,8	ромбическая	P-типа (Cu<S)
CuS	220 разл.	4,68	гексагональная	-
Cu ₂ Se	1120	6,6 – 7,7	кубическая	P-типа(Cu<S)
CuSe	700 разл.	6	гексагональная	-
Cu ₂ Te	1125	7,34	гексагональная	P-типа
CuTe	-	7,1	орторомбическая	-
FeS	1190	4,79	гексагональная	n-типа
FeS ₂	697 разл.	4,89	гексагональная	-

Селенид меди (I) в интервале температур от 183 °С до 800 °С является примесным полупроводником P-типа с шириной запрещенной зоны 1,1 – 1,2 эВ (таблица 1.2).

Таблица 1.2 – Термодинамические константы и величины ионности связей, вычисленных с учетом электросвязей и координационных чисел в кристаллах

Халькогенид	-ΔH ₂₉₈ ⁰ , кДж/моль	-ΔG ₂₉₈ ⁰ , кДж/моль	S ₂₉₈ ⁰ , кДж/моль	S ₂₉₈ [*] , кДж/моль	Ионность связи, %	Ширина запрещенной зоны, эВ
Cu ₂ S	79,49	86,19	120,92± 3,35	22,59	56	-
CuS	53,14	53,56	66,5256± 2,092	1,26		1,1
Cu ₂ Se	54,392± 0,42	61,51	13,46± 12,55	23,85	54	
CuSe	39,5388± 0,42	41,63	82,8432± 12,55	6,69		0,2
Cu ₂ Te	41,84± 8,37	56,90	166,52	50,21	50	
CuTe	-	-	-	-		-
FeS	99,9976± 0,84	100,42	60,25± 0,42	1,26	53	
FeS ₂	174,0544 ± 3,77	162,76	52,72± 0,42	-37,66		

Теллурид, сульфид меди (I) также обладают дырочной проводимостью, обусловленной избыточным содержанием халькогена в минерале. В халькогенидах металлов химическая связь меняется от ионно-ковалентной до ковалентно-металлической, иногда ее характеризуют как ионно-ковалентно-металлическую. Степень ионности уменьшается по ряду S – Se – Te, в котором, как и с увеличением атомного веса металла, возрастает роль металлической связи. Последнюю можно характеризовать шириной запрещенной зоны, которая в типично ионных кристаллах достигает 8 - 9 эВ, а в металлических сплавах близка к нулю.

1.2 Электрохимические свойства

Основной характеристикой электрохимической активности халькогенидов, как и многих других веществ, являются их электродные потенциалы в соответствующих средах [2].

Электродом называется электрохимическая система, состоящая, по меньшей мере, из двух фаз, одна из которых является проводником первого рода, другая – второго, причем в ней может протекать электрический ток. Электродный процесс связан с переносом электрического заряда из одной фазы в другую.

Электрод, на котором достаточно быстро устанавливается равновесие между двумя противоположными электродными реакциями, называется обратимым. Равновесие на электроде представляет собой равновесное распределение заряженных частиц, общих для двух фаз, и определяется равенством электрохимических потенциалов в этих фазах. Потенциал обратимого электрода при постоянной температуре и давлении является однозначной характеристикой состава раствора и вещества электрода.

Как правило, потенциал электрода обуславливается разными реакциями, одна из которых обычно преобладающая и характеризуется большим, по сравнению с дру-

гими, током обмена. Если же ток обмена осуществляется разными ионами, т.е. на электроде осаждается один, а в раствор переходит другой тип ионов, то потенциал электрода будет неравновесным (необратимым).

Неравновесный потенциал может быть стационарным, если его значения относительно устойчивы во времени. В реальных средах для характеристики электродного потенциала халькогенидов можно использовать стационарный потенциал, который для данного минерала будет характерным параметром, позволяющим судить об электрохимической активности его, природе, ионизации, механизме растворения и связи в решетке.

Впервые экспериментальные исследования электродных потенциалов рудных минералов проводились в 70-х годах XIX в. В. Ской составил электрохимический ряд сульфидов относительно морской воды. В начале XX в. Р. Уэллс установил, что потенциал минерала представляет собой окислительно-восстановительный потенциал раствора, в который погружен электрод, а халькогенидные электроды являются инертными и не отличаются от платинового.

В течение последних двадцати лет электродные потенциалы сульфидов изучались В. Ноддаком, К. Врабетцем, А. И. Ждановой и группой Д. М. Чижикова, сотрудниками ЛГУ.

Растворенный в электролите кислород выступает при больших концентрациях деполяризатором, т.е. на поверхности халькогенида происходит образование трудно-растворимых окисных пленок, при малых ингибитором – связывает ионы халькогена, образующиеся при электрохимических реакциях, способствуя растворению халькогенида. В присутствии кислорода значение потенциала колеблется в пределах от 0,01 до 0,1 В. Поэтому для получения устойчивого значения потенциала измерения необходимо проводить в атмосфере инертных газов – азота, аргона и др., в этом случае потенциал устанавливается в течение нескольких минут с точностью до $\pm 0,002$ В, причем их конечные значения отличаются от начальных на 0,01 – 0,015 В [4].

Устойчивость стационарного потенциала сульфидов находится в зависимости от проводимости электрода. Плохо проводящие минералы, обладающие явно выраженными полупроводниковыми свойствами характеризуются неустойчивыми потен-

циалами во времени, разброс величин составляет 0,1 – 0,2 В. Электропроводность соединений с общим катионом возрастает в ряду: сульфиды, селениды, теллуриды, т.е. по мере усиления металлических свойств халькогенов.

Зависимость электродного потенциала сульфидов от рН раствора в отсутствие концентрированных окислительно-восстановительных систем практически линейна. В пределах рН 2-14 значения потенциала подчиняются уравнению Нернста:

$$E = E^0 + 0,0059 pH, \quad (1.1)$$

где:

E^0 – условное значение потенциала при рН=0, индивидуальное для каждого халькогенида.

Халькогениды можно рассматривать как раствор металла в халькогене, не принимающего участия в электродном процессе. Установлена прямая зависимость потенциала сульфидов меди от концентрации ионов меди в растворе. При этом предельная минимальная потенциалоопределяющая концентрация меди соответствует 10^{-6} моль/л. Влияние концентрации ионов меди на электродный потенциал халькогенидов проявляется только в кислой среде [3].

$$E = 0,53 + 0,295 \cdot \lg[Cu^{2+}] \quad (1.2)$$

Учитывая данные, полученные при гидрохимическом окислении (восстановлении) халькогенидов и найденные при их электрохимической поляризации, реакции, протекающие на халькогенидах MeX , записываются следующим образом:



в кислом растворе:



в щелочном растворе:



В таблице 1.3 сопоставлены величины равновесных потенциалов халькогенидов одновалентной меди для наиболее вероятных электродных реакций.

Таблица 1.3 – Рассчитанные стандартные редокс-потенциалы халькогенидов меди (I), В

№ реакции	Электрод	Электродная реакция	S	Se	Te
1.10	$CuX, Cu^+ / Cu_2X$	$CuX + Cu^+ + e \square Cu_2X$	0,86	0,72	0,80
1.11	$X^0, Cu^+ / Cu_2X$	$X + 2Cu^+ + 2e \text{ Ж } Cu_2X$	0,96	0,84	0,81
1.12	$CuX, Cu^{2+} / Cu_2X$	$CuX + Cu^{2+} + 2e \square Cu_2X$	0,51	0,44	0,48
1.13	$X^0, Cu^{2+} / Cu_2X$	$X^0 + 2Cu^{2+} + 4e \text{ Ж } Cu_2X$	0,56	0,50	0,49
1.14	$H_2X, Cu^0 / Cu_2X$	$Cu_2X + 2H^+ + 2e \square H_2X + 2Cu^0$	-0,30	-0,43	-0,76
1.15	$XO_3^{2-}, Cu_2O / Cu_2X$	$XO_3^{2-} + Cu_2O + 4H_2O + 6e \text{ Ж } Cu_2X + 8OH^-$	0,42	-0,25	-0,30
1.16	$XO_3^{2-}, CuO / Cu_2X$	$XO_3^{2-} + 2Cu_2O + 5H_2O + 8e \square Cu_2X + 10OH^-$	-0,35	-0,22	-0,26
1.17	$X^{2-}, CuO / Cu_2X$	$Cu_2X + 2e \text{ Ж } X^{2-} + 2Cu^0$	-0,89	-0,99	-1,20

Значительную трудность представляет интерпретация потенциалов сульфидов железа. Имеющиеся в литературе данные не соответствуют расчетным. Можно предположить, что часто устанавливающийся на пирите потенциал в области +0,7 В обязан системе Fe (III) / Fe (II).

2 Потенциометрический метод анализа

Электродвижущая сила гальванического элемента зависит от активностей восстановителей и окислителей, находящихся в равновесии с электродом [3]. Это используется в двух аналитических методах:

- прямой потенциометрии, для определения активности частиц, которую можно рассчитать с помощью уравнения Нернста из э.д.с. гальванического элемента;

- потенциометрического титрования, где изменение активностей химических веществ в процессе титрования приводит к изменению э.д.с. гальванического элемента. К расширению областей применения первого привела разработка многочисленных ионоселективных электродов. Второй пользуется популярностью, т.к. применим к любому типу химических реакций, а необходимая аппаратура довольно проста и не слишком дорога.

Для потенциометрического измерения необходимо составить подходящий гальванический элемент из чувствительного индикаторного электрода и устойчивого электрода сравнения, а также анализируемого раствора, находящегося в непосредственном контакте с индикаторным электродом. Электрод сравнения может быть опущен в раствор пробы или находиться в контакте с ним через соответствующий солевой мостик. Для определения абсолютного значения э. д. с. гальванического элемента или для того, чтобы следить за происходящими изменениями э. д. с. по мере добавления титранта в процессе потенциометрического титрования, необходим соответствующий потенциалоопределяющий прибор.

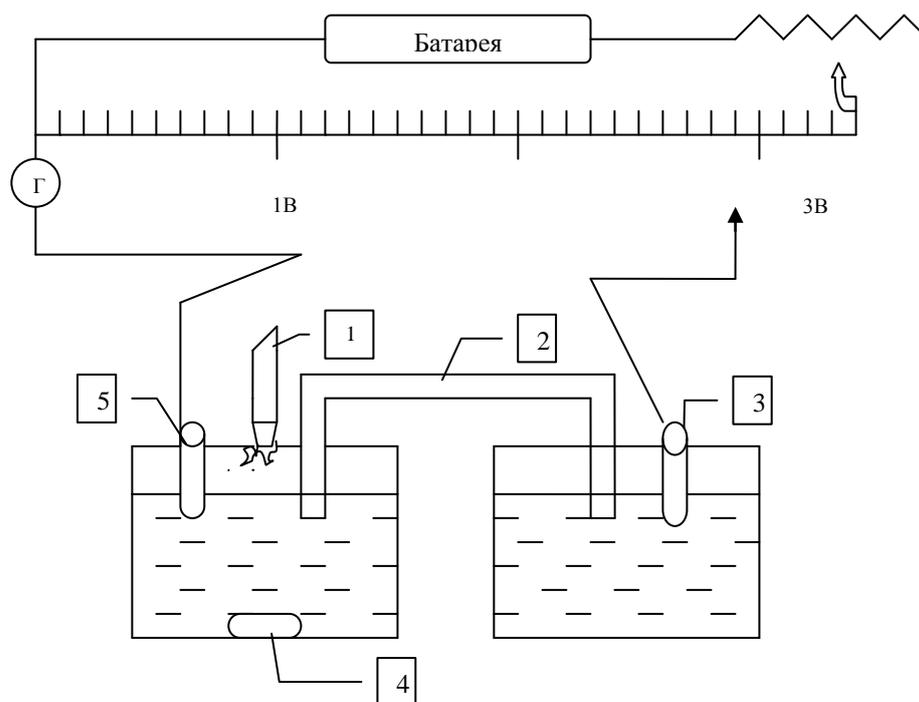
Электродвижущая сила гальванического элемента такого вида нельзя измерить обычным вольтметром, т.к., чтобы электроды могли приобрести свои равновесные потенциалы, э. д. с. нужно измерять, не отводя значительного тока от элемента. Прибором, отвечающим последнему условию, является *потенциометр*, а титрование, связанное с проведением потенциометрических измерений, получило название *потенциометрического*. Его можно характеризовать, как титрование, при котором изменение э. д. с. гальванического элемента записывается в виде функции от количе-

ства, добавленного титранта. Главная цель этого метода – обнаружение с высокой воспроизводимостью точки эквивалентности.

Различают три способа потенциометрического титрования: прямое, дифференциальное и титрование по второй производной.

2.1 Прямое титрование

В потенциометре напряжение сравнивают с измеряемым напряжением элемента. Чувствительный гальванометр (Γ) выступает в роли нуль-инструмента, с помощью которого определяют момент, когда напряжение, подаваемое на потенциометре линейным делителем, становится равным противоположно направленному напряжению элемента. Проволока со скользящим контактом имеет высокое сопротивление и линейную характеристику. Это означает, что сопротивление любого данного отрезка проволоки пропорционально всей ее длине. Разность потенциалов между двумя точками проволоки со скользящим контактом также пропорциональна отношению длины проволоки между этими точками ко всей ее длине. Через нижний контур цепи (рисунок 1) ток не протекает, поскольку э. д. с. ячейки противоположна равной ей э. д. с. батареи.



1 – бюретка; 2 – солевой мостик; 3 – электрод сравнения; 4 – магнитная мешалка; 5 – индикаторный электрод; Г – гальванометр.

Рисунок 1 – Схема простого потенциометра и установки для потенциометрического титрования

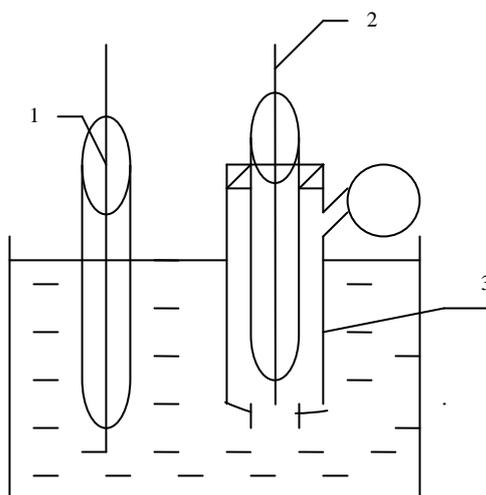
Таким образом, проволоку со скользящим контактом можно прокалибровать. Калибровочная шкала должна быть линейна. Чтобы точно откалибровать шкалу в вольтах, в цепь вместо измеряемого элемента включают, например, элемент Вестона. Скользящий контакт проволоки со шкалой устанавливают точно на потенциал элемента Вестона (1,0186 В), а сопротивление R регулируют таким образом, чтобы ток не проходил через гальванометр – Г. Если включить в цепь неизвестный элемент и отрегулировать скользящий контакт на проволоке (стрелка гальванометра на нуле), то по положению скользящего контакта можно найти э.д.с. неизвестного элемента.

Титрант в начале титрования можно добавлять довольно быстро. С момента приближения к точке эквивалентности титрант необходимо вводить малыми одинаковыми порциями и ждать установления равновесия перед добавлением новой порции титранта. Необходимо значительное время, чтобы индикаторный электрод приобрел достаточно устойчивый потенциал, т.е. чтобы возможные колебания не пре-

вышали нескольких милливольт в минуту. Для определения точки эквивалентности в потенциометрическом титровании используются методы графические, расчетные, титрования до потенциала, соответствующего точке эквивалентности. По сравнению с прямой потенциометрией в данном методе измерения э.д.с. гальванического элемента с высокой точностью несложно, так как изменение потенциала индикаторного электрода вблизи точки эквивалентности титрования довольно большое, и нет необходимости знать потенциал электрода сравнения или значения жидкостных диффузионных потенциалов.

2.2 Дифференциальное титрование

Дифференциальную кривую титрования непосредственно из данных титрования можно получить при использовании специального электрода (рисунок 2). Индикаторный электрод (1) помещен непосредственно в сосуд для титрования. Такой же электрод (2) вставлен в специальную трубку (3), снабженную резиновым колпачком, позволяющим удалять и набирать раствор. Определенный объем титруемого раствора наливают в ячейку, с помощью пипетки втягивают его в трубку (3) электрода (2). После приливания нужного объема титрующего раствора (ΔV) измеряется разность потенциалов между электродами, отражающая разницу в составе растворов, так как электрод (1) находится в растворе, к которому добавлено ΔV мл титранта, а электрод (2) – в растворе, к которому титрант еще не прилит. После измерения разности потенциалов, раствор из трубки (3) с помощью груши перемешивают с общим раствором в ячейке. Вновь добавляют порцию титрующего раствора и замеряют разность потенциалов между электродами. В любой момент титрования электрод (2) погружен в раствор, к которому добавлено V_1 мл титранта, а электрод (1) находится в растворе, к которому добавлено $V_1 + \Delta V$ мл титранта.



1, 2 – электроды; 3 – стеклянная трубка

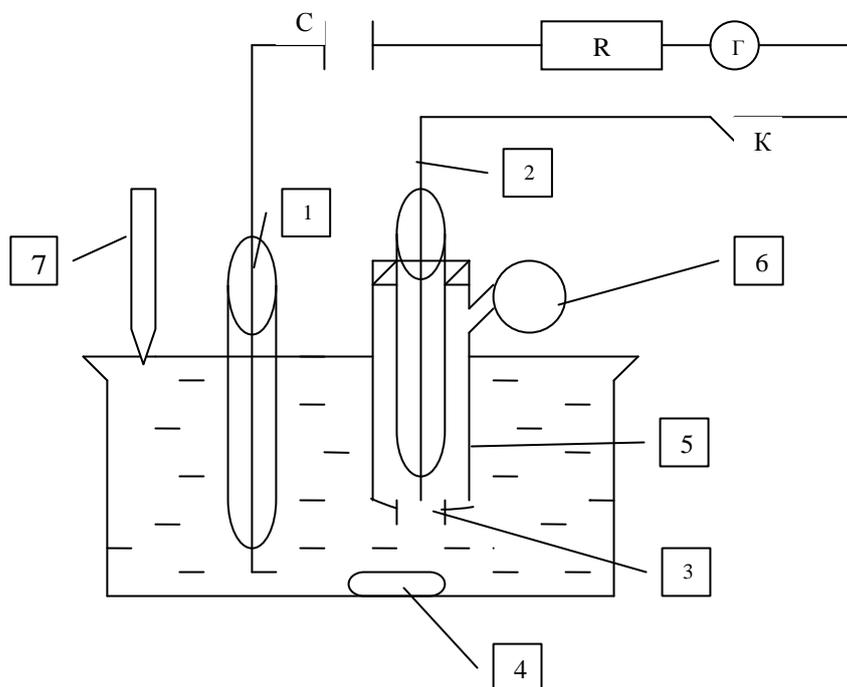
Рисунок 2 – Ячейка с дифференцирующим электродом

Измеряемая разность потенциалов между этими электродами является мерой $\Delta E/\Delta V$. При построении графика зависимости измеряемой разности потенциалов от $V_{1+1/2} V$ точка эквивалентности характеризуется максимальной величиной разности потенциалов.

2.3 Титрование по второй производной

Впервые потенциометрический метод титрования по второй производной был предложен в 1955 г. (рисунок 3) [4]. Особенностью данной схемы являются неодинаковые условия индикаторных электродов: один из них находится в более, другой – в менее концентрированном растворе. В связи с этим в ходе титрования разность потенциалов между электродами непрерывно растет, одновременно увеличивается разность между обкладками конденсатора. После достижения точки эквивалентности от добавления первой же избыточной капли титранта разность потенциалов между электродами будет меньше, чем на обкладках между конденсаторами, последний становится источником тока противоположного направления относительно тока до эквивалентной точки. Разность потенциалов ячейки через ключ (К), гальванометр (Г) и со-

противление (R) подается на обкладки конденсатора (C). Лучшие результаты дает конденсатор с бумажным диэлектриком.



1, 2 – электроды; 3 – отверстие для входа и выхода раствора; 4 – мешалка; 5 – экранирующая трубка; 6 – груша; 7 – бюретка; C – конденсатор с бумажным диэлектриком; R – сопротивление; Г – гальванометр; К – ключ.

Рисунок 3 – Схема установки для потенциометрического титрования по методу второй производной

При потенциометрическом титровании по этому методу получают зависимость d^2E/dV^2 от объема добавленного титранта. В точке эквивалентности значение d^2E/dV^2 равно нулю, т.е. титрационная кривая в этом месте имеет разрыв (рисунок 4).

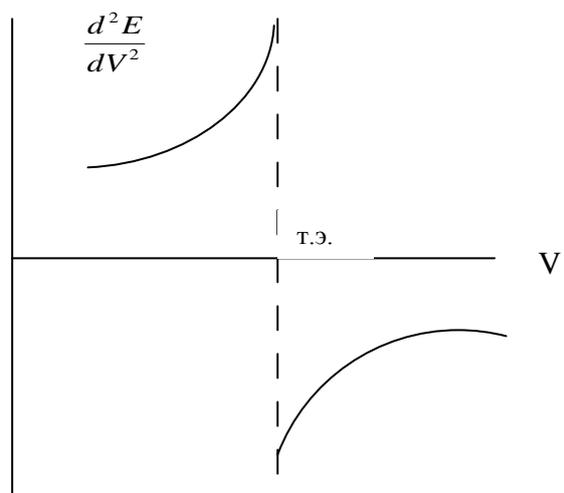
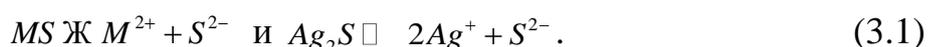


Рисунок 4 – Кривая при титровании по методу второй производной

3 Индикаторная функция халькогенидов металлов

В литературе [5] описано применение сульфидов серебра и некоторых других металлов для изготовления ионоселективных электродов с твердой мембраной. Сульфид серебра для электродов с твердой мембраной представляет собой универсальный материал. С одной стороны, он является основой одного из первых гомогенных кристаллических электродов с высокой избирательностью по отношению к ионам Ag^+ и S^{2-} , с другой – Ag_2S – превосходная инертная матрица для кристаллических галогенидов серебра и многих сульфидов двухзарядных металлов. Мембраны для электродов этого типа получают из смесей сульфида серебра и сульфида (халькогенида) соответствующего металла. Такая универсальность сульфида серебра определяется его предельно малой растворимостью ($PP_{Ag_2S} = 10^{-5}$), низким электрическим сопротивлением и устойчивостью по отношению к окислителям и восстановителям.

