

**В. Е. Гусев В.А.Федоров
Г.Ф.Пругло А.А.Комиссаренков
Л. А. Тамм Л. В. Осипова**

ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ

**УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ
ПОСОБИЕ**

**Санкт-Петербург
2000**

Министерство образования и науки Российской Федерации

**Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования**

**САНКТ – ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ**

**В. Е. Гусев В.А.Федоров
Г.Ф.Пругло А.А.Комиссаренков
Л. А. Тамм Л. В. Осипова**

ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ

**УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ
ПОСОБИЕ**

**Санкт-Петербург
2000**

ББК 543.257.1 (075)
Р 17
УДК 543.257.1 (07. 07)

В. Е. Гусев В.А.Федоров Г.Ф.Пругло А.А.Комиссаренков Л. А. Тамм Л. В. Осипова. Потенциометрия: учебно-методическое пособие/; ГОУВПО СПбГТУРП.-СПб., 2000. -35 с.

Учебно-методическое пособие предназначено для студентов всех форм обучения химико-технологического факультета. В пособии изложены теоретические основы потенциометрии и практическое ее использование. Представлены лабораторные работы по курсу физико-химические методы анализа

Рецензенты: Кафедра промышл. Экологии СПбфармакологич.академии (канд. хим. наук, доцент Л. В. Тагиева;
Ст. научн.сотр. канд. хим. наук, Рождественская Н. В.(кафедра химии военного морского инженерного института)

Рекомендовано к изданию Редакционно-издательским советом в качестве учебно-методического пособия.

© В.Е.Гусев В.А.Федоров Г.Ф.Пругло
А.А.Комиссаренков Л. А. Тамм Л. В. Осипова.
© 2000 г
Санкт-Петербургский государственный
технологический университет растительных
полимеров, 2000

ВВЕДЕНИЕ

Физико-химические методы анализа, в число которых входит потенциометрия, основаны на измерении различных физических свойств простых веществ или химических соединений при проведении химических реакций. Эти методы называются инструментальными, так как для измерения свойств веществ используют различную аппаратуру, что позволяет повысить скорость и чувствительность определений, легко автоматизировать процесс выполнения анализа, исключить субъективные ошибки оператора и расширить область контроля.

Потенциометрия наряду с кондуктометрией, полярографией, кулонометрией и электрогравиметрией является электрохимическим методом анализа, в котором используются электрохимические свойства анализируемых веществ. Она объединяет методы определения различных физико-химических величин и концентраций веществ, основанные на измерении электродвижущих сил (э.д.с.) обратимых электрических цепей, когда рабочий электрод имеет потенциал, близкий к равновесному значению. Потенциал электрода, погруженный в исследуемый раствор, зависит от концентрации соответствующих ионов при постоянных условиях измерений, которые проводят с помощью приборов – потенциометров.

В настоящем пособии представлены теоретические основы потенциометрии и возможности ее практического использования в анализе на примере ряда лабораторных работ.

Пособие предназначено для студентов химико-технологического и инженерно-экологического факультетов всех форм обучения.

1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ПОТЕНЦИОМЕТРИИ

Для решения аналитических задач потенциометрические измерения можно проводить двумя методами. Первый метод, называемый прямой потенциометрией заключается в том, что в анализируемый раствор погружают подходящий индикаторный электрод и измеряют его потенциал относительно электрода сравнения, обычно хлорсеребряного. Затем по градуировочному графику, построенному в координатах $E_p - C$ (C – концентрация стандартных растворов определяемого иона), находят концентрацию определяемого иона в анализируемом растворе.

Второй метод заключается в измерении потенциала индикаторного электрода в процессе проведения химической реакции между определяемым ионом и подходящим титрантом. По полученным данным строят кривую титрования и находят объем раствора титранта, необходимый для достижения конечной точки титрования, по которому рассчитывают концентрацию определяемого иона. Этот метод называют косвенной потенциометрией или чаще потенциометрическим титрованием. По сравнению с индикаторным титрованием этот метод позволяет достичь большей точности, а также позволяет титровать вещества для которых отсутствуют цветные индикаторы или их применение невозможно. При потенциометрическом титровании используются реакции нейтрализации, осаждения, комплексообразования, окисления-восстановления.

Из уравнения Нернста следует, что равновесный потенциал E_p зависит от соотношения активностей (концентраций) окисленной и восстановленной форм окислительно-восстановительной пары, т.е. является функцией состава раствора:

$$E_p = E^0_{OX/RED} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{OX}}{a_{RED}} .$$

Эта зависимость и положена в основу потенциометрии.

Равновесным потенциалом называют потенциал, приобретаемый изолированным электродом при погружении его в анализируемый раствор. Поэто-

му измерение потенциала необходимо проводить в условиях, максимально приближенных к термодинамическим: при отсутствии тока во внешней цепи ячейки ($I = 0$) через время, достаточное для достижения равновесия. Только при таких условиях по измеренному потенциалу электрода можно судить о составе анализируемого раствора.

2. ПРЯМАЯ ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ

2.1. СПОСОБ ИЗМЕРЕНИЯ ПОТЕНЦИАЛА

Прибор для измерения потенциала, предложенный Поггендорфом (1841 г.), назван потенциометром. Схема потенциометра приведена на рис. 1. В верхнем контуре непрерывно протекает ток от батареи, вызывая падение напряжения между точками А и В и точками А и С. По закону Ома с учетом того, что сопротивление вдоль АВ меняется линейно, можно написать:

$$E_{AB} = IR_{AB} = r\Pi_{AB},$$

$$E_{AC} = IR_{AC} = r\Pi_{AC}.$$

После преобразования получим:

$$E_{AC} = E_{AB}(I_{AC}/I_{AB}).$$

Из этого уравнения следует, что при $E_{AC} = E_X$ или $E_{AC} = E_{СТ}$, ток в нижнем контуре не протекает.