Наибольшее значение для практики имеют медный, свинцовый и кадмиевый поликристаллические электроды. Функционирование их основано на следующих равновесных процессах. Обозначим двухзарядный ион металла через M^{2+} и запишем реакции диссоциации:



Постоянство активностей a_{MS} и a_{Ag_2S} позволяет выразить активность ионов серебра через произведения растворимости:

$$PP_{Ag_2S} = a_{Ag^+}^2 \cdot a_{S^{2-}}, \quad (3.2)$$

$$PP_{MS} = a_{M^{2+}} \cdot a_{S^{2-}}, \quad (3.3)$$

$$a_{Ag^+} = \sqrt{\frac{PP_{Ag_2S} \cdot a_{M^{2+}}}{PP_{MS}}} \quad (3.4)$$

Подставляя 3.4 в уравнение Нернста для электрода с Ag^+ - функцией, получим выражение для потенциала:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{b}{2} \cdot \lg a_{Me^{2+}} \quad (3.5)$$

т.е. электрод в отсутствие избытка ионов Ag^+ обратим к ионам M^{2+} (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} и др.). Чтобы электрод с мембраной, состоящей из тонкоизмельченного сульфида двухзарядного иона металла в матрице сульфида серебра, обладал соответствующей M^{2+} - функцией, необходимо выполнение условия $PP_{MS} \gg PP_{Ag_2S}$, но в то же время PP_{MS} должно быть достаточно малым, так как нижний концентрационный предел чувствительности электрода определяется растворимостью соответствующего сульфида.

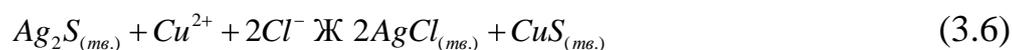
Для осуществления потенциометрического титрования необходимо, чтобы происходила замена одной индикаторной реакции, протекающей до точки эквивалентности (т. э.), на другую (за т. э.), и в области к. т. т. потенциал индикаторного электрода изменялся бы скачкообразно, т.е. величины стандартных (реальных) потенциалов этих двух индикаторных реакций достаточно различались между собой. Скачок потенциала в т. э. тем выше, чем больше разность стандартных потенциалов индикаторных электрохимических реакций до и за т. э., так как задача потенциометрического титрования заключается в прослеживании изменения электродного потенциала с изменением концентрации титруемого вещества в процессе прибавления титранта равномерными небольшими порциями, то для оценки ожидаемой величины скачка потенциала нет необходимости вести расчет, исходя из активностей потенциалопределяющих веществ.

Для правильного представления хода титрования достаточно подставить в уравнение Нернста концентрации реагирующих веществ.

3.1 Медь-селективный электрод

Мембрану для твердого электрода, селективного к Cu^{2+} , можно изготовить, диспергируя сульфид меди (II) в матрице Ag_2S [6]. Исследование поверхности электрода под микроскопом после воздействия на нее окисляющих агентов показало наличие раковин (углублений) на различных участках электрода. Как следствие этого, измеряемый потенциал был смешанный. Когда на поверхности электрода отмечались углубления, угловой коэффициент кривой $E-p[\text{Cu}^{2+}]$, стабильность, скорость установления потенциала уменьшались. Алмазная полировка поверхности улучшала все электродные характеристики. Обнаружено также, что нормальная блестящая поверхность электрода мутнеет после соприкосновения с растворами, содержащими Cl^- . Полировка поверхности и в этом случае ликвидирует потускнение и способствует восстановлению электродных характеристик.

Если используют не хлоридный электрод сравнения и в раствор не добавляют хлориды, то никакого помутнения поверхности не наблюдается. Если хлориды добавляют в раствор, где уже есть ионы меди, вероятно, происходит связывание их в комплексы, влияние Cl^- на поведение электрода малозаметно. Если в растворе присутствуют Cu^{2+} и Cl^- , на поверхности мембраны из смеси сульфидов меди и серебра может происходить реакция:



Если сульфид серебра устойчив, должно выполняться условие:

$$a_{\text{Cu}^{2+}} \cdot [a_{\text{Cl}^-}]^2 < \frac{PP_{\text{Ag}_2\text{S}}}{PP_{\text{AgCl}} \cdot PP_{\text{CuS}}} \quad (3.7)$$

С другой стороны, если это неравенство изменяется на обратное, на поверхности электрода идет реакция превращения Ag_2S в хлорид серебра, что приводит к рез-

кому изменению электродной функции. Исследуемый раствор не должен содержать больших количеств ионов Cl^- , Br^- , Fe^{3+} , Cd^{2+} . Интервал pH, в пределах которого могут функционировать электроды, зависит от концентрации Cu^{2+} в растворе и лежит в области от 2 до 8.

Твердые Cu^{2+} - электроды применимы при изучении систем, содержащих окислители и восстановители. В случае очень высокого содержания ионов Cl^- (Br^-) электрод приобретает Cl^- (Br^-) – функцию. Известны аналогичные электроды, содержащие вместо сульфидов селениды и теллуриды меди (I). Чехословацкая фирма Crytur изготавливает электроды для определения ионов Cu^{2+} на основе монокристаллической мембраны с эмпирическим составом кристалла $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$. Эти электроды успешно применяют для потенциометрического титрования.

Власов с сотрудниками [6] предложили поликристаллический электрод на основе смеси $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Ag}_2\text{S}$ с твердым внутренним медным или ртутным контактом. Они определили, что мембраны, содержащие 70 % Cu_2S и полученные прессованием при 200°C , дают электроды, пригодные для определения ионов Cu^{2+} в пределах концентрации $10^{-1}-10^{-6}$ моль/л.

Электроды из Cu_2X , искусственно синтезированные нами путем сплавления стехиометрических количеств соответствующих компонентов, также являются ионо-селективными по отношению к меди. Угловым коэффициентом прямой в координатах $E - \lg a_{\text{Cu}^{2+}}$ близок к теоретическому ($2,3RT/2F=29,6$ мВ при 25°C) значению и находится в пределах (от 27 до 29 мВ) для концентрации ионов Cu^{2+} в пределах от 10^{-1} до 10^{-4} М при $\text{pH} = 2,4$.

3.2 Кислотно-основное титрование

При реакциях нейтрализации в процессе титрования меняется pH раствора, потенциометрическое определение концентрации водородных ионов является достаточно точным методом. В качестве индикаторного электрода при таких титрованиях

можно использовать любой электрод, химическая реакция на котором независимо от природы титруемых кислот или оснований и титрантов связана с изменением рН в растворе, т.е. отзывающийся на его изменение. При этом можно пользоваться различными индикаторными электродами: водородным, металл/оксид металла, хингидронным, стеклянным, в том числе халькогенидными и некоторыми другими.

Кислотно-основное титрование может быть представлено следующими типами химических реакций:



Рассмотрим поведение халькогенидов меди и пирита в случае применения их в качестве индикаторных электродов при потенциометрическом титровании кислот, не содержащих ионы, входящие в состав данных минералов.

Благодаря способности халькогенидов меди ионизироваться с образованием разновалентных форм меди [8] в водных растворах они должны проявлять свойства не только ионоселективного, но и индикаторного электродов. Например, ионизация дигенита в кислой среде по схеме (3.9):



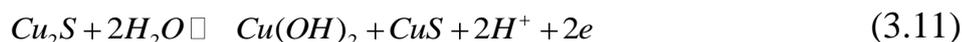
обуславливает на электроде индикаторную реакцию, потенциал которой описывается уравнением:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln a_{Cu^{2+}}
 \tag{3.10}$$

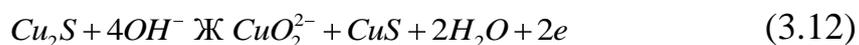
Благодаря этому минерал приобретает ионоселективные свойства и уподобляется электроду первого рода [10].

В нейтральной и щелочной среде в электродной реакции участвуют молекулы растворителя или гидроксид – ионы:

Нейтральная среда:



Щелочная среда:



Потенциал халькозина при этом может быть рассчитан из соответствующих выражений:

В нейтральной среде:

$$E = E^0 + \frac{b}{2} \cdot \lg \frac{a_{\text{Cu}(\text{OH})_2} \cdot a_{\text{CuS}} \cdot a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{Cu}_2\text{S}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^2} = E^0 + \frac{b}{2} \cdot \lg a_{\text{H}^+}^2 = E^0 + b \cdot \text{pH} \quad (3.13)$$

В щелочной среде:

$$E = E^{0'} + \frac{b}{2} \cdot \lg \frac{a_{\text{CuO}_2^{2-}} \cdot a_{\text{CuS}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^2}{a_{\text{Cu}_2\text{S}} \cdot a_{\text{OH}^-}^4} = E^{0'} + \frac{b}{2} \cdot \lg a_{\text{CuO}_2^{2-}} - 2 \cdot b \cdot \lg a_{\text{OH}^-} \quad (3.14)$$

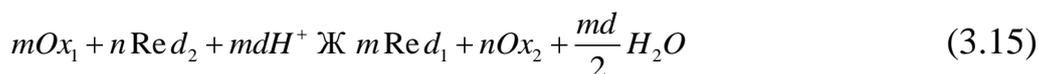
Или, учитывая, $K_w = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}$, получаем: $E = E^{0'} + \frac{b}{2} \cdot \lg a_{\text{CuO}_2^{2-}} - 2 \cdot b \cdot \text{pH}$, где $b = \frac{2,3 \cdot R \cdot T}{n \cdot F}$, Еи E^0 - потенциалы халькозина при условии $a_{\text{H}^+} = 1$. Согласно этим уравнениям, в нейтральной и щелочной среде халькозин приобретает свойство оксидного электрода и может быть классифицирован как сульфиднооксидный электрод. Следует

ожидать, что потенциометрическая кривая реакции нейтрализации на таком электроде должна быть несимметричной, поскольку при переходе из кислой в щелочную среду, меняется не только природа индикаторной реакции, но и тип электрода.

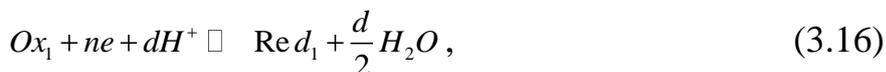
Исследование зависимости φ_{FeS_2} от pH среды показывает, что добавление гидроксид – ионов при pH выше 2,9 связывает ионы Fe (III) в комплексные $FeOH^{2+}$ с областью устойчивости до pH=4,6. В менее кислой среде и в щелочных растворах этот ион превращается в $Fe(OH)_2^+$. Ионы Fe(II) более устойчивы к изменению pH среды и переходят в $HFeO_2^-$ только при pH выше 10,7. При переходе из кислой в щелочную среду происходит изменение состава и концентрации ионов железа, которое отражается на величине потенциала электрода [9]. Происходит взаимное превращение ионов Fe^{3+} в $[Fe(OH)^{2+}]$. Из изложенного следует, что пирит выполняет функцию индикаторного электрода для реакции нейтрализации при потенциометрическом титровании не только потому, что обладает структурой высшей симметрии, но и вследствие образования между ионами Fe (III) и Fe (II), сульфидным электродом электрохимических систем с потенциалом, зависящим от pH среды. Так, до точки эквивалентности в неорганических кислотах потенциал обусловлен системой Fe^{3+}/Fe^{2+} ($E = 0,771$ В), после – системой $Fe(OH)_2^+/HFeO_2^-$ ($E = 0,673$ В).

3.3 Окислительно-восстановительное титрование

Конечную точку окислительно-восстановительного титрования можно определять визуально по изменению окраски индикатора или потенциометрически. В качестве индикаторного электрода в методе потенциометрического окислительно-восстановительного титрования часто используют платиновый электрод, потенциал которого зависит от отношения концентраций окислителя и восстановителя в растворе, следовательно, меняется в процессе титрования. Если общее уравнение химической реакции при титровании окислителя (Ox_1) стандартным раствором восстановителя (Red_1) выразить уравнением:



то индикаторные электрохимические реакции до т. э. :



$$C E_{равн.}^1 = E_{Ox_1H^+/Red_1}^0 + \frac{b}{n} \lg \frac{[Ox_1] \cdot [H^+]^d}{[Red_1]}, \quad (3.17)$$

и за т.э.:



$$C E_{равн.}^2 = E_{Ox_2/Red_2}^0 + \frac{b}{m} \lg \frac{[Ox_2]}{[Red_2]} \quad (3.19)$$

Потенциал индикаторного электрода в любой момент титрования должен удовлетворять этим уравнениям, следовательно, $E_{равн.}^1 = E_{равн.}^2$.

При этом платиновый электрод служит своего рода «резервуаром» электронов и посредником при их передаче.

Как известно, величина потенциала является мерой восстановительной способности раствора. Устойчивый потенциал, измеряющий окислительно-восстановительную способность раствора, получается только в том случае, если раствор наряду с окисленной формой содержит хотя бы небольшое количество восстановленной, и наоборот. Так как скачок потенциала на инертном электроде измеряет работу окисления-восстановления веществ в растворе, то он не зависит от природы инертного металла. Наряду с благородными металлами (Pt, Au, Ag) в качестве индикаторного материала широко также применяется графит. Внимание исследователей привлек ряд химических соединений, имеющих подобную платине кристаллическую решетку, проявляющих химическую инертность и открывающих возможность замены дорогостоящей платины более простыми и доступными материалами (бориды, карбиды, нитриды и силициды переходных металлов). Установлено, что инертные

электроды дают устойчивые окислительно-восстановительные потенциалы, если структура кристалла имеет высокую симметрию.

Так, из сульфидов железа – марказита и пирита пригоден только пирит, обладающий структурой высшей симметрии [10]. Предполагается, что пиритовый электрод подобен платиновому в области до значительных концентраций компонентов окислительно-восстановительных систем, но существенно отличается от него при малых концентрациях. В растворе ионов железа пиритовый электрод ведет себя как электрод первого рода, подчиняясь уравнению Нернста:

$$E_{Fe^{3+}/FeS_2} = E_{Fe^{3+}/FeS_2}^0 + 0,058 \cdot \lg[Fe^{3+}] \quad (3.20)$$

где:

величина E^0 рассчитывается из термодинамических данных, она положительнее стандартного потенциала системы Fe (III)/Fe(II).

Большая чувствительность пиритовых электродов к железу (III) объясняется тем, что они являются, в отличие от платинового, ионоселективными, и вызвана тем, что существует реакция взаимного обмена железа (III) между раствором и поверхностью электрода, причем оседающие на поверхности ионы Fe^{3+} могут занимать строго определенные места в узлах кристаллической решетки пирита, как и в случае ионоселективных электродов с твердыми мембранами. В отсутствие окислителей при pH=1 на поверхности пирита и в приэлектродном слое могут существовать ионы железа (II), которые образуются по реакции:



где:

потенциалопределяющей является система Fe(II)/FeS₂.

Приведенные свойства пирита позволяют использовать его в потенциометрическом окислительно-восстановительном титровании при определении марганца [10],

при перманганатометрическом определении соли Мора, щавелевой кислоты и йоди-стого калия.

Скачок потенциала при титровании марганца солью Мора возникает вследствие того, что начальный потенциал перед титрованием обусловлен присутствием значительных концентраций MnO_4^- , т.е. изменением функции электрода с «железной» на «марганцевую», в результате химической реакции окисления-восстановления на поверхности пирита: перманганат ион окисляет железо (II), восстанавливаясь до MnO_2 , осаждающейся на поверхности электрода. После точки эквивалентности потенциало-пределяющей становится система $\text{Fe(II)} / \text{FeS}_2$.

3.4 Титрование по методу комплексообразования

Индикаторные электроды, применяемые при потенциометрическом титровании по методу комплексообразования и осаждения, избирательны, так как виды ионов, входящих в состав осадков и комплексов, разнообразны, а индикаторный электрод должен быть обратимым хотя бы относительно одного из них. Применение электродов трех родов (первого, второго, третьего) заметно расширяет область приложения потенциометрического титрования для указанных целей.

По литературным данным, халькозин, по сравнению с другими сульфидами меди, обладает наибольшей реакционной способностью по отношению к комплексообразующим реагентам за счет образования при окислении ионов одновалентной меди, более склонных к комплексообразованию, чем двухвалентной. Наиболее изученными комплексообразователями для ионов меди являются: трилон Б (двунатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты, тиомочевина (Thio). При взаимодействии с тиомочевинной [11] двухвалентная медь первоначально восстанавливается до одновалентного состояния, реагирует с новыми порциями (Thio), образуя растворимые в воде бесцветные комплексные соединения типа $[\text{Cu}(\text{Thio})_n]^+$ ($n=3; 4$), характеризующиеся константами нестойкости:

$$K_{H.C} = [Cu(Thio)_4]^+ = \frac{[Cu^+] \cdot [Thio]^4}{[Cu(Thio)_4]^4} = 4,1 \cdot 10^{-16}, \quad (3.22)$$

$$K_{H.C} = [Cu(Thio)_3]^+ = \frac{[Cu^+] \cdot [Thio]^3}{[Cu(Thio)_3]^+} = 1,5 \cdot 10^{-13}. \quad (3.23)$$

Для иона одновалентной меди с Thio возможен комплексный катион состава $[Cu(Thio)_2]^+$, который с некоторыми анионами образует малорастворимые соединения по схеме:



По мере увеличения концентрации тиомочевины в растворе сульфата меди $CuSO_4$ количество образующегося осадка возрастает, это влияет на форму потенциометрической кривой.

Отсюда следует, что тиомочевина образует с ионами меди несколько комплексов, константы диссоциации которых мало отличаются друг от друга, реакции комплексообразования носят ступенчатый характер. Так, разница в константах диссоциации четырех хорошо известных комплексов (таблица 3.1) не достигает 1000.

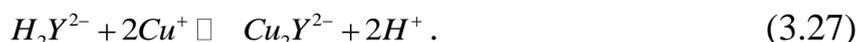
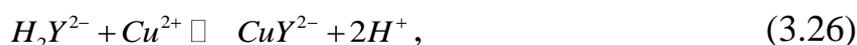
Таблица 3.1 Состав и рК некоторых комплексных соединений меди с тиомочевинной

Медь с тиомочевинной	рК
$Cu(Thio)^+$	9
$Cu(Thio)_2^+$	10,7
$Cu(Thio)_3^+$	12,8
$Cu(Thio)_4^+$	15,4

Раздельное титрование возможно в том случае, если $pK_1 - pK_2$ больше 3, т.е. абсолютные величины констант различаются более, чем в 1000 раз. Поэтому на кривых потенциометрического титрования резкого скачка потенциала нельзя ожидать, и в этом случае вряд ли можно рекомендовать халькозин для индикации эквивалентной

точки титрования. Из вышесказанного вытекает, что возможен отчетливый скачок потенциала на халькозиновом электроде при условии, что в растворе образуется единственный устойчивый постоянного состава комплекс, например, трилона – Б с ионами меди.

Интересным, относительно индикации эквивалентной точки, халькозиновым электродом является трилонометрическое титрование ионов меди. Трилон-Б образует с ионами меди устойчивые малодиссоциированные растворимые в воде внутрикомплексные соли по следующим реакциям:



где:

Y – анион трилона - Б.

Проводилось [13] титрование ионов Cu (II) этилендиаминтетрауксусной кислотой (ЭДТА) с применением халькозина в качестве мембранного электрода, и построены кривые титрования (рисунок 5).

Вблизи точки эквивалентности наблюдается резкий скачок потенциала. В начальный момент титрования потенциал системы определяется соотношением:

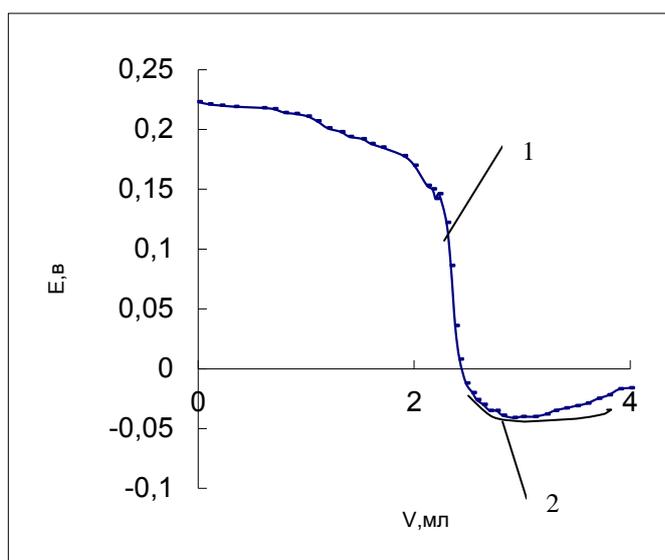
$$E_1 = E^0 + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln[Cu^{2+}]^{1/2} \cdot K_{Cu^{2+}, Cu^+}, \quad (3.28)$$

где:

$$K_{Cu^{2+}, Cu^+} = \left(\frac{K_{Cu_2S}}{K_{CuS}} \right)^{1/2} = 10^{-6.6}. \quad (3.29)$$

В конце титрования, когда ионы Cu (II) практически отсутствуют, потенциал определяется по уравнению:

$$E_2 = E^0 + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln[Cu^+]. \quad (3.30)$$



1 – экспериментальная, 2 – теоретическая кривая

Рисунок 5 – Кривые титрования 10^{-3} МCu(II) ЭДТА

Таким образом, суммарный потенциал в процессе титрования:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = 0,0591 \cdot \lg \frac{[Cu^+]}{[Cu^{2+}]^{1/2} \cdot K_{Cu^{2+}, Cu}} \quad (3.31)$$

Таким образом, на основании вышеизложенного можно прийти к заключению, что возникновение скачка потенциала в эквивалентной точке возможно при образовании единственного устойчивого соединения постоянного состава в результате комплексообразования [12]. Если реакции комплексообразования в растворе идут ступенчато, то резкого скачка потенциала на кривых потенциометрического титрования не должно наблюдаться. В таком случае применение халькозинового электрода для индикации эквивалентной точки титрования затруднительно.

3.5 Титрование по методу осаждения

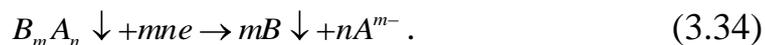
Этот способ титрования основан на образовании малорастворимого электролита, что можно выразить следующим общим уравнением:



Если в качестве индикаторного электрода применен металл титруемого катиона, тогда до точки эквивалентности определяющей реакцией будет:



После точки эквивалентности:



Концентрация ионов в точке эквивалентности определяется:

$$\begin{aligned} \text{ПР} &= [B^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n, \\ [B^{n+}] &= \frac{m}{n} [A^{m-}], \end{aligned} \quad (3.35)$$

$$[A^{m-}] = \frac{n}{m} \cdot [B^{n+}]. \quad (3.36)$$

Отсюда получаем:

$$\text{ПР} = [B^{n+}]^m \cdot \left[\frac{n}{m} \cdot [B^{n+}] \right]^n = [B^{n+}]^{m+n} \cdot \left(\frac{n}{m} \right)^n. \quad (3.37)$$

Концентрация катиона в точке эквивалентности:

$$[B^{n+}] = \sqrt[m+n]{\text{ПР} \left(\frac{m}{n} \right)^n}. \quad (3.38)$$

Зная из таблицы ПР и располагая справочными данными, получаем значение потенциала до точки эквивалентности:

$$E_{\text{равн.}} = E_{B^{n+}/B}^0 + \frac{b}{n} \cdot \lg \sqrt[m+n]{\text{ПР} \left(\frac{m}{n} \right)^n}. \quad (3.39)$$

Рассчитаем потенциал электрода за точкой эквивалентности:

$$\begin{aligned}
 ПП &= \left[(A^{m-}) \cdot \frac{n}{m} \right]^m \cdot [A^{m-}]^n = [A^{m-}]^{m+n} \cdot \left(\frac{n}{m} \right)^m, \\
 [A^{m-}] &= \sqrt[m+n]{ПП_{B_m A_n} \cdot \left(\frac{m}{n} \right)^m}, \\
 E_{равн.} &= E_{B_n A_m \downarrow / B \downarrow, A^{m-}} - \frac{b}{m} \cdot \lg \sqrt[m+n]{ПП_{B_m A_n} \cdot \left(\frac{m}{n} \right)^m}.
 \end{aligned} \tag{3.40}$$

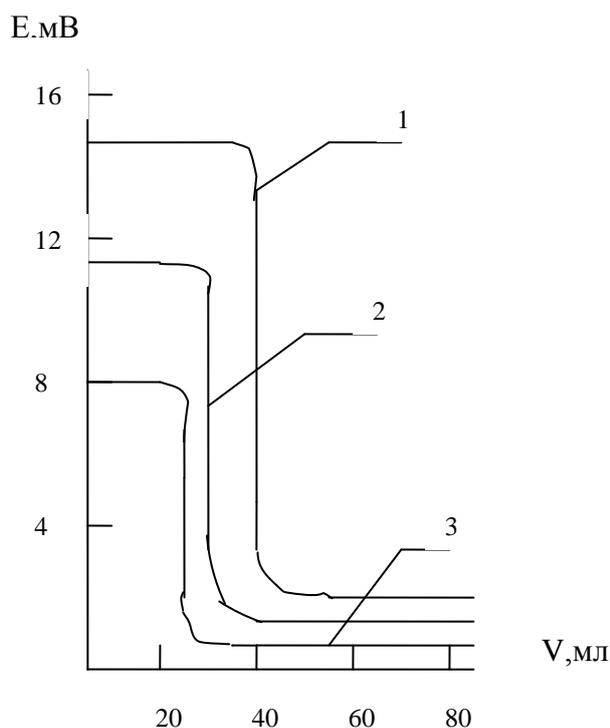
Если $E_{B_n A_m \downarrow / A^{m-}, B \downarrow}$ и $E_{B^{n+} / B \downarrow}^0$ в достаточной степени отличаются между собой (что зависит от величины стехиометрических коэффициентов и ПП), то в к. т. т. наблюдается отчетливый скачок потенциала. Можно проводить и титрование анионов титрантом, составной частью которого является потенциалоопределяющий катион. Например, титрование хлорида, бромида, иодида и других анионов серебра (I) можно проводить потенциометрически с серебряным индикаторным электродом. Величина потенциала серебряного электрода зависит от концентрации ионов серебра в растворе, с которым электрод находится в контакте. Потенциал E серебряного электрода в вольтах определяется по уравнению:

$$E = 0,800 + 0,0591 \cdot \lg a_{Ag^+} \tag{3.41}$$

где:

a_{Ag^+} - активность ионов серебра.

При потенциометрическом титровании измеряют разность потенциалов серебряного индикаторного электрода и электрода сравнения. Кривые титрования хлорида, бромида, иодида солью серебра приведены на рисунке 6. Кривые этого типа строят по данным потенциометрического титрования. Каждую из них можно построить также расчетным путем, исходя из произведения растворимости галогенида серебра.



1 – иодид, 2 – бромид, 3 – хлорид

Рисунок 6 – Кривые титрования 40 мл 0,01М растворов галогенидов натрия 0,01 М раствором нитрата серебра

Значение $\lg a_{Ag^+}$ (или $\lg[Ag^+]$) является функцией потенциала серебряного электрода.

Для облегчения расчетов пользуются приближенными величинами, особенно для разбавленных растворов, в которых активность мало отличается от концентрации.

Применение сульфидных минералов в качестве индикаторных электродов для потенциометрического определения тяжелых металлов методом осаждения в виде сульфидов известно давно.

Долгое время это не имело широкого применения в аналитической практике вследствие отсутствия надежных и удобных индикаторных электродов и малой устойчивости титрованных растворов сульфидов. Электроды из сульфидов ртути и серебра не получили распространения из-за плохой воспроизводимости потенциала и большого сопротивления, требующего применения усилительных устройств.

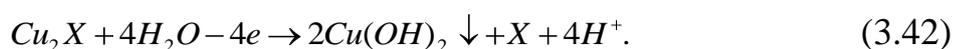
Изучение потенциалов природных минералов в различных средах позволило установить, что такие минералы, как галенит (PbS), пирит (FeS₂), аргентит (Ag₂S) и некоторые другие природные сульфиды имеют устойчивый и быстро устанавливающийся потенциал в растворах, содержащих ионы серы, и потенциал этих электродов зависит от концентрации сульфид-ионов. Указанные свойства сульфидов позволяют приготовить простой и удобный в обращении электрод для потенциометрического титрования, не требующий предварительной обработки и специального хранения. Высокая электропроводность этих сульфидов дает возможность производить измерения на обычных потенциометрических приборах без применения усилителей.

Наиболее удобным оказался индикаторный электрод, изготовленный из аргентита (Ag₂S). Он применяется для определения концентрации в растворах ряда металлов, образующих труднорастворимые сульфиды, в частности серебра, меди, цинка, кадмия и некоторых других, как отдельно, так и при совместном присутствии. В качестве реактива для этих случаев пользуются раствором сернистого натрия, защищенного от доступа воздуха слоем вазелинового масла толщиной 1-2 см, т.к. в этих условиях раствор не изменяет своего титра на протяжении нескольких месяцев.

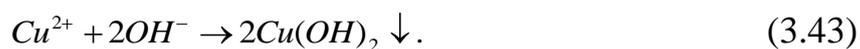
Ранее (3.3.1) было показано, что величина потенциала медно-халькогенидного электрода в кислой среде так же (как в приведенном примере для серебряного) зависит от концентрации одноименных с материалом электрода ионов металла:

$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \lg a_{Cu^{2+}}$, в щелочной среде: $E = E_1^0 + \frac{b}{2} \cdot \lg a_{CuO_2^{2-}}$. Эти свойства халькогенидов

меди могут быть использованы для определения концентрации меди и кислоты из электролитов меднения [8]. При титровании гидроксидом натрия концентрация ионов H⁺ постепенно убывает, так, что в нейтральной среде электродный процесс можно представить уравнением:



Одновременно в растворе возможно протекание гидролитического осаждения гидроксида меди:



В сильно щелочной области гидроксид меди (II) гидролизует глубже:



На рисунке 7 кривая 1 потенциометрического титрования, полученная с помощью халькогенидного электрода, имеет единственный скачок потенциала, совпадающий со вторым скачком потенциала на стеклянном (2) электроде.

Первый скачок на стеклянном электроде обусловлен связыванием ионов меди в гидроксид, однако этот скачок не позволяет селективно определять медь, поскольку параллельно титруются и ионы водорода.

Второй же скачок является сигналом того, что оттитрована сумма ионов водорода и меди. Следовательно, исключается возможность одновременного определения ионов меди и водорода на медно-халькогенидном электроде (так же, как и на стеклянном электроде), т. к. в кислой среде, как указывалось выше, потенциалопределяющими на халькогениде являются ионы меди.

Тем не менее, эта задача может быть решена определением меди, в согласии с вышеизложенным (3.4), из отдельной аликвоты потенциометрически на халькогенидном электроде титрованием трилона - Б (рисунок 7, кривая 3). Отсюда по разности можно рассчитать концентрацию ионов водорода.

Потенциометрическое титрование солянокислых растворов на халькогениде меди имеет свои особенности, заключающиеся в том, что хлорид-ионы в форме нерастворимого осадка $CuCl$ способны частично экранировать поверхность электрода и тем самым влиять на протекание основной индикаторной реакции.

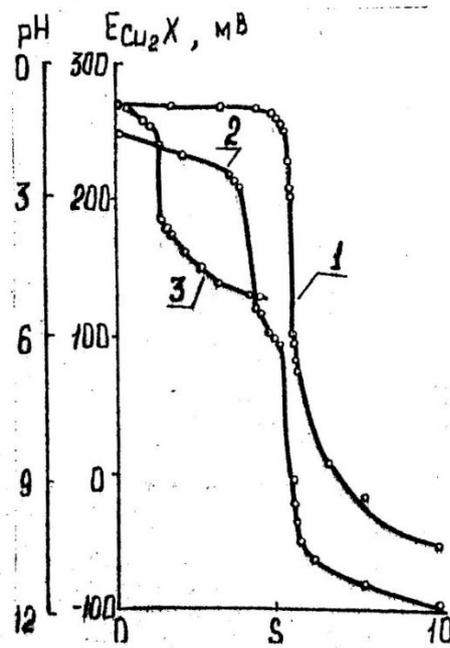


Рисунок 7 – Типичные кривые потенциометрического титрования сернокислого электролита меднения раствором щелочи и трилон - Б на халькогенидном (1, 3) и стеклянном (2) электродах.

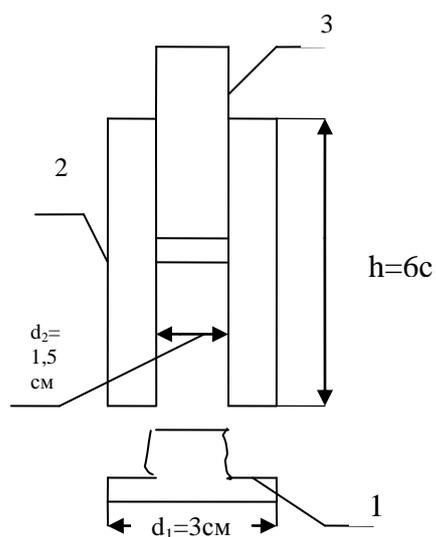
4 Изготовление халькогенидных индикаторных электродов

Электроды, применяемые для проведения экспериментальных потенциометрических определений, могут быть изготовлены как из природных, так и искусственно полученных халькогенидов.

4.1 Электроды из природного пирита

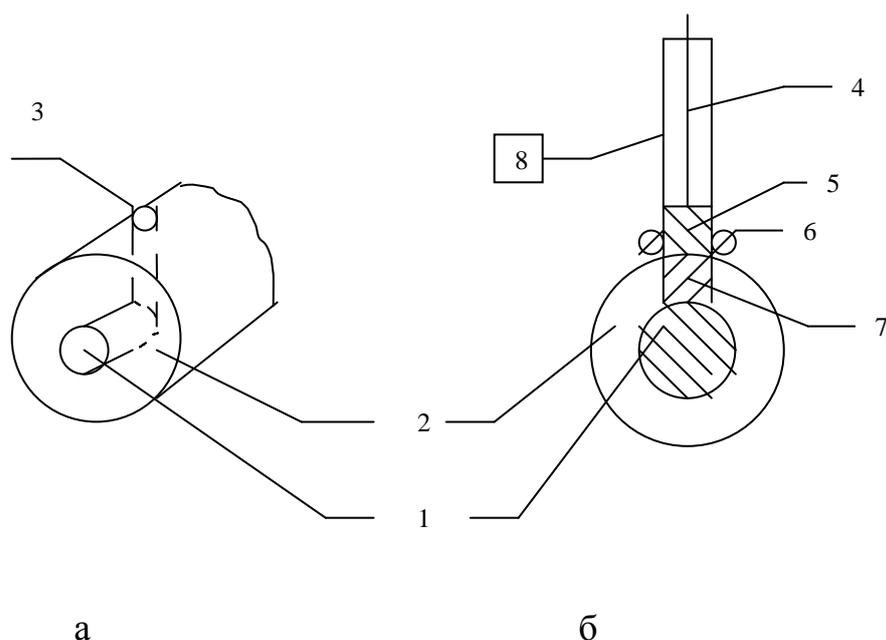
Пиритовый электрод представляет собой стержень из природного монокристалла, впрессованный в быстро затвердевающую пластмассу (протакрит) так, что рабочим остается только торец образца. Вначале готовится кашецообразная масса протакрита в соответствующем растворителе, в нее впрессовывается минерал. После придания ей формы таблетки масса с минералом заворачивается в небольшой кусочек кальки. Завернутая таблетка помещается в специальную прессформу (рисунок 8) из латуни или стали.

Придавленная поршнем таблетка, находящаяся в прессформе, помещается в стакан с водой и подвергается кипячению в течение 15 минут. После охлаждения холодной водой процедура повторяется еще дважды. Отвинтив нижнее основание платформы, таблетку выдвигают из нее, пользуясь подвижным поршнем, снимают обертку (кальку), торец зачищают и полируют. Сбоку таблетки высверливается отверстие, достигающее до минерала (рисунок 9, а), в которое вставляется стержень (стеклянный или пластмассовый). Для того чтобы исключить в этом месте контакт минерала с раствором, стержень у входа в отверстие обливается эпоксидной смолой (рисунок 9, б).



1 – Основание; 2 – корпус; 3 – подвижный стержень

Рисунок 8 – Платформа



1 – минерал $d=0.5$ см; 2 – корпус электрода из протакрита; 3 – отверстие в корпусе $d=0,3$ мм; 4 – никелевая проволока; 5 – ртуть; 6 – смазка из эпоксидной смолы; 7 – графитовый порошок, смешанный с α -бромнафталином; 8 – стержень.

Рисунок 9 – Корпус электрода (а, б)

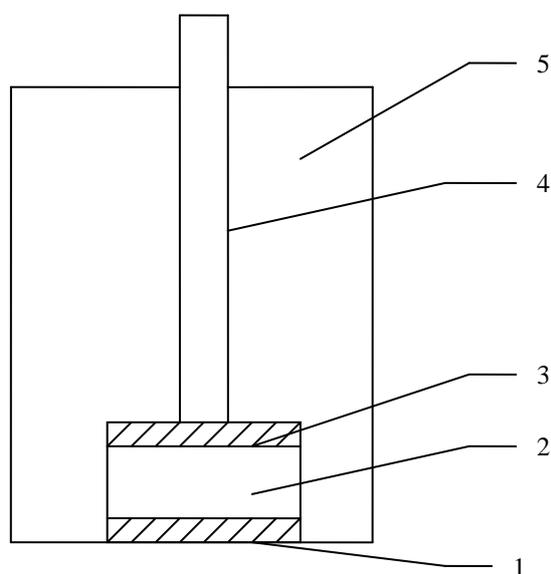
4.2 Угольно-пастовые электроды (У. П. Э.)

Пастовый электрод представляет собой смесь угольного порошка, халькогенида определенной дисперсности и связующей органической жидкости [14]. В первом приближении пасту можно рассматривать как непрерывную проводящую среду, в которой распределены сферические частицы вещества, способного подвергаться электрохимическим превращениям, причем собственно электродный процесс локализуется на границе раздела электрод – раствор. В реакции в основном принимают участие частицы первого слоя. Поскольку поверхность электрода гидрофобна (паста содержит органическую жидкость, не смешивающуюся с водой), проникновение электролита в глубь электрода маловероятно, и реакция практически прекращается после истощения первого слоя пасты.

Органическая жидкость У. П. Э. должна быть гидрофобной, малолетучей и неэлектроактивной в рабочей области потенциалов. Для приготовления У. П. Э. могут быть использованы в качестве связующей жидкости α -Br-нафталин, дибутилфталат, полиэтилсилоксан, силиконовая жидкость, вазелиновое масло. Количество добавляемого органического компонента должно быть строго дозировано. Оптимальный объем органической жидкости составляет от 0,3 до 0,5 мл на 1 г сухой смеси. В присутствии большого количества органического вещества понижается электропроводность пасты

Недостаток жидкости делает пасту сыпучей. Колебания количества жидкости в пасте приводит к ухудшению воспроизводимости. Для получения достаточной электропроводности пасты навеска электроактивного вещества не должна превышать 0,2 на 1 г сухой смеси.

Общий вид У. П. Э. представлен на рисунке 10.



1 – паста, состоящая из порошка минерала и графита, смешанная с α -бромнафталином; 2 – паста из углерода и α -бромнафталина; 3 – поршень медный – контакт; 4 – стальной стержень; 5 – тефлоновый корпус.

Рисунок 10 – Устройство угольно-пастового электрода.

Тефлоновый стержень длиной $l \approx 10$ см, $\phi = 1$ см имеет в торцевой части углубление диаметром 6 мм, глубиной 5 мм. В целях экономии халькогенида углубление заполняют пастой из графита с органическим веществом, и только на поверхностный слой глубиной 1-2 мм наносится паста из графита и халькогенида с органической жидкостью. Для приготовления пасты 50 мг халькогенида ($< 0,044$ мм) перемешивается в течение 5 минут вручную стеклянной лопаточкой в бюксе с 1 г спектрально-чистого угля, затем приливается 0,6 мл α -Br-нафталина (или другого органического вещества из вышеперечисленных), смесь вновь размешивается до однородной консистенции. Для получения более точных воспроизводимых результатов лучше использовать мелкодисперсные фракции порошка минерала с диаметром частиц 0,044-0,057 и $< 0,044$ мм. В меньшей мере воспроизводимость зависит от крупности частиц угля в пасте, однако надежнее пользоваться порошком фракцией $< 0,044$ мм.

Содержание связующей жидкости в пасте должно быть постоянным от опыта к опыту.

4.3 Электроды из синтезированных халькогенидов

Известны следующие методы получения халькогенидов:

- синтез из элементов (непосредственное взаимодействие);
- метод восстановления;
- замещение водорода в халькогеноводороде соответствующим элементом;
- осаждение халькогенидов халькогеноводородами из водных растворов солей металлов;
- действие халькогеноводорода на оксиды или безводные соли;
- электрохимические способы.

4.3.1 Синтез халькогенидов меди (I)

Синтез халькогенидов меди проводят путем прямого сплавления элементов в кварцевых ампулах в атмосфере оксида углерода. При сравнительной простоте метод позволяет получать халькогениды требуемого состава.

Применяемую при синтезе медь получают восстановлением водородом из CuO при температуре от 500 °С до 520 °С. Для этого в кварцевую трубку помещают оксид меди в количестве 20 - 30 г и пропускают водород, полученный электролизом пятипроцентного раствора щелочи в течение 4 - 5 часов с одновременным подогревом в цилиндрической горизонтальной печи. После окончания процесса восстановления полученная медь охлаждается в токе водорода и помещается в аэрированный водородом бюкс. Свежевосстановленную медь тотчас же взвешивают, так как она окисляется на воздухе, что может привести к ошибкам при расчете состава халькогенидов.

При приготовлении реакционной смеси халькоген берется в количестве, превышающем на 3 % стехиометрическое. Навески меди и халькогенов растираются с этиловым спиртом в агатовой ступке до получения однородной смеси. Тщательно перемешанные компоненты (шихта) помещаются в кварцевую ампулу под слой асбеста и мелкоизмельченного графита. Приготовленные таким образом ампулы ставят в печь Таммана, имеющую графитовую футеровку, и до начала реакции постепенно

повышают температуру. После начала реакции температура резко повышается за счет выделения тепла, и, чтобы предотвратить разрыв ампул от давления паров халькогена, необходима осторожность. При получении халькогенидов меди шихту выдерживали при 250 °С, 300 °С, поскольку в этом интервале интенсивно протекает реакция, после чего плавно продолжали нагрев до (1130 ± 10^0) (Cu₂S), (1113 ± 10^0) (Cu₂Se), (1125 ± 10^0) (Cu₂Te).

Нагретые до температуры, превышающей температуру плавления халькогенида на 40 °С - 50 °С, сплавы выдерживаются в течение 2 - 3 часов, после чего медленно охлаждаются до остывания. Далее изготовление электродов из полученных халькогенидов проводят так, как описано ранее для пиритного электрода и показано на рисунках 8, 9. Электроды шлифуются обычным способом, а затем полируются на каучуке с оксидом магния. Качество полировки проверяется под микроскопом.

4.3.2 Медь-селективный мембранный электрод

В настоящее время в аналитической практике (3.1) получили широкое применение ионоселективные электроды на основе смесей халькогенидов серебра и металлов, селективные к ионам металла. Рядом автором предложены ионоселективные электроды на медь (II).

Власов с сотрудниками на основании поликристаллов [9] предложил новый электрод, селективный к ионам меди (II). Сульфид меди (I) получают прямым синтезом, серебра – осаждением из аммиачного раствора нитрата серебра под действием H₂S или Na₂S. Осадок Ag₂S после кипячения промывают декантацией до отрицательной реакции на ионы S²⁻ и высушивают при 70 - 80 °С. Для прессования мембран из смеси сульфидов тщательным растиранием готовится шихта с размером зерен менее 10 - 20 мкм. Установлено, что наилучшие результаты получаются при молярных отношениях Cu₂S (70 %) и Ag₂S (30 %). Мембраны имеют диаметр 10 и толщину 2 мм при прессовании под давлением 4 - 5 т/см² в течение 2 минут. В конструкции вышеописанного ионоселективного электрода применяется медный или ртутный контакт.

Ионоселективность по отношению к Cu^{2+} проявляют также, предлагаемые нами электроды из Cu_2X , синтез и изготовление (рисунок 8, 9, а, б) которых описаны в 4.3.1.

4.4 Подготовка электродов к работе

Электроды, подготовленные, как описано в 4.1 и 4.3.1, перед каждым очередным титрованием зачищаются оксидом магния, нанесенным на влажную фильтровальную бумагу, промываются дистиллированной водой и окончательно полируются сухим бумажным фильтром.

При сглаживании поверхности угольно-пастового электрода 4.2 на кальке или фильтре, пропитанным α -Br-нафталином, поверхностный слой обогащается органической жидкостью, в результате чего уменьшается воспроизводимость измерений. Сухая пористая бумага, наоборот, впитывает α -Br-нафталин и вызывает разрыхление поверхности электрода, что также приводит к ухудшению воспроизводимости результатов измерений.

Удовлетворительные результаты получаются при быстром сглаживании поверхности без давления на нее практически любой бумагой, в том числе фильтровальной.

Медь-селективные электроды перед употреблением также нуждаются в полировке, но не требуют предварительного вымачивания. Исключение составляют электроды, не бывшие длительное время в употреблении. В этом случае для вымачивания используют 0,1 М раствор CuSO_4 в течение 10 минут.

5 Амперометрия

Амперометрия относится к методам электрохимического анализа, в которых приложенное к ячейке напряжение поддерживается постоянным, а протекающий через ячейку ток является функцией концентрации, времени и ряда других факторов. Измеряется фарадеевский ток, пропорциональный концентрации определяемого вещества.

В качестве индикаторного электрода в амперометрии обычно применяются вращающиеся платиновые, графитовые и другие твердые электроды. А в качестве электродов сравнения – хлоридсеребряный или каломельный. Эти электроды помещают в анализируемую среду и прикладывают к ним постоянное напряжение. Измеряемым параметром служит сила тока. Поскольку его величина зависит от скорости электрохимической реакции, протекающей на индикаторном электроде, то устанавливают такой потенциал, который соответствовал бы области диффузионного тока вещества, участвующего в электродной реакции. Если потенциал выбран правильно, то прямолинейная зависимость тока от концентрации (объема) сохраняется в широком диапазоне концентраций. Если же потенциал не соответствует области диффузионного тока, то эта зависимость имеет изгиб.

5.1 Амперометрическое титрование

Метод амперометрического титрования более точен, чем амперометрия, в меньшей мере зависит от характеристики электрода, природы фонового электролита и растворителя, не требует термостатирования раствора. Определяемое вещество может быть электрохимически неактивным, если электроактивным является титрант или продукт химической реакции, что относится к наиболее важным достоинствам метода. Во многих случаях при титровании кислород из ячейки не удаляют.

В процессе амперометрического титрования после прибавления отдельных порций реактива отмечают силу тока при напряжении, соответствующем величине предельного тока. По этим данным строят кривую амперометрического титрования в

координатах сила тока – объем титранта и графически находят точку эквивалентности. В качестве индикаторного электрода в амперометрическом титровании обычно применяются вращающиеся платиновые, графитовые и другие твердые электроды. Если применяется только один поляризованный электрод, а потенциал второго электрода остается постоянным, то метод называется амперометрическим титрованием с одним поляризованным электродом. Если же используется двухэлектродная система с двумя идентичными индикаторными электродами, между которыми создается небольшая разность потенциалов (от 10 до 50 мВ), то такой метод называется амперометрическим титрованием с двумя поляризованными электродами. Он удобен тем, что не требует применения сложного оборудования, а электрохимическая ячейка имеет простую конструкцию. Однако кривые титрования имеют сложную форму.

5.2 Амперометрическое титрование с одним поляризованным электродом и кривые амперометрического титрования

Вид кривой амперометрического титрования зависит от выбранного потенциала и от того, какой компонент реакции титрования вступает в электродную реакцию (является электрохимически активным) – определяемое вещество или продукт реакции. Если на электроде восстанавливается (окисляется) определяемое вещество (R), а титрант (Т) электрохимически неактивен, то ток в процессе титрования будет уменьшаться вследствие связывания определяемого вещества титрантом либо в осадок, либо в прочный комплекс, либо вследствие перехода в другую степень окисления (рисунки 11).

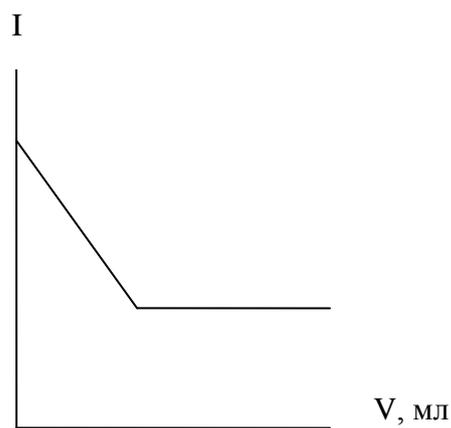


Рисунок 11 – Кривая амперометрического титрования

Следует заметить, что на практике наблюдается некоторое искривление кривой титрования вблизи точки эквивалентности. Экспериментальная кривая соответствует теоретической, если константа равновесия химической реакции стремится к бесконечности. В противном случае концентрация титруемого вещества и, следовательно, ток при добавлении избытка титранта еще продолжает уменьшаться. Поскольку прямолинейные графики служат наиболее приемлемым типом кривых титрования, конечную точку титрования находят экстраполяцией линейных участков кривой. Примером этого типа кривых титрования является титрование ионов свинца раствором ЭДТА с регистрацией катодного тока Pb^{2+} . Если определяемое вещество не окисляется и не восстанавливается на электроде в доступной области потенциалов, то применяют такой титрант, который проявляет электрохимическую активность. Пока он расходуется на реакцию с определяемым веществом, величина регистрируемого тока определяется остаточным током. После точки эквивалентности вследствие появления избытка титранта ток начинает расти (рисунок 12).

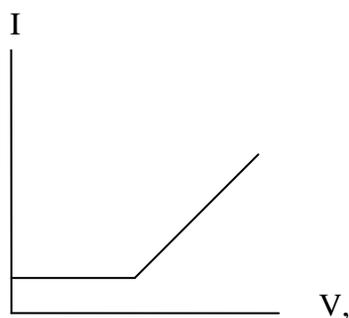


Рисунок 12– Кривая амперометрического титрования

Примером может служить титрование ионов Mg^{2+} раствором 8-оксихинолина, который восстанавливается на РКЭ при $-1,6$ В (относительно НКЭ). Ионы Mg^{2+} в этих условиях не восстанавливаются.

Встречаются случаи, в которых за ходом титрования следят по току разряда продуктов химической реакции (Р), например, при титровании $As(V)$ раствором KI при потенциале восстановления свободного йода. В этом случае ток в ходе титрования возрастает до точки эквивалентности, после чего остается постоянным (рисунок 13).

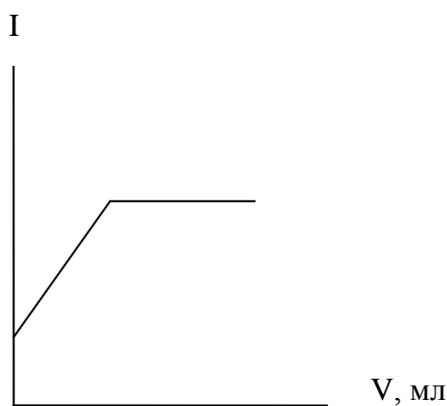


Рисунок 13 – Кривая амперометрического титрования

Если при выбранном потенциале определяемое вещество восстанавливается, а титрант окисляется, то ток после точки эквивалентности изменит свое направление.

При этом кривая титрования пересечет ось абсцисс и таким образом обозначит положение точки эквивалентности. Различные наклоны участков кривой обусловлены различиями в коэффициентах диффузии реагирующих веществ (рисунок 14).

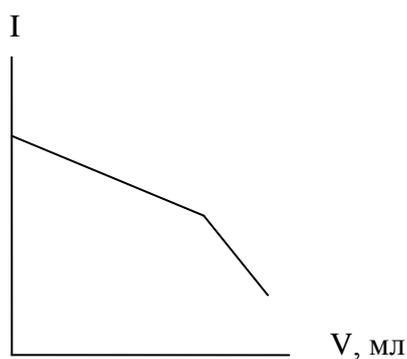


Рисунок 14 – Кривая амперометрического титрования

Если восстанавливаются (или окисляются) оба исходных компонента реакции, то кривая титрования имеет V – образную форму (рисунок 15).

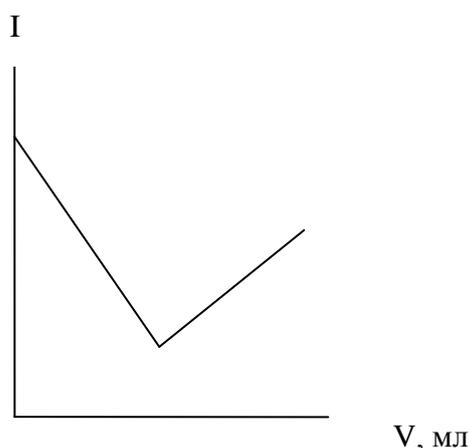


Рисунок 15 – Кривая амперометрического титрования

Возможны случаи, когда на кривых титрования вообще нет прямолинейных участков. Причиной этого является чрезмерно большой объем добавляемого титранта по сравнению с объемом пробы. Для уменьшения влияния разбавления следует применять растворы титрантов в 10 - 20 раз более концентрированные, чем растворы определяемых веществ.

Подобно потенциометрическому титрованию, амперометрическое титрование позволяет проводить определения в окрашенных и мутных растворах. При этом предел обнаружения у амперометрического титрования ниже. Среди достоинств амперометрического титрования следует отметить также возможность определения нескольких веществ из одной пробы. Примером такого определения является титрование ионов свинца и бария раствором бихромата калия. Вначале регистрируют ток восстановления ионов свинца, которые реагируют с титрантом в первую очередь. Этот ток по мере титрования уменьшается до некоторого постоянного значения (в первой точке эквивалентности). Далее значение тока остается постоянным и начинает расти после второй точки эквивалентности вследствие разряда ионов бихромата.

5.3 Основные типы реакций амперометрического титрования

В методах амперометрического титрования используют реакции осаждения, комплексообразования и окисления-восстановления. Необходимо, чтобы реакция, протекающая при амперометрическом титровании удовлетворяла тем требованиям, которые предъявляются к реакциям в титриметрических методах в отношении полноты и скорости их протекания.

Если в растворе находятся два иона, способных образовывать малорастворимые соединения с титрантом, и их ПР различаются существенно, а электрохимические свойства системы позволяют получать кривую титрования с двумя изломами, то становится возможным амперометрическое титрование каждого компонента в одном растворе без предварительного химического разделения. Так титруют, например, смесь никеля и меди рубеноводородной кислотой.

Широко используется в амперометрическом титровании реакция образования этилендиаминтетраацетатных комплексов различных элементов. С помощью этой реакции определяют десятки катионов, способных к электрохимическому восстановлению в условиях анализа: Bi^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} и др. При изменении рН создаются условия для титрования этим методом нескольких катионов без их химического разделения. Так титруют, например, раствор, содержащий висмут и цинк: при рН 1,0-2,0 определяют висмут, а затем при рН 4,7-5,0 – цинк.

Разработаны также методики амперометрического титрования, основанные на анодном окислении ЭДТА на платиновом микроэлектроде.

При амперометрическом титровании с использованием реакций окисления-восстановления в качестве титрантов используют бихромат калия, сульфат церия, бромат калия, йод и другие - для определения восстановителей: сульфат железа (II), сульфат натрия и другие – для определения окислителей. Практическое применение нашли также некоторые органические реагенты – хлорамин Б как окислитель, аскорбиновая кислота как восстановитель и другие вещества. Если в растворе имеется два окислителя или два восстановителя с существенно разными окислительно-

восстановительными потенциалами, возможно последовательное амперометрическое титрование обоих компонентов без предварительного химического разделения.

6 Практическая часть

Общие приборы и оборудование:

- потенциометр Р-307 (или любой другой);
- внешний источник постоянного тока – щелочные аккумуляторы или сухие батареи;
- нуль-инструмент, гальванометр стрелочный (М-122) или зайчиковый (М-195/2);
- нормальный элемент Вестона (э. д. с. 1,018);
- магнитная мешалка;
- электрод сравнения (обычно хлорсеребряный, насыщенный каломельный или меркурсульфатный);
- индикаторные электроды;
- электролитический ключ (соединительный мостик – гебер);
- U – образная стеклянная трубка с оттянутым в сторону кончиком одного из «колен», наполненная насыщенным раствором соответствующего электролита (обычно хлорида калия);
- абразивный материал – оксид магния.

6.1 Лабораторная работа. Сравнительное кислотнo-основное титрование на сульфидном и стеклянном электродах

Цель работы: Изучить метод потенциометрического титрования серной кислоты с помощью сульфидного и стеклянного электродов.

Потенциометрическое титрование выполняют по классическому компенсационному методу измерения э. д. с. цепи с применением сульфидного (а) индикаторного электрода и нас. к. э. сравнения. Титрование с помощью стеклянного (б) индикатор-

ного электрода проводят, используя современный рН - метр, непосредственно отсчитывая значения рН по положению стрелки измерительного прибора на шкале.

Потенциал сульфида (Cu_2S) устанавливается практически сразу же после погружения электрода в раствор серной кислоты в инертной атмосфере и колеблется в пределах 0,163 - 0,223 В в зависимости от концентрации кислоты (0,0005 - 0,05 М). Электродный потенциал в этих условиях воспроизводится с точностью до $\pm 0,002$ В. В растворах, содержащих растворенный кислород, воспроизводимость потенциала сульфидов значительно хуже, что в целом не сказывается на воспроизводимости при определении к. т. т. потенциометрическим титрованием. Испытуемый раствор титруют стандартным раствором NaOH .

Краткое изложение теоретических основ кислотно-основного титрования и механизма потенциалообразования на халькогенидных электродах приведены ранее (1.2, 3.2).

6.1.1 Титрование серной кислоты с помощью сульфидного индикаторного электрода

Оборудование и реагенты:

- индикаторный электрод (сульфид меди Cu_2S);
- стандартный раствор NaOH – 0,01н;
- стандартный раствор H_2SO_4 – 0,01н.

Методика определения:

1. Собирают установку согласно описанной ранее в разделе 2.1.
2. Потенциометр приводят в рабочее состояние по прилагаемой к прибору инструкции.
3. В чистый стакан емкостью 50 - 100 мл, в котором будет проводиться титрование, переносят пипеткой предварительно промытую испытуемым раствором его аликвотную часть 20 мл и опускают стержень магнитной мешалки.

4. Бюретку наполняют стандартным раствором NaOH, небольшим количеством которого ее предварительно промывают. Следят, чтобы в кончике бюретки не оставались пузырьки воздуха. Уровень раствора устанавливают на нулевом делении бюретки, а кончик ее опускают в стакан так, чтобы он не касался поверхности титруемого раствора.

5. В испытуемый раствор помещают предварительно обработанный сульфидный (Cu_2S) электрод и устанавливают оттянутый кончик гебера на расстоянии 1-2 мм от рабочей поверхности электрода. При этом необходимо следить, чтобы в соединительном мостике Э (гебере) не было пузырьков воздуха. Рабочий электрод и электрод сравнения присоединяют к соответствующим клеммам потенциометра, учитывая, что к клемме (+) следует подключить электрод того полуэлемента, потенциал которого более положителен (в данном случае сульфидный электрод). По ходу титрования потенциал электрода (Cu_2S) сдвигается в отрицательную область, и в тот момент, когда стрелка нуль-гальванометра начнет отклоняться в противоположную сторону, а компенсация э. д. с. становится неосуществимой, необходимо поменять клеммы для электродов.

6. Включают мешалку и дают раствору хорошо перемешаться, следя при этом, чтобы при вращении она не задевала электрод, гебер и не разбрызгивала раствор. Перемешивание не прекращают в течение всего титрования.

7. Первое титрование проводят ориентировочно для нахождения объема титранта, приблизительно отвечающего к. т. т. Для этой цели из бюретки прибавляют по 1 мл стандартного раствора титранта (в данном случае NaOH) и после каждой порции измеряют э. д. с. цепи, отвечающую отсутствию тока в цепи гальванометра. Отсчеты э. д. с. производят только после достижения постоянного значения (изменение э. д. с. не должно превышать 2 - 3 мВ в течение 1 мин). Титрование продолжают до тех пор, пока изменение э. д. с. (ΔE) не достигнет своего максимального значения и при дальнейшем прибавлении новых порций раствора титранта постепенное уменьшение ΔE не станет малым. Для того, чтобы успешно пользоваться графическими методами изображения результатов титрования, нельзя прекращать титрование сразу же после достижения максимального значения ΔE (скачка).

Приступают к более точному титрованию в области скачка э. д. с. В чистый стакан для титрования переносят новую порцию испытуемого раствора. К титруемому раствору (H_2SO_4) прибавляют раствор титранта (NaOH) в объеме на 1 мл меньше (V_1), чем это соответствует значению к. т. т., найденному при ориентировочном титровании ($V_{к.т.т.}$) по данным таблицы 5.1 $V_1=9,5-1=8,5$ мл. Дождавшись постоянства $E_{равн.}$, т.е. пока э.д.с. цепи практически перестанет изменяться во времени (не больше 3-5 мВ в течение 1 мин), продолжают титрование раствором реагента (NaOH) по каплям для нахождения к.т.т. при минимально возможном прибавляемом числе капель титранта. Это число диктуется величиной ожидаемого скачка потенциала: чем больше таковой, тем меньшими порциями титранта можно оперировать (минимальный объем – одна капля). После достижения скачка э. д. с., как и прежде, убеждаются в уменьшении и малом изменении ΔE при дальнейшем титровании по каплям. Фиксируют общий объем затраченного титранта в мл ($V_2 = 9,24$ мл, согласно таблице 5.2).

Пример расчета по данным таблицы 5.2:

$$V_3=(9,24-8,50)/24=0,309, \quad (6.1)$$

$$V_{к.т.т.}=8,5+(18+2/2) \cdot 0,309=9,056 \text{ мл.} \quad (6.2)$$

Вычисляют объем одной капли (V_3), зная прибавленное число капель (M):

$$V_3 = (V_2 - V_1) / m. \quad (6.3)$$

Объем раствора реагента, точно отвечающего к. т. т. ($V_{к.т.т.}$), проводят по формуле:

$$V_{к.т.т.} = V_1 + \left[\left(m + \frac{n}{2} \right) \cdot V_3 \right]. \quad (6.4)$$

где:

m – число капель, прибавленных до наступления скачка потенциала;

n – число капель, составляющее порцию раствора титранта, вызвавшую скачок ΔE , в данном случае оно равно 2 (таблица 5.2).

Таблица 5.1 – Форма записи результатов ориентировочного потенциометрического титрования для приближенного нахождения к. т. т. определяемое вещество: 20 мл H_2SO_4 , титрант, 0,01 н раствор NaOH

Объем прибавленного титранта, мл	Измеренная э. д. с., мВ	E, мВ
0	106	
1	82	24
2	78	4
3	72	6
4	70	2
5	63	7
6	62	1
7	61	1
8	56	5
9	14	42
10	-50	64
11	-63	13
12	-73	10
13	-84	11
14	-93	9

Содержание определяемого компонента (P) в 1 г испытуемого раствора рассчитывают по формуле:

$$P = \frac{V_{к.т.т.} \cdot N \cdot \mathcal{E} \cdot V_0}{V_4 \cdot 1000} \quad (6.5)$$

где:

V_0 – объем мерной колбы с испытуемым раствором;

N – нормальность раствора титранта;

\mathcal{E} – грамм-эквивалентный вес определяемого компонента;

V_4 – объем аликвотной части испытуемого раствора, взятой для титрования.

При малом скачке потенциала или, особенно в случае несимметричности изменения потенциала в области т. э., для более точного нахождения к. т. т. следует пользоваться значением второй производной $\Delta^2 E / \Delta V^2$. Так как относительная ошибка при

приближенном способе нахождения к.т.т. не превышает 0,2 %, на практике нет необходимости пользоваться расчетом $\Delta^2 E / \Delta V^2$, если титрование вблизи к. т. т. проводят малыми порциями титранта.

Таблица 5.2 – Форма записи результатов ориентировочного потенциометрического титрования для точного нахождения к. т. т. определяемое вещество: 20 мл H_2SO_4 , титрант: 0,01н раствор NaOH

Объем прибавленного титранта, 8,5мл+ кап.	Измеренная э.д.с., мВ	E, мВ
2	35	2
4	33	2
6	31	3
8	28	4
10	24	5
12	19	9
14	12	10
16	2	13
18	-11	26 – скачок потенциала
20	-37	9
22	-46	7
24	-53	
Итого: 9,24 мл		

8. Раствор с неизвестным количеством серной кислоты, предназначенной для определения концентрации последней, доводят до метки мерной колбы, отбирают пипеткой аликвотную часть и титруют, как описано ранее.

6.1.2 Титрование серной кислоты с помощью стеклянного электрода

Оборудование и реагенты:

- лабораторный рН-метр ЛПУ-0,1 (или любой другой, пригодный для данной цели);
- электрод сравнения (проточный хлорсеребряный);
- индикаторный электрод (стеклянный).

Методика определения:

Подготовка лабораторного рН-метра и методика определения рН растворов даны в инструкции, прилагаемой к прибору. При работе со стеклянным электродом следует обращаться осторожно, так как стенки его шарообразного конца выполняются очень тонкими примерно 0,03 мм из-за необходимости увеличения электропроводности. Поэтому при опускании электродов в раствор необходимо проследить, чтобы нижний конец полуэлемента сравнения был расположен на несколько миллиметров ниже, чем у стеклянного электрода, во избежание удара последнего о дно стакана. Из-за большого омического сопротивления измерительной цепи (стекло-диэлектрик) все подобные рН-метры сконструированы с расчетом усиления тока, протекающего через цепь (электронно-ламповые усилители), и снабжены необходимым приспособлением, позволяющим компенсировать потенциал асимметрии, связанный с некоторым расхождением между величинами E_1 (потенциал между испытуемым раствором и внешней поверхностью стекла) и E_2 (потенциал между стандартным раствором и внутренней поверхностью стекла):

1. В титруемый раствор помещают электроды стеклянный и хлорсеребряный, измеряют рН раствора, непосредственно отсчитывая значение по положению стрелки измерительного прибора на шкале рН-метра.

2. Далее проводят титрование, как описано в пунктах 4-10, каждый раз записывая в таблицы значения рН и соблюдая форму записи (таблицы 5.1, 5.2).

Отчет по работе:

Результаты титрования представляют графически в виде зависимости э.д.с. и рНот V , оформляют таблицы по формам 5.1 и 5.2 и проводят расчет определяемого компонента H_2SO_4 в контрольной пробе, по данным потенциометрических и рН-метрических измерений. Проводят сравнительный анализ данных.

Контрольные вопросы:

1. Как образуется потенциал на сульфидном и стеклянных электродах в водной среде, о чем свидетельствует изменение значения потенциала при кислотно-основном титровании?
2. Какая из кривых титрования E_{Cu_2S} -V или pH-V должна быть несимметричной и почему?

6.2 Лабораторная работа. Сульфид меди как индикаторный электрод при титровании многоосновных кислот

Цель работы: Изучить метод потенциометрического определения с помощью сульфидного индикаторного электрода на примере титрования многоосновных кислот (фосфорной и лимонной).

Многоосновные кислоты ионизируются ступенчато. Например, фосфорная кислота ионизирует в три ступени:



т.е. в растворе как бы имеется смесь трех кислот: H_3PO_4 , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} с константами ионизации:

$$K_1 = \frac{[H^+] \cdot [H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 1,1 \cdot 10^{-2}, \quad (6.7)$$

$$K_2 = \frac{[H^+] \cdot [HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 2,0 \cdot 10^{-7}, \quad (6.8)$$

$$K_3 = \frac{[H^+] \cdot [PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = 3,6 \cdot 10^{-13}, \quad (6.9)$$

Соответственно ступенчатой ионизации многоосновных кислот нейтрализация их протекает также ступенчато.

Опыт показывает, что раздельное титрование в водном растворе двух кислот может быть вполне в случае, если величина K_1 в 10^4 раз или более превышает величину K_2 .

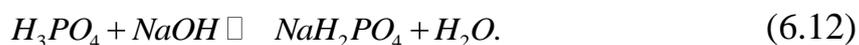
Для фосфорной кислоты:

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{1,1 \cdot 10^{-2}}{2,0 \cdot 10^{-7}} = 5,5 \cdot 10^4, \quad (6.10)$$

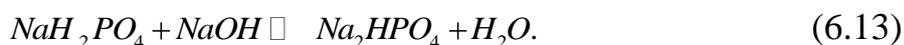
$$\frac{K_2}{K_3} = \frac{2,0 \cdot 10^{-7}}{3,6 \cdot 10^{-13}} = 5,5 \cdot 10^5. \quad (6.11)$$

Значит, фосфорную кислоту можно дифференцированно титровать как одноосновную и двухосновную. Каждой из ступеней соответствует своя точка эквивалентности.

Первая точка эквивалентности свидетельствует о том, что оттитрована 1/3 всей фосфорной кислоты, т.е. фосфорная кислота оттитрована по первой ступени: произошла реакция:



Вторая, что оттитрованы две ступени, т.е. 2/3 первоначально взятой кислоты:



В разбавленных растворах ($0,001\text{н Н}_3\text{РO}_4$) фиксирование точки эквивалентности затруднено, поскольку кривые титрования имеют размытый вид.

Лимонная кислота, $\text{HOOCCH}_2\text{C}(\text{OH})\text{COONCH}_2\text{COOH}$, также является многоосновной с константами диссоциации:

$$\begin{aligned}K_1 &= 7,4 \cdot 10^{-4}, \\K_2 &= 1,8 \cdot 10^{-5}, \\K_3 &= 4,0 \cdot 10^{-7},\end{aligned}\tag{6.14}$$

отношения которых не позволяют ее титровать дифференцированно, поэтому она титруется как одноосновная.

Механизм потенциалообразования на халькогенидных электродах для кислотно-основного титрования приведен в разделе 3.2.

Оборудование и реагенты:

- индикаторный электрод – Cu_2X , где X – S, Se, Te;
- стандартный раствор NaOH – 0,1 н;
- стандартные растворы фосфорной и лимонной кислот – 0,1 н.

Методика определения:

1) Определение проводят, как подробно описано в работе 1а (пункты 1 - 9), соблюдая форму записи и вычислений результатов анализа таблиц 5.1, 5.2.

2) Раствор с неизвестной кислотой (фосфорной или лимонной) доводят дистиллированной водой до метки мерной колбы, отбирают аликвоту и в результате титрования (ориентировочного и точного) определяют, какая из кислот и в каком количестве присутствует в испытуемой контрольной пробе.

Отчет по работе:

Результаты титрования представляют графически в виде зависимости э.д.с. от V, оформляют таблицы по формам 5.1, 5.2 и приводят расчет определяемого количества кислоты в контрольной пробе.

Контрольные вопросы:

1. Каковы константы ионизации фосфорной и лимонной кислот?
2. Почему фосфорную кислоту можно дифференцированно титровать как одноосновную и двухосновную, а лимонную – только как одноосновную?

6.3 Лабораторная работа. Халькогенид меди (I) как индикаторный электрод в реакциях комплексообразования

Цель работы: Изучить поведение халькогенида меди как индикаторного электрода в реакциях комплексообразования, протекающих с образованием нескольких комплексов (на примере комплексов меди с тиомочевинной) и единственного устойчивого комплекса постоянного состава (на примере комплекса меди с трилоном Б ($\text{Na}_2[\text{H}_2\text{Te}]$)).

Изложение теоретических основ потенциометрического титрования меди по методу комплексообразования с применением медно-халькогенидных электродов представлено в разделе 3.4.

Оборудование и реагенты:

- индикаторный электрод – Cu_2X , где X – S, Se, Te;
- стандартный раствор сульфата меди CuSO_4 – 0,1М;
- стандартный раствор тиомочевинной SCN_2H_4 – 0,1М;
- стандартный раствор трилона-Б - 0,1М.

Методика определения:

1) Подготовку для титрования и само титрование проводят согласно описанному в работе 1а (пункты 1-7).

Аликвотную часть (20 мл) сульфата меди титруют раствором тиомочевинной. Тщательно промыв бюретку и стаканчик для титрования, отбирают новую аликвоту раствора сульфата меди и титруют раствором трилона-Б. Обнаружив при ориентировочном титровании трилоном-Б скачок потенциала, выполняют точное титрование (пункты 8 - 9 работы 1 а), прибавляя по 2 капли раствора титранта в области скачка.

Для расчета результатов методом математической статистики точное титрование в области отмеченного скачка проводят не менее 5 раз, каждый раз при этом отбирается новая аликвотная часть раствора сульфата меди.

Раствор с неизвестным количеством сульфата меди доводят до метки мерной колбы, отбирают аликвотную часть и проводят ориентировочное титрование ($\Delta V_{\text{титранта}}=1$ мл) и точное, расчеты и условия при котором описаны (работа 1а, пункты 8 – 9).

Отчет по работе:

Для представления отчета составляются таблицы по формам 5.1, 5.2 и результаты титрования наносятся на график зависимости $E_{\text{Cu}_2\text{S}}$ от V мл. Данные эксперимента при титровании сульфата меди трилоном - Б обрабатывают методом математической статистики, сведя в таблицу.

Для этого рассчитывают:

$$\bar{X} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n}{n} \quad (6.15)$$

где:

X_i – выборка объема раствора и к. т. т. при $i=1,2,\dots,5$;

n – число измерений;

\bar{X} - среднее значение выборки находят из выражения:

S – стандартное отклонение, квадратный корень из суммы квадратов отклонений между случайными величинами и средним значением выборки, деленной на число случайных величин выборки минус единица:

$$S^* = \sqrt{\frac{(x_1 - \bar{x})^2 + (x_2 - \bar{x})^2 + \dots + (x_n - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (6.16)$$

где:

V – квадрат стандартного отклонения называется дисперсией $V=S^2$, характеризует воспроизводимость применяемого метода анализа;

$t_{\alpha, n}$ - коэффициент Стьюдента, величина которого зависит как от заданной доверительной вероятности α , так и от числа параллельных определений; значения t находят по таблице Стьюдента при $n=5$, $t=2.78$;

$$\pm \bar{X} = \frac{t_{\alpha, n} \cdot S}{\sqrt{n}} - \text{ширина (величина) доверительного интервала при малом числе}$$

параллельных результатов.

Данные приводят в таблице 5.3.

Таблица 5.3 Расположение материала при статистической обработке экспериментальных данных

X_i	n	\bar{X}	Вили S	$t_{\alpha, n} \cdot S / \sqrt{n}$	$\bar{X} \pm \frac{t_{\alpha, n} \cdot S}{\sqrt{n}}$
-------	-----	-----------	----------	------------------------------------	--

Контрольные вопросы:

- 1) Какое основное условие предъявляется к индикаторному электроду в реакциях комплексообразования?
- 2) Почему нельзя рекомендовать халькозин для индикации эквивалентной точки в процессе титрования меди тиомочевины?
- 3) Чему равен суммарный потенциал в процессе титрования меди трилоном - Б?

6.4 Лабораторная работа. Влияние соотношения халькогена к металлу на индикаторные свойства халькогенидов

Цель работы: На примере комплексонометрического титрования с использованием теллуридного Cu_2Te и риккардитного $\text{Cu}_{1.44}\text{Te}$ компактных и пастовых электродов проследить, как сказывается соотношение халькогена к металлу на индикаторные свойства.

Оборудование и реагенты:

- компактные электроды из теллурида меди Cu_2Te и риккардита $\text{Cu}_{1.44}\text{Te}$;

- пастовые электроды того же состава (4.2);
- стандартный раствор сульфата меди $\text{CuSO}_4 - 0,1 \text{ н}$;
- стандартный раствор трилона-Б - $0,1 \text{ М}$.

Методика определения:

Подготовку для титрования и само титрование проводят согласно описанному в работе 1а, соблюдая форму записи и вычислений результатов анализа.

Аликвотную часть (20 мл) сульфата меди ориентировочно и точно титруют раствором трилона – Б, используя в качестве индикаторных электроды состава Cu_2Te , компактный и пастовый и затем $\text{Cu}_{1,44}\text{Te}$, компактный и Пастовый. Каждый раз при этом отбирается новая аликвотная часть титруемого раствора сульфата меди.

Отчет по работе:

Для представления отчета кроме таблиц по формам 5.1, 5.2 и графика, отображающего кривые титрования, составляется таблица 5.4 по образцу:

Таблица 5.4 – Данные, отображающие кривые титрования

Электроды	$E_{\text{В(н.в.э.)}}$, нач..	$E_{\text{В(н.в.э.)}}$, кон.	ΔE В(н.в.э.)	$\Delta E / \Delta V$ В(к.т.т.)	V, мл титранта В(к. т. т.)	Vмл титранта (объемн.)
Cu_2Te ком- пактный						
Cu_2Te У.П.Э						
$\text{Cu}_{1,44}\text{Te}$ компактный						
$\text{Cu}_{1,44}\text{Te}$ па- стовый						

Следует провести сравнительный анализ полученных данных.

Контрольные вопросы:

1. Как сказывается изменение соотношения меди к халькогену для компактного и минерального пастового электрода на индикаторные свойства халькогенидов?

6.5 Лабораторная работа. Определение электродной функции халькогенидов меди (I) в кислой медь (II) – содержащей среде. Прямое потенциометрическое определение меди (II)

Цель работы: Исследовать изменение потенциала халькогенидов меди от концентрации купри-ионов [Cu(II)].

Из градуировочных кривых $E_{(Cu_2X)}-p[Cu^{2+}]$ установить область концентраций ионов двухвалентной меди, для которой выполняется уравнение Нернста.

Обработав данные в области прямолинейного изменения потенциала электродов в зависимости от концентрации купри-ионов методом наименьших квадратов, определить тангенс угла наклона прямой, который соответствует предлогарифмическому выражению в уравнении Нернста.

Значение стандартного потенциала E^0 определяется по формуле данные представлены в таблице 5.5.

$$E^0 = \frac{\Delta Y}{n \cdot F}. \quad (6.17)$$

Таблица 5.5 – Стандартный потенциал E^0

Реакция	Cu ₂ S		Cu ₂ Se	
	ΔY , ккал/моль	E^0 , В	ΔY , ккал/моль	E^0 , В
$Cu_2X=Cu^{2+}+CuX+2e$	-24.43	0.53	-24.53	0.53

$$E = E^0 + 0.0295 \cdot \lg[Cu^{2+}]. \quad (6.18)$$

Оборудование и реагенты:

- сульфидный (Cu₂S) и селенидный (Cu₂Se) электроды;

- растворы с содержанием двухвалентной меди (10^{-1} моль/л -1, 10^{-2} -2, 10^{-3} -3, 10^{-4} - 4; 10^{-5} - 5, 10^{-6} - 6 моль/л), рН всех шести растворов должен быть постоянным (≈ 2.5). Для создания одинаковой ионной силы добавляется разное количество сульфата натрия в растворы 2 - 6.

Методика определения:

1) Собирают схему, представленную на рисунке 1.

2) Измеряют потенциалы сульфидного (Cu_2S) электрода в растворах при перемешивании с меньших концентраций купри-ионов. Записывают установившееся значение потенциала электрода.

3) Аналогично проводят измерение потенциалов селенидного (Cu_2Se) электрода;

4) Измеряют потенциалы халькогенидных электродов (Cu_2Si Cu_2Se) в растворе с неизвестной концентрацией меди (II).

Отчет по работе:

Для представления отчета необходимо построить графики $E_{(\text{Cu}_2 \text{X})-\text{p}[\text{Cu}^{2+}]}$, установить из них область прямолинейного изменения потенциала, обработать данные методом наименьших квадратов. Тангенс угла наклона прямой определяют из графика как отношение противолежащего катета к прилежащему, учитывая масштаб и единицы измерения. Метод наименьших квадратов позволяет более точно определить эту величину как коэффициент в уравнении прямой. Следует учесть, что теоретическое значение предлогарифмического коэффициента в уравнении Нернста для данного случая равняется 29,5 мВ.

$$E_{\text{измерен.}} = E^0 + 0.0295 \cdot \lg[\text{Cu}^{2+}]. \quad (6.19)$$

Подставив в это уравнение значения потенциалов $E_{\text{измерен.}}$ электродов в контрольной пробе, E^0 из вышеприведенной таблицы и заменив теоретическое значение углового коэффициента прямой в координатах $E - \lg[\text{Cu}^{2+}]$ на рассчитанное методом наименьших квадратов, определяют концентрацию меди $[\text{Cu}^{2+}]$.

Контрольный вопрос:

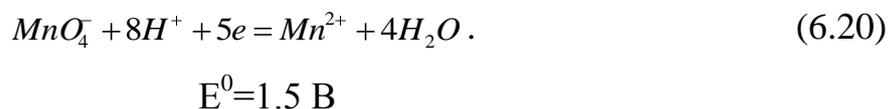
Какая реакция происходит в приэлектродном слое халькогенида меди (I) в кислой медьсодержащей среде?

6.6 Лабораторная работа. Потенциометрическое титрование по методу окисления-восстановления с помощью пиритового электрода

Цель работы: Изучить возможность применения пирита в качестве индикаторного электрода для потенциометрического окислительно-восстановительного титрования на примере прямого и обратного титрования перманганата солью Мора.

Краткое изложение теоретических основ потенциометрического титрования по методу окисления-восстановления с применением пиритового электрода дано в 3.3.

Перманганат-ион в сильноокислых растворах окисляет многие вещества, восстанавливаясь при этом до иона двухвалентного марганца:

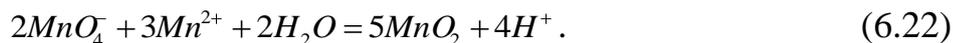


В связи с очень высоким окислительным потенциалом перманганата его можно применять для титрования всех веществ, способных окисляться. Основным условием титрования перманганатом является высокая кислотность среды. Окислительный потенциал сильно зависит от pH раствора, что видно из уравнения:

$$E_x = E^0 + \frac{0.0591}{5} \cdot \lg \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}. \quad (6.21)$$

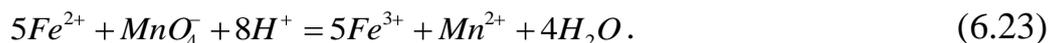
Поэтому количество кислоты, необходимое для определения, нельзя рассчитать по стехиометрическому уравнению реакции. Если прибавить к раствору только необходимое по уравнению количество кислоты, то в конце титрования, вследствие расхода кислоты на реакцию, концентрация водородных ионов сильно уменьшается. Это

приводит к понижению потенциала, а также к побочному процессу – выделение осадка оксида марганца:



Необходимо, чтобы раствор был приблизительно 1н по отношению к кислоте.

Реакция между железом (II) и перманганатом идет по уравнению:



или



Грамм-эквивалент соли Мора в данной реакции равен молекулярному весу, т.е. 392,15.

Оборудование и реактивы:

- пириновый индикаторный электрод;
- раствор соли Мора 0,01 н готовится растворением навески в разбавленной (1:4) серной кислоте. Кислота прибавляется для того, чтобы предупредить гидролиз соли двухвалентного железа. Кроме того, в кислых растворах двухвалентное железо значительно медленнее окисляется кислородом воздуха;
- стандартный раствор перманганата калия $KMnO_4$ – 0,01н готовится приблизительно 1н по отношению к кислоте.

Методика определения:

1) Подготовку для титрования и само титрование проводят согласно описанному в работе 1 а (пункты 1 - 7). Аликвотную часть (20 мл) перманганата калия титруют стандартным раствором соли Мора. После ориентировочного титрования выполняют точное титрование (пункты 8 - 9, работа 1 а) новой аликвоты раствора, прибавляя титрант по 2 капли в области скачка потенциала.

2) Тщательно ополоскав бюретку и стаканчик для титрования, отбирают аликвотную часть соли Мора и аналогично титруют перманганатом калия.

3) Раствор с неизвестным количеством соли Мора доводят до метки мерной колбы, отбирают аликвотную часть, проводят ориентировочное и точное титрование, расчеты и условия которых описаны (работа 1 а, пункты 8 - 9).

Отчет по работе:

Для представления отчета составляются таблицы по формам 5.1, 5.2, результаты титрования наносятся на график, и проводится расчет ошибки опыта в % при титровании неизвестного количества соли Мора, предварительно уточнив у преподавателя истинное содержание титруемого вещества в анализируемой пробе.

Контрольные вопросы:

1. Чем обусловлен скачок потенциала на пиритовом электроде при титровании перманганата солью мора?
2. Почему важно соблюдать высокую кислотность среды при перманганатометрическом титровании?

6.7 Лабораторная работа. Определение концентрации серной кислоты и сульфата меди в сернокислых растворах меднения

Цель работы: Установление наличия индикаторных свойств у халькогенидов меди (I) на примере определения концентрации серной кислоты и сульфата меди в сернокислых растворах меднения.

Сумма концентраций меди и водорода (пункт 3.2 и 3.5) может быть определена потенциометрическим титрованием с использованием халькогенидов меди в качестве индикаторных по методу нейтрализации и связыванием ионов меди в гидроксид:



Дополнительное трилометрическое титрование (пункт 3.4) меди из отдельной аликвоты на медно-халькогенидном электроде позволяет однозначно судить о концентрации определяемых ингредиентов (по разности рассчитать концентрацию серной кислоты).

Оборудование и реактивы:

- индикаторный электрод – халькогенид меди (I);
- стандартный раствор NaOH – 0,1н;
- раствор меднения, содержащий 0,05 - 0,08 моль/л CuSO_4 и 0,12-0,2 моль/л H_2SO_4 ;
- трилон - Б, двунариевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты – 0,1 н.

Методика определения:

- 1) Подготовку для титрования и само титрование проводят, как описано в работе 1 а, пункты 1 - 9.
- 2) Аликвотную часть 20 мл раствора меднения с известным содержанием CuSO_4 и H_2SO_4 титруют ориентировочно и точно стандартным раствором NaOH.
- 3) Следующую аликвотную часть 20 мл раствора меднения титруют стандартным раствором трилона - Б.
- 4) Объем титранта, отвечающий скачку потенциала, при первом титровании раствором гидроксида натрия соответствует суммарному содержанию сульфата меди и серной кислоты, при втором титровании трилоном - Б соответствует содержанию сульфата меди. Установив концентрацию сульфата меди в растворе меднения при втором титровании, по разнице определяют содержание серной кислоты.
- 5) Проводят определение содержания компонентов раствора меднения в контрольной пробе (аналогично описанному выше).

Отчет по работе:

Результаты титрования представляют графически в виде зависимости $E_{\text{Cu}_2\text{X}}$ от V (NaOH) мл и $V_{\text{трилона-Б}}$ мл, оформляют таблицы по формам 5.1 и 5.2 и проводят расчет определяемых компонентов CuSO_4 и H_2SO_4 в контрольной пробе, полученной от преподавателя.

Контрольные вопросы:

1. Возможно ли селективное определение меди и кислоты с помощью стеклянного электрода?

2. Почему возможно трилометрическое титрование меди с помощью медно-халькогенидного электрода?

6.8 Лабораторная работа. Потенциометрическое титрование по методу второй производной с использованием сульфида меди в качестве индикаторного электрода

Цель работы: Изучить метод потенциометрического титрования по второй производной. Оценить методом математической статистики возможности использования сульфидного электрода для такой установки. Сравнить кривые титрования при разной концентрации титранта HCl – 0,1; 0,5 М и при изменении сопротивления цепи $R=5; 15$ кОм.

Принцип метода, схема рабочей установки описаны ранее (2.3) и представлены на рисунке 3. В данной работе предстоит провести титрование гидроксида натрия соляной кислоты и анализ контрольной пробы, обработать данные методом математической статистики.

Специальное оборудование и реагенты:

- два одинаковых электрода из сульфида меди;
- экранирующая трубка диаметром 2-3 см с зауженным концом;
- конденсатор с бумажным диэлектриком;
- сопротивление (переменное);
- гальванометр М 195/2;
- ключ;
- 0,1; 0,5 М HCl ;
- 0,1 М NaOH .

Методика определения:

- 1) Собирают схему, представленную на рисунке 3.

2) Обработанные абразивным материалом (MgO) электроды (раздел 4.4) устанавливают, как представлено на рисунках 2, 3, предварительно перенося пипеткой аликвотную часть $0,1 \text{ н NaOH} = 10 \text{ мл}$ в стакан для титрования.

3) Перед добавлением титранта $0,1 \text{ МНCl}$ при помощи груши (4) в трубку (5) через отверстие (3) засасывают небольшое количество раствора для полного покрытия электрода (1), включают мешалку (6) и замыкают ключ (К).

4) При добавлении титранта вследствие разности концентраций раствора в стакане и трубке (5) возникает э. д. с., от которой заряжается конденсатор (С). Величину тока, протекающего через гальванометр (Г), записывают.

5) После добавления порции титранта ключ (К) размыкают, при помощи груши (4) раствор из трубки (5) выдавливают и заливают новую порцию раствора. Эти операции продлевают до прохождения точки эквивалентности.

6) В процессе титрования при добавлении титранта до точки эквивалентности стрелка гальванометра отклоняется в одну сторону, а после прохождения точки эквивалентности от добавления одной капли – в другую.

7) Точка пересечения прямой, соединяющей концы обеих ветвей кривой с осью абсцисс, соответствует объему стандартного раствора в конце титрования (рисунок 4).

Кривые потенциометрического титрования по второй производной в большинстве случаев не имеют идеальной формы. Особенность их заключается в том, что вблизи точки эквивалентности, как в недотитрованных, так и перетитрованных растворах наблюдаются значительные колебания тока. Вероятно, это обусловлено тем, что сопротивление в растворе может значительно меняться с добавлением титранта, поскольку в ходе титрования связываются ионы H^+ и OH^- , обладающие высокой подвижностью, в плохо диссоциирующее вещество (воду). К тому же происходит разбавление раствора вдвое, что также вызывает изменение сопротивления. Для того, чтобы избежать разбавления раствора, следует оттитровать раствор щелочи кислотой, концентрация которой в пять раз больше. Сравнить кривые.

8) Полученную от преподавателя контрольную пробу необходимо разбавить в мерной колбе до метки и, перенеся аликвоту из этой колбы в стакан для титрования, провести анализ.

Отчет по работе:

Результаты титрования представляют графически в виде зависимости d^2E/dV^2 от V .

Контрольную работу оттитровывают 5 раз и обрабатывают данные методом математической статистики, как описано в работе 4.

Для представления отчета необходимо заполнить таблицу 5.6

Таблица 5.6 – Таблица отчетности по лабораторной работе

Концентрация HCl, моль/л	Сопротивление в цепи			
	R=5кОм		R=15кОм	
	V,мл	d^2E/dV^2	V,мл	d^2E/dV^2
0,1				
0,5				

Контрольные вопросы:

1. Чему равно значение d^2E/dV^2 в точке эквивалентности?
2. Каков вывод по результатам сравнительного титрования при R=5;10 кОм и концентрации титранта 0,1 и 0,5 М?

6.9 Лабораторная работа. Амперометрическое титрование раствора соли Мора с помощью платинового электрода

Цель работы: Изучить метод амперометрического титрования раствора соли Мора с помощью платинового электрода.

Оборудование и реактивы:

- магнитная мешалка;
- хлорсеребряный электрод;

- платиновый электрод;
- солевой мостик;
- бюретка;
- батарея;
- ротор магнитной мешалки;
- раствор соли Мора – 0,01н;
- раствор KMnO_4 .

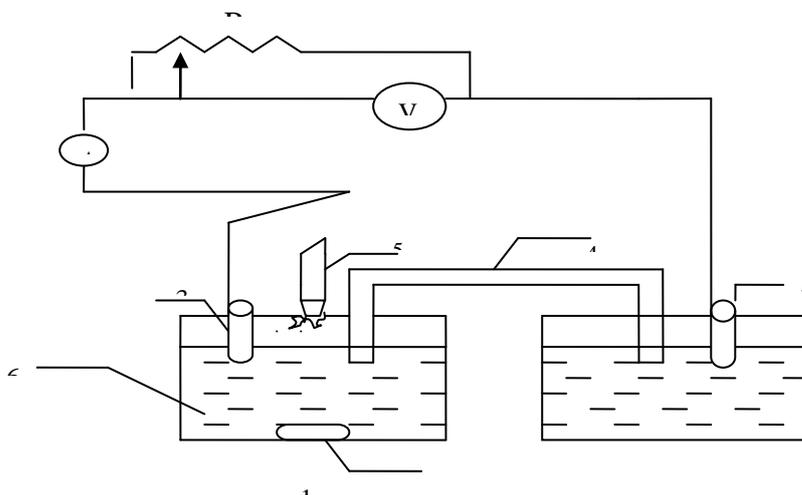
Методика определения:

- 1) Собирают установку, согласно представленному на рисунке 16.
- 2) Приборы приводят в рабочее состояние по прилагаемым инструкциям.
- 3) В чистый стакан емкостью 50-100 мл, в котором будет проводиться титрование, переносят пипеткой предварительно промытую испытуемым раствором его аликвотную часть 20 мл и опускают ротор магнитной мешалки.
- 4) Бюретку наполняют раствором перманганата калия.
- 5) В испытуемый раствор помещают платиновый электрод. Электрод сравнения помещают в раствор электролита и соединяют этот раствор с испытуемым раствором солевым мостиком. Рабочий электрод и электрод сравнения присоединяют к соответствующим клеммам вольтметра, фиксирующего силу тока.
- 6) Устанавливают напряжение, соответствующего предельной величине тока (0В) на вольтметре.
- 7) Включают мешалку и дают раствору хорошо перемешаться, следя при этом, чтобы при вращении она не задевала электрод, солевой мостики и не разбрызгивала раствор. Перемешивание не прекращают в течение всего титрования.
- 8) Первое титрование проводят ориентировочно для нахождения объема титранта, приблизительно отвечающего конечной точке титрования (к. т. т.). Для этой цели из бюретки прибавляют по 1 мл стандартного раствора титранта и после каждой порции измеряют величину силы тока.
- 9) Титрование проводят до тех пор, пока измеряемая величина силы тока не будет постоянной.

10) Приступают к более точному титрованию. В области, соответствующей к. т. т. титрант прибавляют по каплям.

11) Полученные данные вносят в таблицы 1 и 2, соответственно.

12) Получают раствор с неизвестной концентрацией соли Мора у инженера. Отбирают пипеткой аликвоту раствора и титруют, как описано ранее.



1 – ротор; 2 – электрод сравнения; 3 – индикаторный электрод; 4 – солевой мостик; 5 – бюретка; 6 – исследуемый раствор; V- вольтметр; А – амперметр, R – сопротивление

Рисунок 16 – Установка для амперометрического титрования

Отчет по работе:

Результаты титрования представляют графически в виде зависимости I, A от V ($KMnO_4$) мл, оформляют таблицы по формам 5.1 и 5.2 и проводят расчет концентрации соли Мора в контрольной пробе, полученной от преподавателя.

Вопросы и ответы

Вопрос 1. Перечислите основные электрохимические методы анализа (ЭМА).

Ответ. К электрохимическим методам анализа относятся: потенциометрия, кулонометрия, кондуктометрия, вольтамперометрия.

Вопрос 2. Какие физические параметры используются в качестве аналитических сигналов в электрохимических измерениях?

Ответ. В электрохимических измерениях функцию аналитических сигналов выполняют электрические параметры, функционально связанные с количеством определяемого вещества. К ним относятся: электродный потенциал, электродвижущая сила (ЭДС), электропроводность, электрическое сопротивление, количество электричества, сила тока и др.

Вопрос 3. Какова цель аналитических измерений, проводимых с помощью ЭМА?

Ответ. Электрохимические методы анализа обычно используются для определения количественного состава химической системы.

Вопрос 4. Перечислите основные достоинства ЭМА.

Ответ. ЭМА обладают высокой чувствительностью и точностью. Это экспрессные, недорогие методы, которые могут быть использованы в системе автоматического и дистанционного управления технологическими процессами и мониторинга окружающей среды. Они успешно применяются для анализа окрашенных, мутных и сложных многокомпонентных систем.

Вопрос 5. Какова чувствительность ЭМА? Назовите метод, обладающий самой высокой чувствительностью.

Ответ. В зависимости от метода анализа чувствительность электрохимических измерений составляет от 10^{-10} до 1 моль/дм³. Максимальной чувствительностью (10^{-10} - 10^{-9} моль/дм³) обладает метод, сочетающий методики дифференциальной импульсной полярографии и инверсионной вольтамперометрии.

Вопрос 6. Сопоставьте чувствительность ЭМА с химическими и другими ин-

струментальными методами.

Ответ. ЭМА многократно превосходят по чувствительности классические и оптические методы анализа, но уступают хроматографическим. Исключение составляет метод атомно-абсорбционной спектроскопии, чувствительность которого сопоставима с электрохимическими методами.

Вопрос 7. С какой точностью выполняются электрохимические измерения?

Ответ. Точность электрохимических измерений в зависимости от метода анализа составляет от 0,05 % (метод кулонометрии) до 2 - 20 % (прямая потенциометрия).

Вопрос 8. Назовите самый точный ЭМА, укажите его погрешность.

Ответ. Самым точным электрохимическим методом анализа является метод кулонометрии, погрешность которого составляет 0,05 - 0,1 %, что сопоставимо с точностью классического титриметрического анализа.

Вопрос 9. Какие электрохимические методы характеризуются высокой селективностью?

Ответ. Высокой селективностью характеризуются методы прямой потенциометрии (ионометрии), вольтамперометрии, прямой кулонометрии и электрогравиметрии.

Вопрос 10. Назовите наименее трудоемкие ЭМА.

Ответ. Самыми простыми и наименее трудоемкими ЭМА являются ионометрия, прямая кондуктометрия и электрогравиметрия.

Вопрос 11. Укажите диапазон концентраций, при которых проводятся аналитические измерения с помощью ЭМА.

Ответ. Электрохимические методы могут быть использованы для анализа растворов с концентрацией от 10^{-9} до 1 моль/дм³.

Вопрос 12. Какой электрохимический метод позволяет одновременно определить качественный и количественный состав системы?

Ответ. Для определения качественного и количественного состава химической системы может быть использован метод вольтамперометрии.

Вопрос 13. Перечислите ЭМА, используемые для определения основных пока-

зателей природных, сточных и питьевых вод.

Ответ. В практике аналитического контроля воды используются методы вольт-амперометрии, потенциометрии, кондуктометрии.

Вопрос 14.

Назовите электрохимические методы анализа, в которых используются химические сенсоры (датчики).

Ответ. В практике промышленных и экологических лабораторий химические сенсоры используются для аналитических измерений в методах ионометрии и амперометрии.

Вопрос 15. Назовите наиболее перспективный ЭМА и дайте обоснование целесообразности его применения.

Ответ. Наиболее перспективным из ЭМА является метод инверсионной вольт-амперометрии. Он позволяет экспрессно из одной пробы с чувствительностью 10^{-10} - 10^{-9} моль/дм³ определять одновременно до 4 - 5-ти компонентов. При этом объектом исследования могут быть как неорганические, так и органические соединения.

Вопрос 16. Сформулируйте принцип, лежащий в основе классификации ЭМА, рекомендованной ИЮПАК?

Ответ. Классификация ЭМА, разработанная ИЮПАК, основана на взаимосвязи аналитического сигнала, используемого в методе, с возможностью и глубиной протекания электрохимической реакции на поверхности электрода электрохимической ячейки.

Вопрос 17. В каком из ЭМА практически исключается протекание электрохимических реакций на поверхности электрода?

Ответ. В методах кондуктометрии и высокочастотного титрования при проведении аналитических измерений создаются специальные условия, позволяющие практически полностью исключить протекание электрохимических реакций на поверхности электрода.

Вопрос 18. На чем основаны методики прямых электрохимических измерений?

Ответ. Прямые электрохимические измерения основаны на установлении

функциональной зависимости между электрическим параметром и составом изучаемой системы. На основе полученной зависимости по значению аналитического сигнала проводится расчет измеряемой величины (концентрации или массы определяемого вещества).

Вопрос 19. Перечислите прямые методы анализа, используемые в электрохимических измерениях.

Ответ. При проведении прямых электрохимических измерений используются методы градуировочного графика, стандартных добавок и метод сравнения.

Вопрос 20. Чем отличаются косвенные электрохимические методы от прямых?

Ответ. В основе любого косвенного метода анализа лежит процесс титрования. При этом точка эквивалентности определяется инструментально по изменению физических свойств титруемой системы. В прямых методах – титрование не проводится, а концентрация анализируемого вещества определяется по функциональной зависимости между аналитическим сигналом и составом изучаемой системы.

Вопрос 21. В чем преимущество электрохимических методов по сравнению с оптическими методами анализа?

Ответ. В отличие от оптических электрохимические методы могут быть использованы для анализа окрашенных и мутных растворов, в том числе технологических растворов, сточных вод и промышленных выбросов. ЭМА легче встраиваются в систему автоматического контроля, так как не требуют дополнительного преобразования аналитического сигнала в электрический параметр.

Вопрос 22. Перечислите основные достоинства потенциметрических методов анализа.

Ответ. Достоинствами потенциметрических методов анализа являются высокая точность, низкий предел обнаружения, хорошая воспроизводимость, возможность проведения измерений в разбавленных растворах, в мутных и окрашенных средах. Методы потенциометрии применимы для дифференцированного определения нескольких компонентов без предварительного разделения. Измерения проводятся быстро, просто с применением компактного, доступного оборудования. Аналитический контроль может быть частично или полностью автоматизирован.

Вопрос 23. Какова точность и чувствительность потенциометрического анализа?

Ответ. Точность прямых методов потенциометрии составляет от 2 до 20 %, косвенных – от 0,5 до 1%, чувствительность 10^{-5} %.

Вопрос 24. Укажите основные недостатки потенциометрических методов анализа.

Ответ. Недостатком метода потенциометрии является необходимость предварительного приготовления стандартных растворов и построения градуировочных графиков. При прямых измерениях требуется проводить корректировку возможных отклонений величины стандартного потенциала и крутизны электродной функции рабочего электрода. Аналитический контроль с помощью потенциометрического титрования осложняется необходимостью проведения большого числа отсчетов.

Вопрос 25. Какие системы являются объектом исследования в методах потенциометрии?

Ответ. Методы потенциометрии целесообразно использовать для анализа ионных растворов, эмульсий и суспензий. Объектом исследования потенциометрического титрования могут быть как водные растворы, так и системы на основе неводных растворителей.

Вопрос 26. На чем основаны методы потенциометрического анализа?

Ответ. Потенциометрические методы анализа основаны на изучении зависимости равновесного электродного потенциала или ЭДС обратимой электрохимической цепи от активности или концентрации анализируемого раствора.

Вопрос 27. Назовите электрические параметры, используемые в качестве аналитических сигналов в потенциометрии?

Ответ. Аналитическим сигналом в потенциометрии может быть равновесный электродный потенциал или ЭДС обратимой электрохимической цепи.

Вопрос 28. Какое устройство выполняет роль электрохимической ячейки в потенциометрии?

Ответ. В потенциометрии в качестве электрохимической ячейки использу-

ется гальванический элемент.

Вопрос 29. Что такое гальванический элемент?

Ответ. Гальваническим элементом называется электрохимическая ячейка, в которой электрическая энергия образуется за счет химической энергии окислительно-восстановительной реакции.

Вопрос 30. Дайте определение ЭДС гальванического элемента.

Ответ. Максимальная разность потенциалов при обратимой работе гальванического элемента (когда внешнее сопротивление цепи бесконечно велико, а ток бесконечно мал) называется ЭДС гальванического элемента.

Вопрос 31. Укажите знаки электродов гальванического элемента. Какие электрохимические реакции на них протекают?

Ответ. Катод гальванического элемента заряжен положительно, анод – отрицательно. На катоде протекает полуреакция восстановления, на аноде – полуреакция окисления.

Вопрос 32. Как рассчитывается ЭДС гальванического элемента без переноса на основе значений равновесных электродных потенциалов.

Ответ. В гальваническом элементе без переноса величина диффузионного потенциала пренебрежительно мала ($E_{\text{диф}} \approx 0$), поэтому ЭДС цепи рассчитывается как алгебраическая сумма равновесных электродных потенциалов с учетом соответствующих знаков их зарядов [катод (+), анод (-)].

$$\Delta E = E_{\text{катод}} - E_{\text{анод}},$$

где:

$E_{\text{катод}}$ и $E_{\text{анод}}$ – равновесные электродные потенциалы катода и анода.

Вопрос 33. Какой знак имеет ЭДС гальванического элемента и почему?

Ответ. ЭДС гальванического элемента всегда положительна ($\Delta E > 0$), так как работа гальванического элемента – это самопроизвольно протекающий процесс, который характеризуется отрицательной величиной энергии Гиббса ($\Delta G < 0$).

Вопрос 34. В каком режиме должна работать электрохимическая ячейка при измерении равновесного потенциала?

Ответ. Измерение величины равновесного электродного потенциала возможно только при условии отсутствия тока в цепи гальванического элемента.

Вопрос 35. Почему потенциометрические измерения проводятся в отсутствие тока?

Ответ. Отсутствие тока в измерительной системе потенциометрической установки устраняет поляризацию индикаторного электрода и исключает возможность выхода системы из равновесного состояния, что является необходимым условием для выполнения уравнения Нернста и получения достоверного результата анализа.

Вопрос 36. Опишите устройство установки для потенциометрического анализа.

Ответ. Потенциометрическая установка состоит из гальванического элемента и измерительного прибора (потенциометра), позволяющего определить величину ЭДС гальванического элемента и электродный потенциал индикаторного электрода. Гальванический элемент для потенциометрических измерений содержит два электрода. В электрохимической ячейке без переноса оба электрода погружены в анализируемый раствор, в ячейке с переносом один электрод (индикаторный) опущен в анализируемый раствор, другой (электрод сравнения) в собственный раствор электролита.

Вопрос 37. Опишите способы достижения условия минимального прохождения тока в потенциометрической цепи.

Ответ. Чтобы максимально приблизить условия потенциометрических измерений к термодинамическим, когда ток в цепи пренебрежительно мал, а потенциалы электродов приближены к равновесным, используется специальная электрическая схема, в которой ЭДС гальванического элемента компенсируется равной по величине, но противоположной по направлению ЭДС внешнего источника. Также для измерения ЭДС применяются специальные электронные приборы с большим сопротивлением (потенциометры, электронные вольтметры, рН метры, ионометры).

Вопрос 38. Как классифицируются электроды потенциометрической ячейки в зависимости от их назначения?

Ответ. В зависимости от назначения электроды электрохимической ячейки в потенциометрии делятся на индикаторные и электроды сравнения.

Вопрос 39. Какие функции выполняют индикаторный электрод и электрод

сравнения в электрохимической ячейке потенциометрической установки?

Ответ. Индикаторный электрод чувствителен к изменению концентрации определяемого иона, поэтому по его потенциалу можно измерить концентрацию анализируемого компонента. Так как измерить абсолютное значение потенциала нельзя, то потенциал индикаторного электрода определяется по значению ЭДС, между индикаторным электродом и электродом сравнения. Электрод сравнения выполняет функцию эталона. Его потенциал известен и остается постоянным на протяжении всего анализа.

Вопрос 40. Как зависит равновесный потенциал индикаторного электрода и электрода сравнения от концентрации (активности) определяемого компонента?

Ответ. Равновесный потенциал индикаторного электрода зависит от активности (концентрации) определяемого компонента в соответствии с функцией, выражаемой уравнением Нернста. На потенциал электрода сравнения активность анализируемого компонента влияние не оказывает.

Вопрос 41. Перечислите требования, предъявляемые к индикаторным электродам.

Ответ. Индикаторный электрод должен быть обратимым, не поляризуемым, химически устойчивым по отношению к контактирующему с ним раствору. Конструкция электрода должна быть простой, а время установления равновесного потенциала минимальным.

Вопрос 42. Какие требования предъявляются к электродам сравнения?

Ответ. Электрод сравнения должен быть химически устойчивым, неполяризуемым, и должен иметь простую конструкцию. Потенциал электрода должен быть стабильным, легко воспроизводимым и не зависеть от состава анализируемого раствора.

Вопрос 43. Назовите основные типы электронообменных электродов, используемых в потенциометрии.

Ответ. В потенциометрии используются три вида электронообменных электродов: электроды первого рода, второго рода, окислительно-восстановительные электроды.

Вопрос 44. Дайте определение электродов первого рода.

Ответ. Электродами первого рода называются электроды, потенциал которых зависит только от активности одного вида потенциалобразующих ионов, непосредственно участвующих в электрохимической реакции. Такие электроды состоят из электронейтрального соединения, находящегося в контакте с раствором, содержащим одноименные ионы.

Вопрос 45. Назовите основные виды электронообменных электродов первого рода. Укажите потенциалобразующие ионы, соответствующие каждому виду электродов.

Ответ. Различают металлические и газовые электроды первого рода. В металлических электродах первого рода потенциалобразующими являются только катионы электролита, одноименные с металлом, погруженным в раствор. Компонентами электродной пары газовых электродов являются газ и одноименный ему ион. Потенциалобразующим в газовых электродах может быть либо катион (водородный электрод), либо анион (кислородный, хлорный электроды).

Вопрос 46. Какие электроды первого рода и почему они чаще всего используются в потенциометрии? Какую функцию они выполняют?

Ответ. Благодаря простоте конструкции и доступности наибольшее распространение в практике потенциометрического титрования получили металлические электроды первого рода. При проведении аналитических измерений они выполняют индикаторную функцию.

Вопрос 47. Опишите устройство металлических электродов первого рода. Приведите примеры таких электродов.

Ответ. Металлический электрод первого рода состоит из пластины металла, погруженной в раствор его соли или расплав этого металла. Обычно такие электроды изготавливаются на основе серебра, ртути, кадмия, меди, цинка, свинца и других металлов

Вопрос 48. Перечислите основные недостатки металлических электродов первого рода.

Ответ. Металлические электроды первого рода имеют следующие недостатки:

низкая селективность, длительность установления равновесного потенциала, невозможность проведения анализа в кислотах и растворах солей, содержащих катионы более электроположительных металлов, чем металл электрода.

Вопрос 49. Дайте определение электрода второго рода.

Ответ. Электродом второго рода называется электрод, потенциал которого определяется активностью аниона труднорастворимого соединения электрода металла. При этом сам анион не участвует в электрохимической реакции по переносу электронов.

Вопрос 50. Опишите устройство металлического электрода второго рода на примере одного из них.

Ответ. Металлический электрод второго рода состоит из металла, покрытого слоем малорастворимого соединения этого же металла, который погружен в раствор, содержащий анион, одноименный аниону малорастворимого соединения. Например, хлорсеребряный электрод представляет собой серебряную проволоку, покрытую слоем малорастворимой соли AgCl , которая погружена в раствор KCl .

Вопрос 51. Назовите электроды второго рода, используемые в потенциометрическом анализе.

Ответ. К электродам второго рода относятся: хлорсеребряный, каломельный, ртутно-сульфатный, ртутно-оксидный.

Вопрос 52. Сопоставьте обратимость металлических электродов первого и второго рода.

Ответ. Металлический электрод первого рода обратим только относительно катиона соли, раствор которой находится в контакте с одноименным металлом электрода. Электрод второго рода обратим как относительно катиона электрода, так и относительно аниона малорастворимой соли, нанесенной на поверхность металлического электрода.

Вопрос 53. Какую функцию могут выполнять электроды второго рода в потенциометрических измерениях?

Ответ. Электроды второго рода могут быть использованы в потенциометрическом анализе как электроды сравнения и как индикаторные электроды для определе-

ния галогенид – ионов или ионов металла, входящих в состав малорастворимой соли.

Вопрос 54. Почему в практике потенциометрических измерений электроды второго рода редко используются в качестве индикаторных?

Ответ. Индикаторные электроды для определения галогенид ионов на основе электродов второго рода имеют длительное время установления равновесного потенциала, что ограничивает возможности их использования.

Вопрос 55. Как поддерживается постоянное значение потенциала электрода второго рода при работе в режиме электрода сравнения?

Ответ. При работе электрода второго рода в режиме электрода сравнения в качестве внутреннего раствора используется насыщенный раствор соответствующей соли галогенида, например, насыщенный раствор хлорида калия. Это позволяет сохранять концентрацию галогенид-ионов на постоянном уровне и гарантирует стабильность значения потенциала.

Вопрос 56. Назовите основные достоинства хлорсеребряного электрода по сравнению с другими электродами сравнения?

Ответ. Хлорсеребряный электрод имеет простую конструкцию, не содержит токсичных веществ, устойчив к высоким температурам, может использоваться в неводных средах, удобен при работе в ячейках без переноса. Потенциал его легко воспроизводим и стабилен.

Вопрос 57. Какие ионы влияют на стабильность и воспроизводимость потенциала хлорсеребряного электрода сравнения?

Ответ. Причиной нестабильности потенциала хлорсеребряного электрода может быть присутствие в анализируемом растворе ионов (сульфидов, бромидов и др.), образующих с ионами серебра менее растворимые соединения, чем хлорид серебра. Также нежелательно присутствие в исследуемой системе сильных окислителей или восстановителей.

Вопрос 58. Как исключить отрицательное влияние анализируемого раствора на стабильность потенциала электрода сравнения?

Ответ. Чтобы исключить отрицательное влияние ионов анализируемого раствора на стабильность потенциала электрода сравнения необходимо проводить изме-

рения в ячейке с переносом, отделив электрод сравнения от исследуемого раствора электролитическим мостиком.

Вопрос 59. Опишите строение окислительно-восстановительного электрода.

Ответ. Окислительно-восстановительный электрод состоит из электрохимически инертного проводника (платины, графита, золота, иридия), погруженного в раствор, содержащий окисленную и восстановленную формы потенциалоопределяющего элемента.

Вопрос 60. Почему окислительно-восстановительные электроды называют инертными?

Ответ. Окислительно-восстановительные электроды называют инертными, так как они изготовлены из благородных (химически инертных) металлов, которые сами не участвуют в электрохимической реакции. Металл электрода выполняет функцию передатчика электронов между окисленной и восстановленной формами потенциалоопределяющего элемента.

Вопрос 61. Какие свойства ионоселективных электродов позволяют использовать их в качестве химических сенсоров? Перечислите основные достоинства таких электродов.

Ответ. Возможность широкого использования ионоселективных электродов в качестве химических сенсоров объясняется простотой конструкции, портативностью, надежностью, высокой избирательностью и быстротой проведения анализа. Такие электроды пригодны для непрерывных измерений в системах автоматического и дистанционного управления технологическими процессами и мониторинга объектов окружающей среды.

Вопрос 62. Опишите устройство ионоселективного электрода. Что является основным конструктивным элементом такого электрода?

Ответ. Ионоселективный электрод состоит из корпуса, в нижней части которого закреплена полупроницаемая мембрана из тонкого слоя токопроводящего материала. Она отделяет внешний (исследуемый) раствор от внутреннего раствора, которым заполнен корпус электрода. Концентрация внутреннего раствора, содержащего определяемый ион, известна и постоянна. Мембрана является основным функциональным

элементом электрода, на межфазной границе которой возникает электродный (мембранный) потенциал, величина которого измеряется относительно двух контактных электродов сравнения (хлорсеребряных), один из которых погружен во внутренний раствор, другой – в исследуемый.

Вопрос 63. Дайте определение мембранного потенциала.

Ответ. Мембранный потенциал – это разность скачков электрических потенциалов на границах мембраны с двумя растворами, один из которых является исследуемым (или внешним), другой – внутренним с известной постоянной концентрацией (активностью) определяемого иона.

Вопрос 64. Объясните механизм возникновения мембранного потенциала ионоселективного электрода.

Ответ. Мембранный потенциал возникает за счет обмена одноименных ионов на границах внутренней и внешней поверхности мембраны с их растворами различной концентрации. Энергетическое состояние ионов в фазе мембраны и в растворе различно. Поэтому после перераспределения ионов между растворами, контактирующими с внутренней и внешней поверхностями мембраны, значения потенциалов на межфазных границах мембраны отличаются. Разность этих потенциалов определяет величину мембранного потенциала.

Вопрос 65. Сопоставьте металлические и ионоселективные электроды по природе проводимости.

Ответ. Металлические электроды обладают электронной проводимостью, ионоселективные – ионной.

Вопрос 66. В чем состоит принципиальное отличие механизма возникновения потенциала на границе раздела фаз металлического и ионоселективного электродов?

Ответ. В отличие от металлического электрода на межфазной границе ионоселективного электрода протекает не электрохимическая реакция окисления или восстановления, а реакция ионного обмена между полупроницаемой мембраной и раствором электролита.

Вопрос 67. Как объясняется высокая избирательность мембранных электродов? Что означает термин «полунепроницаемая мембрана»?

Ответ. Высокая селективность мембранных электродов объясняется избирательной проницаемостью мембраны только к определенному виду ионов. Для других ионов этого же знака переход через границу раствор– мембрана и перемещение в фазе мембраны ограничены строением мембраны и структурой ее функциональных групп, способных к обмену только с ионами определяемого вещества. Поэтому такие мембраны называются полупроницаемыми.

Вопрос 68. Каким требованиям должны удовлетворять мембраны ионоселективных электродов?

Ответ. Мембраны ионоселективных электродов должны быть чувствительны и избирательны к определяемому иону, химически устойчивы к действию кислотных и основных реагентов, окислителей и восстановителей.

Вопрос 69. Как классифицируются ионоселективные электроды в зависимости от типа электродной мембраны?

Ответ. В зависимости от природы электродной мембраны различают электроды с жесткой матрицей (стеклянные), с твердыми кристаллическими мембранами (гомогенные и гетерогенные) и электроды с жидкими ферментными и газочувствительными мембранами.

Вопрос 70. Назовите область применения стеклянных электродов с жесткой мембраной.

Ответ. Стеклянные электроды широко используются для измерения концентраций ионов водорода и определения величины рН. Электроды этой группы пригодны для измерения концентрации ионов щелочных металлов (Li^+ , K^+ , Na^+).

Вопрос 71. Перечислите основные достоинства и недостатки стеклянных электродов.

Ответ. Достоинства стеклянных электродов: простота конструкции, высокая чувствительность, хорошая воспроизводимость и стабильность результатов, устойчивость к высоким температурам, действию окислителей, восстановителей. Недостатками стеклянных электродов являются хрупкость и высокое сопротивление.

Вопрос 72. Какой состав и форму имеет мембрана стеклянной

ного электрода для измерения pH?

Ответ. Мембрана стеклянного электрода для измерения pH имеет шарообразную форму и изготавливается из тонкого электродного стекла, содержащего композиции на основе оксидов кремния, лития, натрия, бария и кальция. Наибольшее распространение получило электродное стекло следующего состава: SiO_2 (72 %), Na_2O (22 %), CaO (6 %).

Вопрос 73. Почему pH-чувствительной является только стеклянная мембрана, выдержанная в 0,1 н растворе соляной кислоты?

Ответ. При длительном контакте стеклянной мембраны с раствором соляной кислоты ее поверхность гидратируется с образованием тонкого слоя геля кремневой кислоты, что значительно облегчает диффузию ионов внутрь мембраны. При этом происходит ионообменная реакция между протонами кислоты и однозарядными ионами щелочных металлов (Na^+ , K^+ , Li^+). Такая мембрана обладает высокой чувствительностью к ионам водорода и может быть эффективно использована для измерения pH.

Вопрос 74. Что означает понятие «область выполнения водородной функции стеклянного электрода»?

Ответ. Область выполнения водородной функции – это диапазон pH, в котором между потенциалом стеклянного электрода и величиной pH соблюдается строго прямолинейная зависимость.

Вопрос 75. От чего зависит область водородной функции стеклянного электрода?

Ответ. Область водородной функции стеклянного электрода зависит от состава электродного стекла, температуры, концентрации ионов натрия и других щелочных металлов.

Вопрос 76. Укажите предельные значения области выполнения водородной функции стеклянного электрода.

Ответ. В стандартных условиях область выполнения водородной функции стеклянного электрода общего назначения составляет от 2 до 9 единиц pH. Известны рецептуры стеклянных электродов, сохраняющих водородную функцию в широком

диапазоне температур в интервале рН от 2 до 12.

Вопрос 77. Почему в области сильнощелочных растворов прямолинейная зависимость между потенциалом стеклянного электрода и величиной рН нарушается?

Ответ. В области сильнощелочных растворов в ионном обмене на межфазной границе стеклянной мембраны участвуют не только протоны, но и ионы щелочных металлов, что отражается на правильности измерения рН, и приводит к нарушению прямолинейной зависимости между потенциалом стеклянного электрода и величиной рН.

Вопрос 78. С какой целью проводится калибровка стеклянного электрода?

Ответ. Регулярная калибровка стеклянного электрода по буферным растворам позволяет устранить влияние потенциала асимметрии на результаты измерений мембранного потенциала.

Вопрос 79. Дайте определение потенциала асимметрии.

Ответ. Потенциал асимметрии – это разность потенциалов между внутренней и внешней поверхностями стеклянной мембраны при равенстве активностей внешнего и внутреннего растворов электрода.

Вопрос 80. Назовите причины возникновения потенциала асимметрии. Какие факторы влияют на его величину?

Ответ. Причиной возникновения потенциала асимметрии является различие в структуре и составе разных сторон мембраны, как следствие технологии ее изготовления. Потенциал может меняться во времени за счет дегидратации электрода, загрязнения его компонентами раствора и внешнего механического воздействия.

Вопрос 81. Как связан потенциал стеклянного электрода с активностью протонов и величиной рН анализируемого раствора?

Ответ. Потенциал стеклянного электрода может быть рассчитан по активности протонов и величине рН на основании уравнения Нернста по формулам:

$$E = \text{const} + 0,0059 \lg a^+ ;$$

$$E = \text{const} - 0,0059 \text{pH},$$

где:

a_{H^+} – активность протонов,

const – постоянная величина, которая зависит от вида стекла, температуры и потенциала асимметрии электрода.

Вопрос 82. В чем преимущество стеклянного электрода по сравнению с другими электродами для измерения pH?

Ответ. По сравнению с водородным, сурьмяным, хингидронным электродами стеклянный электрод имеет более широкий рабочий диапазон pH и температур, характеризуется лучшими показателями точности, воспроизводимости и стабильности. Это более универсальный электрод, который может работать в водных и неводных средах, в присутствии окислителей, восстановителей, ПАВ и растворенных газов.

Вопрос 83. Что является ионочувствительным элементом в твердых кристаллических мембранах? Приведите примеры таких электродов.

Ответ. Твердые кристаллические мембраны ионоселективных электродов изготавливаются в форме маленького диска или таблетки из малорастворимого кристаллического (например, LaF_3) или порошкообразного (Ag_2S или смесь Ag_2S и $AgBr$) материала с ионной проводимостью.

Вопрос 84. Почему электроды с твердыми мембранами обладают высокой чувствительностью?

Ответ. Высокая чувствительность электродов с твердыми мембранами объясняется низкой растворимостью материала мембраны.

Вопрос 85. Какая группа мембранных электродов обладает самой высокой селективностью? Опишите механизм ионного обмена для этого вида электродов.

Ответ. Наибольшей избирательностью среди ионоселективных электродов обладают электроды с твердой мембраной, коэффициент селективности которых на несколько порядков превышает показатель селективности жидкостных электродов. В твердой мембране перенос заряда осуществляется по «вакансионному» механизму, при котором ионы перемещаются только по дефектам (вакансиям) кристаллической решетки мембраны. Поэтому размер, форма и заряд иона, который участвует в ионном обмене, должен строго соответствовать свободной вакансии, которая индивидуальна для каждой кристаллической мембраны и зависит от ее ионной природы и

структуры.

Вопрос 86. Какие ионы могут быть определены с помощью ионоселективных электродов с твердыми мембранами?

Ответ. Ионоселективные электроды с твердыми гомогенными мембранами используются для определения S^{2-} , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , Ag^+ ионов, электроды с твердой гетерогенной мембраной применяются для анализа катионов Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} .

Вопрос 87. Назовите факторы, ограничивающие аналитические возможности фторидного электрода.

Ответ. Фторид - селективный электрод с мембраной из LaF_3 не пригоден для работы в щелочной и сильно - кислой средах, так как в этих условиях образуются слабодиссоциирующие соединения $La(OH)_3$ и HF .

Вопрос 88. Опишите состав и строение жидких мембран ионоселективных электродов с подвижным носителем.

Ответ. Жидкие мембраны ионоселективных электродов представляют собой раствор ионообменника (катионита или анионита) или «нейтрального переносчика» ионов в органическом растворителе, который удерживается на инертной матрице (пористомполимере).

Вопрос 89. На чем основан принцип действия жидких мембран ионоселективных электродов с подвижным носителем?

Ответ. При обмене ионов, связанных органическими группами мембраны, со свободными ионами стандартного и анализируемого растворов, контактирующих с внутренней и внешней поверхностями мембраны, возникает разность потенциалов, называемая мембранным потенциалом.

Вопрос 90. Приведите пример ионоселективных электродов с жидкими мембранами. Какие ионы могут быть определены с помощью таких электродов?

Ответ. К ионоселективным электродам с жидкой мембраной относится электрод на основе кальциевой соли эфира фосфорной кислоты $[(RO)_2POO]_2Ca$ с обменной функцией по ионам кальция. Жидкостные электроды высокоэффективны при определении жесткости воды, концентраций ионов меди, свинца, ртути, серебра и калия.

Вопрос 91. Опишите строение и принцип действия электродов с газочувствительной мембраной. Какие газы анализируются с помощью таких электродов?

Ответ. Газочувствительные электроды состоят из гидрофобной газопроницаемой мембраны, которая отделяет внешний раствор с определяемым газом от внутреннего раствора электролита, в котором находятся индикаторный электрод и электрод сравнения. При прохождении газа через мембрану происходит изменение ионного состава внутреннего раствора (например, изменяется величина pH), что регистрируется с помощью ионоселективного индикаторного электрода. Отклик индикаторного электрода пропорционален давлению определяемого компонента в газовой смеси. Электроды этого класса могут быть использованы для анализа газов следующего состава: NH_3 , SO_2 , NO_2 , H_2S , CO_2 .

Вопрос 92. На чем основан принцип действия ферментных электродов? Почему они обладают высокой селективностью?

Ответ. Действие ферментного электрода основано на реакции между определяемым веществом (субстратом) и ферментом, в результате которой образуется продукт (молекулы, ионы), способный вызвать отклик ионоселективного электрода. Каждый фермент катализирует только один тип реакции, поэтому ферментные электроды обладают высокой селективностью.

Вопрос 93. Назовите электрохимические характеристики, используемые для оценки эффективности работы ионоселективных электродов.

Ответ. Оценка эффективности ионоселективных электродов проводится по следующим показателям: интервал выполнения электродной функции, крутизна электродной функции, коэффициент селективности, предел определения потенциалоопределяющего иона, время отклика.

Вопрос 94. Что показывает интервал выполнения электродной функции?

Ответ. Интервал выполнения электродной функции (Нернстовская область) соответствует протяженности линейного участка графической зависимости потенциала ионоселективного электрода от логарифма активности (концентрации) определяемого иона.

Вопрос 95. Что такое крутизна электродной функции? От чего она зависит и

что характеризует?

Ответ. Крутизна электродной функции (S) – это угловой коэффициент наклона графической зависимости потенциала электрода от логарифма активности (концентрации) определяемого иона, которая равна предлогарифмическому множителю уравнения Нернста ($S=RT / nF$). Крутизна функции зависит от температуры, заряда иона и служит мерой чувствительности электрода.

Вопрос 96. Чему равен угловой коэффициент наклона градуировочного графика стеклянного электрода с обменной функцией по иону H^+ ?

Ответ. Для стеклянного электрода крутизна электродной функции при стандартной температуре составляет 59,16 мВ.

Вопрос 97. Что означает понятие «предел определения потенциалоопределяемого иона» ионоселективного электрода?

Ответ. Предел определения потенциалоопределяемого иона – это минимальная концентрация иона, определяемая с заданной достоверностью с помощью данного электрода.

Вопрос 98. Что показывает коэффициент селективности ионоселективного электрода?

Ответ. Коэффициент селективности показывает, во сколько раз чувствительность электрода к определяемому иону превышает чувствительность к посторонним (мешающим) ионам раствора.

Вопрос 99. Объясните смысл понятия «время отклика» электрода.

Ответ. Время отклика – это время достижения постоянного значения потенциала электрода после погружения его в раствор.

Вопрос 100. Чему равно время отклика для ионоселективных электродов? Отчего оно зависит?

Ответ. В зависимости от природы мембраны и методики анализа время отклика ионоселективных электродов составляет от 10 - 15 секунд до нескольких минут.

Вопрос 101. Какие виды электродов могут быть использованы в качестве индикаторных?

Ответ. При потенциометрических измерениях роль индикаторных электродов

могут выполнять металлические электроды первого рода, окислительно-восстановительные и ионоселективные (мембранные) электроды.

Вопрос 102. Назовите типы электродов, используемых в качестве электродов сравнения?

Ответ. В качестве электродов сравнения в потенциометрии используются электроды второго рода или стандартный водородный электрод.

Вопрос 103. Сформулируйте принцип выбора индикаторного электрода в потенциометрии.

Ответ. При выборе индикаторного электрода необходимо учитывать химическую природу определяемого компонента и тип химической реакции, применяемой при потенциометрическом титровании.

Вопрос 104. Перечислите индикаторные электроды для измерения рН.

Ответ. Для потенциометрического измерения рН могут быть использованы стеклянный электрод с обменной функцией по протону, хингидронный, сурьмяный и водородный электроды.

Вопрос 105. Какие виды электродов используются в качестве электродов сравнения?

Ответ. В качестве электродов сравнения в потенциометрии используются электроды второго рода и стандартный водородный электрод.

Вопрос 106. Какие термодинамические характеристики электролитов могут быть определены методами потенциометрии?

Ответ. Методы прямой потенциометрии могут быть использованы для определения констант диссоциации слабых кислот и оснований, произведения растворимости малорастворимых соединений, коэффициентов активности ионов и величины рН.

Вопрос 107. На чем основаны методы прямой потенциометрии?

Ответ. В методах прямой потенциометрии активность анализируемого компонента рассчитывается по уравнению Нернста на основании результатов измерения ЭДС гальванической цепи или потенциала соответствующего ионоселективного электрода.

Вопрос 108. Перечислите основные приемы прямой потенциометрии.

Ответ. В аналитической практике прямой потенциометрии используются методы градуировочного графика, концентрационного элемента и методы добавок.

Вопрос 109. Опишите последовательность потенциометрических измерений в методе градуировочного графика.

Ответ. Метод градуировочного графика основан на измерении ЭДС гальванической цепи (E) для серии стандартных растворов анализируемого иона в присутствии фонового (индифферентного) электролита, обеспечивающего постоянство ионной силы раствора. По результатам этих измерений строится градуировочный график, представляющий собой линейную зависимость $E = f(-\lg C)$. В аналогичных условиях измеряется ЭДС цепи исследуемого раствора и по градуировочному графику определяется его концентрация.

Вопрос 110. Когда целесообразно использовать метод градуировочного графика?

Ответ. Метод градуировочного графика применяется для анализа слабоминерализованных растворов, в которых легко создается заданное значение ионной силы.

Вопрос 111. Перечислите методы добавок, используемые в прямой потенциометрии.

Ответ. В прямой потенциометрии используются метод стандартной добавки, метод стандартного удаления, метод добавки анализируемого раствора к раствору сравнения, метод многократных добавок.

Вопрос 112. Как проводится потенциометрический анализ и расчет концентрации определяемого компонента в методе стандартной добавки?

Ответ. Метод стандартной добавки основан на последовательном измерении ЭДС гальванической цепи анализируемого раствора и пробы этого же раствора с добавкой известного объема стандартного раствора определяемого вещества. По результатам измерения ЭДС и предварительного определения крутизны электродной функции проводится расчет концентрации определяемого вещества по формуле:

$$C_x = V_a \cdot C_a / V_x \cdot (10^{\Delta E / S} - 1),$$

где:

V_x – объем анализируемого раствора;

V_a – добавленный объем стандартного раствора; C_x – концентрация анализируемого раствора;

C_a – концентрация стандартной добавки; S – крутизна электродной функции;

ΔE – разность ЭДС гальванических цепей анализируемой пробы и пробы со стандартной добавкой.

Вопрос 113. В чем преимущество метода добавок по сравнению с другими приемами прямой потенциометрии?

Ответ. Метод добавок автоматически учитывает влияние посторонних компонентов раствора, поэтому он может быть использован для анализа сложных многокомпонентных систем и сильно разбавленных растворов.

Вопрос 114. Какие факторы ограничивают возможности использования методов прямой потенциометрии?

Ответ. Методы прямой потенциометрии имеют ограниченные возможности для определения многозарядных ионов. При выполнении прямых измерений наблюдается дрейф потенциала во времени, что вызывает необходимость постоянного контроля величины стандартного потенциала и крутизны электродной функции. По точности выполнения анализа эта группа методов (5 - 20%) значительно уступает методам потенциометрического титрования.

Вопрос 115. На чем основан метод косвенной потенциометрии?

Ответ. Метод косвенной потенциометрии основан на определении конечной точки потенциометрического титрования по резкому изменению потенциала индикаторного электрода при скачкообразном изменении концентрации потенциалобразующих ионов в момент завершения химической реакции.

Вопрос 116. В каких координатах строятся кривые потенциометрического титрования?

Ответ. Кривые потенциометрического титрования строятся в координатах E от $V_{\text{титр}}$ (интегральная кривая), ΔE от ΔV (дифференциальная кривая по первой произ-

водной), $\Delta^2 E$ от ΔV^2 (дифференциальная кривая по второй производной) и $\Delta V/\Delta E$ от V (метод Грана).

Вопрос 117. От чего зависит выбор координат кривой потенциметрического титрования?

Ответ. Выбор координат кривой потенциметрического титрования определяется требованиями к точности анализа, концентрацией определяемого вещества и значением константы равновесия химической реакции.

Вопрос 118. Когда при обработке результатов потенциметрического титрования целесообразно использовать дифференциальные кривые или метод Грана?

Ответ. Для повышения точности потенциметрического анализа при работе с разбавленными растворами или использовании реакций с низким значением константы равновесия целесообразно использовать дифференциальные кривые или метод Грана.

Вопрос 119. Назовите основные типы химических реакций, используемые в косвенной потенциметрии.

Ответ. В потенциметрическом титровании используются окислительно-восстановительные реакции, реакции нейтрализации, осаждения и комплексообразования

Вопрос 120. Какие требования предъявляются к реакциям в косвенной потенциметрии?

Ответ. Реакции потенциметрического титрования должны протекать строго стехиометрично и количественно (практически до конца). Скорость реакции должна быть соизмерима со скоростью титрования.

Вопрос 121. Сопоставьте точность методов прямой и косвенной потенциметрии. Объясните эту закономерность.

Ответ. Точность потенциметрического титрования (0,1 - 0,5 %) существенно превосходит методы ионометрии (5 - 20 %). При титровании концентрация потенциалообразующих ионов в точке эквивалентности изменяется на несколько порядков,

что гарантирует высокую точность измерения эквивалентного объема титранта и повышает точность результатов анализа. В прямой потенциометрии, основанной на уравнении Нернста, анализируемой величиной является не сама концентрация, а ее логарифм, что снижает точность измерений.

Вопрос 122. Можно ли проводить потенциметрическое титрование в ячейке без переноса?

Ответ. При потенциметрическом титровании расчет абсолютного значения ЭДС, которая учитывает величину диффузионного потенциала, не производится. Поэтому в косвенной потенциометрии отпадает необходимость строгого контроля за значением диффузионного потенциала и измерения могут проводиться в ячейках без переноса.

Вопрос 123. Приведите примеры использования методов потенциометрии в аналитическом контроле компонентов лесохимического комплекса.

Ответ. Методы потенциметрического титрования используются для аналитического контроля активных компонентов (NaOH , Na_2CO_3 , NaS) белого щелока при варке сульфатной целлюлозы и олигосахаридов в гидролизате сульфитного производства при получении кормовых дрожжей. Метод эффективен для контроля за содержанием серосодержащих соединений в дымовых газах содорегенерационной установки.

ТЕСТ

Тест 1.

Какой из ЭМА не пригоден для дифференцированного анализа сложной многокомпонентной системы?

- а) прямая кулонометрия;
- б) прямая кондуктометрия;
- г) ионометрия;
- д) вольтамперометрия.

Тест 2.

В каком ЭМА строение двойного электрического слоя в около электродном пространстве не учитывается?

- а) кулонометрия;
- б) кондуктометрия;
- в) потенциометрия;
- г) вольтамперометрия.

Тест 3.

Какой из перечисленных ЭМА является самым точным? а) прямая кондуктометрия;

- б) полярография;
- в) кулонометрическое титрование;
- г) ионометрия

Тест 4.

С помощью какого ЭМА может быть определен качественный состав химической системы?

- а) кондуктометрия;
- б) ионометрия;
- в) вольтамперометрия;
- г) высокочастотное титрование.

Тест 5.

Какой из ЭМА обладает самой высокой чувствительностью? а) кондуктометрия;

- б) потенциометрия;
- в) косвенная кулонометрия;
- г) инверсионная вольтамперометрия.

Тест 6.

В каком ЭМА электроды применяются в качестве сенсоров?

- а) кулонометрия;
- б) потенциометрическое титрование;

- в) ионометрия;
- г) кондуктометрия.

Тест 7.

Назовите прямой ЭМА, в котором не используются эталонные растворы?

- а) кондуктометрия;
- б) потенциостатическая кулонометрия;
- в) полярография;
- г) потенциометрия.

Тест 8.

Какой электрохимический метод целесообразно использовать для анализа агрессивных и высокотоксичных растворов?

- а) потенциометрическое титрование;
- б) прямая кондуктометрия;
- в) высокочастотное титрование;
- г) кулонометрическое титрование.

Тест 9.

Какой метод анализа эффективен при работе с неводными растворами?

- а) электрогравиметрия;
- б) прямая кондуктометрия;
- в) прямая потенциометрия;
- г) высокочастотное титрование.

Тест 10.

Какой ЭМА пригоден для анализа эмульсий, суспензий и масел?

- а) полярография;
- б) прямая кондуктометрия;
- в) высокочастотное титрование;
- г) прямая кулонометрия.

Тест 11.

Какой ЭМА целесообразно использовать для определения концентрации рас-

творов не электроактивных соединений?

- а) прямая кулонометрия;
- б) прямая кондуктометрия;
- в) прямая потенциометрия;
- г) инверсионная вольтамперометрия;

Тест 12.

Укажите ЭМА, результаты которого могут быть использованы для расчета константы диссоциации слабого электролита?

- а) потенциометрическое титрование;
- б) кондуктометрическое титрование;
- в) прямая потенциометрия;
- г) прямая кулонометрия.

Тест 13.

Какой косвенный метод анализа не требует предварительного приготовления титранта?

- а) потенциометрическое титрование;
- б) амперометрическое титрование;
- в) кулонометрическое титрование;
- г) кондуктометрическое титрование.

Тест 14.

Назовите ЭМА, по результатам которого может быть определена растворимость малорастворимого соединения.

- а) амперометрическое титрование;
- б) прямая кулонометрия;
- г) прямая кондуктометрия;
- д) кондуктометрическое титрование.

Тест 15.

Какое описание последовательности основных этапов электрохимических измерений соответствует методике косвенного анализа?

- а) для кулонометрического определения концентрации анализируемого веще-

ства была установлена зависимость силы тока от времени электролиза;

б) для потенциометрического определения концентрации фторид - ионов была зарегистрирована зависимость ЭДС гальванического элемента, составленного из фторидселективного электрода и электрода сравнения, от концентрации стандартных растворов фторид - ионов, добавленных к анализируемому веществу;

в) концентрация анализируемого раствора была рассчитана по эквивалентному объему рабочего раствора, определенному по графической зависимости удельной электропроводности исследуемой системы от объема добавленного титранта.

Тест 23.

В чем преимущество метода потенциометрии по сравнению с классическим химическим анализом?

а) метод потенциометрии обладает большей точностью;

б) потенциометрический метод может быть использован для анализа окрашенных растворов;

в) метод потенциометрии высокоэффективен при работе с разбавленными растворами;

г) при потенциометрических измерениях не используются стандартные растворы.

Тест 24.

Какие металлы непригодны для изготовления обратимых электродов первого рода?

а) серебро;

б) железо;

в) медь;

г) платина.

Тест 26.

Какие электроды используются в электрохимической ячейке потенциометрической установки?

а) два не поляризуемых электрода – индикаторный и электрод сравнения;

б) два идентичных электрода;

в) три электрода – поляризуемый индикаторный, электрод сравнения и вспомогательный электрод;

г) один индикаторный электрод.

Тест 27.

Какая характеристика не соответствует функциям индикаторного электрода?

а) электрод должен быть химически устойчив;

б) электрод может легко поляризоваться;

в) электрод должен обратимо реагировать на изменение концентрации определяемого иона;

г) электрод характеризуется небольшим «временем отклика».

Тест 28.

Какая характеристика справедлива для электрода сравнения?

а) потенциал электрода зависит от концентрации анализируемого раствора;

б) потенциал электрода сохраняет постоянное значение;

в) потенциал электрода зависит от концентрации посторонних веществ;

г) электрод химически неустойчив.

Тест 29.

Где происходит образование потенциала окислительно-восстановительного электрода?

а) на границе раздела фаз металл - раствор, содержащий катион этого металла;

б) на поверхности катионообменной мембраны, соприкасающейся с раствором, содержащим проницаемый для этой мембраны катион;

в) на границе раздела фаз платина – водный раствор, содержащий окисленную и восстановленную формы одного вещества.

Тест 30.

Какое утверждение не применимо к хлорсеребряному электроду?

а) электрод не может выполнять функцию индикаторного при определении

концентрации хлорид-ионов;

б) электрод может быть использован как электрод сравнения в кислотно-основном титровании;

в) потенциал хлорсеребряного электрода чувствителен к действию окислителей;

г) хлорсеребряный электрод относится к электронообменным электродам.

Тест 31.

К какой группе электродов относится стеклянный электрод?

а) инертные;

б) ионообменные;

в) окислительно-восстановительные;

г) электронообменные.

Тест 32.

Как зависит потенциал стеклянного электрода от величины рН анализируемого раствора?

а) с ростом рН потенциал электрода линейно возрастает;

б) с ростом рН потенциал электрода линейно убывает;

в) с ростом рН потенциал электрода убывает по экспоненциальной зависимости;

г) при рН = 7 на кривой зависимости $E = f(\text{pH})$ наблюдается резкий скачок потенциала.

Тест 33.

Для какого иона крутизна электродной функции ионселективного электрода имеет наибольшее значение?

а) однозарядный ион;

б) двухзарядный катион;

в) двухзарядный анион;

г) трехзарядный катион

Тест 34.

В каких реакциях потенциометрического титрования серебряный электрод мо-

жет использоваться в качестве индикаторного?

- а) реакции осаждения;
- б) реакции нейтрализации;
- в) реакции комплексообразования;
- г) ОВР.

Тест 35.

Как можно снизить влияние потенциала асимметрии стеклянного электрода на результаты измерения рН?

- а) промывкой электрода дистиллированной водой;
- б) вымачиванием электрода в 0,1 н растворе соляной кислоты;
- в) калибровкой электрода по буферным растворам.

Тест 36.

В каких координатах строятся потенциометрические кривые кислотно-основного титрования?

- а) $\text{pH} = f(C)$;
- б) $\text{pH} = f(V_{\text{титр}})$;
- в) $\Delta E = f(\text{pH})$;
- г) $\Delta \text{pH} / \Delta V_{\text{титр}} = f(V_{\text{титр}})$.

Тест 37.

Найдите характеристику, которая не применима к методу прямой потенциометрии?

- а) метод позволяет проводить анализ в стационарных и полевых условиях;
- б) погрешность метода меньше, чем в потенциометрическом титровании;
- в) метод дает возможность проводить анализ в широком диапазоне концентраций
- г) этим методом можно определять свободные ионы.

Тест 38.

К какой группе электродов относится индикаторный электрод для определения жесткости воды?

- а) электроды первого рода;
- б) стеклянные ионоселективные электроды;
- в) ионоселективные электроды с твердой мембраной;
- г) ионоселективные электроды с жидкой мембраной

Тест 39.

Какой электрический параметр является аналитическим сигналом в методах прямой кондуктометрии?

- а) удельная электропроводность;
- б) сила тока;
- в) эквивалентная электропроводность;
- г) предельная эквивалентная электропроводность.

Тест 40.

Какие электроды используются в методах низкочастотной кондуктометрии?

- а) два электрода: поляризованный индикаторный и электрод сравнения;
- б) два идентичных неполяризованных электрода;
- в) три электрода: поляризованный индикаторный, вспомогательный и электрод сравнения;
- г) один поляризованный электрод.

Тест 41.

Какие процессы определяют возникновение аналитического сигнала в кондуктометрии? (Укажите два правильных ответа.)

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

Тест 42.

Когда эквивалентная электропроводность имеет предельно высокое значение?

- а) в насыщенных растворах;

- б) в растворах средних концентраций;
- в) в очень концентрированных растворах;
- г) в бесконечно разбавленных растворах.

Тест 43.

Как устраняются явления поляризации и электролиза в кондуктометрических измерениях?

- а) за счет использования переменного тока;
- б) применением компенсационной схемы измерения ЭДС;
- в) использованием электродов с большой поверхностью;
- г) за счет отсутствия внешнего источника тока.

Тест 44.

Единицей измерения электропроводности является:

- а) ампер;
- б) ом;
- в) сименс;
- г) кулон.

Тест 45.

Основным недостатком прямой кондуктометрии является: а) низкая чувствительность;

- б) высокая погрешность измерений;
- в) длительность анализа;
- г) низкая селективность.

Тест 46.

Какой ион обладает наибольшей подвижностью?

- а) Na^+ ;
- б) OH^- ;
- в) Cl^- ;
- г) H^+ .

Тест 47.

В чем преимущество высокочастотной кондуктометрии по сравнению с низко-

частотной? (Укажите два правильных ответа).

а) метод высокочастотной кондуктометрии характеризуется более высокой избирательностью;

б) высокочастотное титрование является бесконтактным методом, что позволяет использовать его для анализа высокотоксичных и агрессивных систем;

в) так как при высокочастотном титровании учитываются активная и реактивная составляющие электропроводности, поэтому этот метод может быть использован для анализа неводных растворов, эмульсий, масел;

г) при токе высокой частоты снижается температурный коэффициент электрической проводимости и колебания температуры не влияют на результаты кондуктометрических измерений.

Тест 48.

На чем основан метод кондуктометрического титрования?

а) на изменении электропроводности раствора в процессе электролиза;

б) на изменении диэлектрической проницаемости раствора в процессе титрования;

в) на изменении электропроводности раствора в ходе титрования;

Тест 49.

От чего не зависит вид кривой низкочастотного кондуктометрического титрования?

а) от температуры;

б) от природы реагирующих веществ;

в) от природы растворителя;

г) от частоты переменного тока.

Тест 50.

Когда реактивная составляющая оказывает наибольшее влияние на ход кондуктометрического титрования?

а) при высокочастотном титровании водных растворов электролитов;

б) при низкочастотном титровании органических соединений;

в) при высокочастотном титровании органических соединений;

г) при низкочастотном титровании водных растворов электролитов.

Тест 51.

Какая функциональная зависимость лежит в основе метода вольтамперометрии?

а) $I = f(C)$;

б) $I = f(E)$;

в) $E = f(C)$;

г) $I = f(t)$.

Тест 52.

Какие электрохимические процессы протекают в вольтамперометрической ячейке?

а) происходит полное электропревращение определяемого вещества;

б) электрохимическая реакция на электродах не протекает;

в) электролизу подвергается небольшое количество определяемого вещества, находящегося вблизи поверхности рабочего электрода;

г) в процессе электролиза участвуют определяемое вещество и фоновый электролит.

Тест 53.

Как поляризуются электроды вольтамперометрической ячейки?

а) рабочий электрод и электрод сравнения практически не поляризуются;

б) происходит кинетическая и концентрационная поляризация рабочего электрода;

в) происходит концентрационная поляризация только рабочего электрода;

г) поляризуются оба электрода (рабочий и электрод сравнения).

Тест 54.

Какие электроды входят в состав полярографической ячейки?

а) два не поляризуемых электрода;

б) два идентичных поляризуемых электрода;

в) три электрода – не поляризуемый индикаторный, электрод сравнения и вспомогательный электрод;

г) два электрода – поляризуемый рабочий электрод и не поляризуемый электрод сравнения.

Тест 55.

Какой фактор не влияет на величину диффузионного тока в полярографических измерениях?

- а) концентрация раствора;
- б) форма и размер рабочего электрода;
- в) напряжение на электродах;
- г) коэффициент диффузии.

Тест 56.

Как устраняется влияние миграционного переноса ионов на величину тока в методах вольтамперометрии?

- а) за счет использования двух поляризованных электродов;
- б) перемешиванием раствора;
- в) плавным изменением потенциала;
- г) введением индифферентного электролита

Тест 57.

Какой параметр используется в качестве аналитического сигнала в методах прямой вольтамперометрии?

- а) потенциал полуволны;
- б) предельный диффузионный ток;
- в) потенциал выделения;
- г) остаточный ток.

Тест 58.

Какое уравнение описывает функциональную зависимость аналитического сигнала от концентрации определяемого вещества в методах полярографии?

- а) уравнением Ильковича;
- б) уравнение закона Фарадея;
- в) уравнением Нернста;
- г) уравнением Гейровского.

Тест 59.

Какая характеристика метода не соответствует вольтамперометрии?

- а) метод позволяет проводить качественный и количественный анализ;
- б) анализ проводится с использованием микро- и ультра микроэлектродов;
- в) метод имеет низкую чувствительность;
- г) объектом анализа могут быть окрашенные и мутные растворы;

Тест 60.

В каких координатах строятся кривые амперометрического титрования?

- а) $I_d = f(C)$;
- б) $I_d = f(E)$;
- в) $I_d = f(V_{\text{титр.}})$;
- г) $E = f(V_{\text{титр.}})$.

Ответы на тесты

Общая характеристика электрохимических методов анализа.

1–б; 2 –б; 3 – в; 4 – в; 5 – г; 6 – в; 7 – б; 8 – в; 9 – г; 10 – в; 11 –б; 12 – в;
13 – в; 14 – г; 15 – в.

Основные понятия электрохимии. Общие закономерности электрохимических процессов.

16 – в; 17 – а; 18–в; 19 – г; 20 – б; 21– г; 22 – г.

Потенциометрические методы анализа.

23 – б, в; 24 – б, г; 25– б; 26 – а; 27– б; 28– б; 29 – в; 30– а; 31– б; 32–б;

33– а; 34 – а, в; 35 – в; 36 – б, г; 37– б; 38 –г.

Кондуктометрические методы анализа.

39 – а; 40 – б; 41 – а, в; 42 – г; 43 – а; 44 – в; 45 – г; 46 – г; 47 – б, в; 48– в; 49 – г;
50–в.

Вольтамперометрические методы анализа.

51 – б; 52 – в; 53 – в; 54 – г; 55 – в; 56 – г; 57 – б; 58 – а; 59 – в; 60–в.

Список использованных источников

1. Аронбаев, Д. М. Индикаторный угольно-пастовый электрод для вольтамперометрического анализа. Заводская лаборатория [Текст] / Д. М. Аронбаев, С. Д. Аронбаев, Г. З. Нармаева, Д. Т. Исакова // Диагностика материалов, 2020. – Т. 86. № 2. – С. 5-14.
2. Бекмухаметова, Ф. С. Применение пиритовых электродов в потенциометрическом окислительно-восстановительном титровании. Определение марганца в присутствии железа [Текст] / Ф. С. Бекмухаметова, О. С. Сонгина, Н. Н. Сорокина // Журнал аналитической химии, 1978. – № 2. Т. XXXIII. – С. 210-227.
3. Бетехтин, А. Г. Курс минералогии [Текст]: учебное пособие. 2-е издание исп. и доп. / А. Г. Бетехтин. – М. : КДУ, 2010. – 736 с.
4. Букетов, Е. А. Индикаторные свойства халькозинового электрода в кислой водной среде / Е. А. Букетов, Ш. К. Насипкалиева., Г. В. Макаров // Тезисы докладов второго Всесоюзного совещания по химии и технологии халькогенов и халькогенидов, Караганда, 1982. – С. 227.
5. Давыденко, А. А. Потенциометрическое определение меди (II) с использованием ионоселективного электрода ЭЛИС-131CU [Текст] / А. А. Давыденко, В. Н. Фалалеева, Н. А. Борщ // Известия Юго-Западного Государственного университета «Техника и технологии», 2016. – Т. 21. № 4. – С. 198-205.
6. Козорин, Л. Г. О потенциалах селенида и теллурида одновалентной меди в сернокислых растворах [Текст] / Л. Г. Козорин, Г. В. Макаров, Е. А. Букетов // Тр. ХМИ АН КазССР, Алма-Ата, 1973. – С.43.
7. Козицина, А. Н., Электрохимические методы анализа [Текст]: учеб. пособие / А. Н. Козицина, А. В. Иванова, Ю. А. Глазырина, Е. Л. Герасимова, Т. С. Свалова, Н. Н. Малышева, А. В. Охохонин // Министерство образования и науки РФ, Урал. федер. ун-т. Екатеринбург. : Изд-во Урал. ун-та, 2017. – 128 с

8. Курдакова, С. В. Функционирование халькогенидов меди (I) в качестве индикаторных электродов в потенциометрическом титровании ионов меди с помощью трилона Б [Текст] / С. В. Курдакова, А. Г. Макаров, А. Н. Казаева, Г. В. Макаров // Проблемы геоэкологии Южного Урала: материалы второй Всерос. науч.-практ. конф., 4-5 окт. 2005 г., Оренбург. – Ч. 1. – С. 78-82.

9. Макаров, А. Г. Сенсоры рН на основе халькогенидов железа [Электронный ресурс] / А. Г. Макаров, Д. А. Раздобреев, М. О. Сагида // Вестник Оренбургского Государственного университета, 2014. – № 6. – С. 224-228.

10. Никольский, В. П. Ионоселективные электроды [Текст] / В. П. Никольский, Е. А. Матерова. – Л. : Химия, 1980. – С.97.

11. Перегончая, О. В. Аналитическая химия. Инструментальные методы анализа [Текст]: учебное пособие / О. В. Перегончая. – Воронеж: ФГБОУ ВПО ВГАУ, 2013. – 122 с.

12. Петрухин, О. М. Справочное руководство по применению ионоселективных электродов [Текст] / О. М. Петрухин. – М. : Мир, 1986. – 231 с.

13. Слащева, Л. А. Комплексные соединения одновалентной меди с тиомочевой [Текст] / Л. А. Слащева, М. И. Усанович, Т. Н. Сумарокова // Журнал общей химии, 1962. – № 32. – С.683.

14. Hulanicki A., Achy M. And Jrojanowicz Jalanta, V. 23, №1, с.47, 1976.