Если в цепь введена стандартная ячейка $E_{СТ}$, то

$$E_{AC(СТ)} = E_{СТ} = E_{AB}(I_{AC(СТ)}/I_{AB}),$$

Если ключом Π введена измеряемая ячейка E_X , то

$$E_{AC(X)} = E_X = E_{AB}(I_{AC(X)}/I_{AB}).$$

Проведя несложные расчеты можно получить:

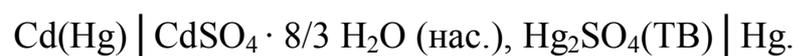
$$E_{(X)} = E_{СТ}(I_{AC(X)}/I_{AC(СТ)}),$$

где $I_{AC(X)}$ и $I_{AC(СТ)}$ – участки линейного сопротивления, соответствующие сбалансированной цепи (ток в нижнем контуре отсутствует), состоящей из $E_X = E_{СТ}$.

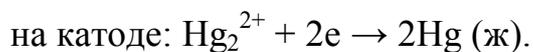
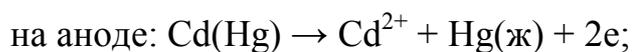
Следовательно, для определения E_X необходимо знать потенциал стандартного электрода $E_{СТ}$ и измерить $I_{AC(X)}$ и $I_{AC(СТ)}$.

Для удобства измерения шкалу калибруют непосредственно в вольтах.

В качестве стандартного элемента с известной ЭДС используют элемент Вестона (рис. 2), который схематически можно представить так:



Здесь анод – амальгама кадмия, катод металлическая ртуть. При замыкании цепи протекают полуреакции



При 25 °С ЭДС элемента Вестона равна 1,0183 В.

Для калибрования шкалы в цепь с помощью ключа *П* (рис.1) вводят элемент Вестона $E_{\text{СТ}}$ и устанавливают скользящий контакт *С* на отметку 1,0183 В. Периодически замыкая на короткое время ключ *К*, регулируют величину сопротивления *R* так, чтобы гальванометр показывал отсутствие тока в нижнем контуре цепи. Теперь можно перейти к измерению потенциала ячейки $E_{\text{Х}}$. Для этого, не нарушая балансировки цепи, ключ *П* переводят в положение, включающее ячейку $E_{\text{Х}}$ в цепь. Периодически замыкая на короткое время ключ *К*, перемещают скользящий контакт *С* до тех пор, пока гальванометр не будет показывать отсутствие тока в нижнем контуре цепи. Поскольку шкала $AC_{\text{Х}}$ градуирована в вольтах, остается только записать показания.

Точность измерения потенциала с помощью потенциометра в основном зависит от чувствительности гальванометра: чем меньший ток способен обнаружить гальванометр, тем выше точность. При измерении потенциалов ячеек с высоким сопротивлением гальванометр заменяют электронным усилителем. Усиленный ток, протекающий в несбалансированной цепи, затем определяют по шкале миллиамперметра. Такие современные потенциометры, снабженные электронным усилителем тока, называются рН – метрами (или иономерами) и позволяющие быстро и точно измерять потенциал, имеются во всех лабораториях. Шкалы этих приборов калиброваны в милливольтмах (мВ) и в единицах рН.

К прибору прилагается набор стандартных индикаторных электродов, потенциал которых зависит от активности (концентрации) определяемых ионов (платиновые, стеклянные) и электродов сравнения, имеющих постоян-

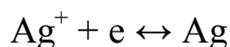
ный потенциал и относительно которых измеряется потенциал индикаторных электродов (каломельные и хлорсеребряные).

2.2. ИНДИКАТОРНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ

2.2.1. Принцип действия металлических электродов

Индикаторными электродами для потенциометрических измерений могут быть *металлические* и *мембранные* (ионоселективные) электроды. Для металлических электродов характерна электронная проводимость, для мембранных – ионная.

Различают *активные* и *инертные* металлические электроды. Активные металлические электроды изготавливают из металлов Ag, Cu, Cd, Pb, образующих восстановленную форму обратимой окислительно-восстановительной полуреакции. Любой из таких электродов в растворе, содержащем собственные ионы, приобретает потенциал, обратимо изменяющийся при изменении активности этих ионов. Например, зависимость потенциала серебряного электрода от активности ионов Ag^+ в соответствии с уравнением обратной полуреакции



Выражается уравнением Нернста

$$E = E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0.059 \lg a_{\text{Ag}^+}.$$

Это значит, что по измеренному потенциалу серебряного электрода можно судить об активности ионов Ag^+ в растворе. Электроды, подобные серебряному, потенциал которых обратимо зависит от активности собственных ионов в растворе, называются *электродами первого рода*.

Активные металлические электроды можно применять для определения не только собственных ионов, но и для определения анионов, образующих с этими ионами малорастворимые или комплексные соединения.

Например, если серебряный электрод погрузить в раствор, содержащий Cl^- - ионы, то в соответствии с уравнением



Потенциал серебряного электрода будет зависеть от активности Cl^- - ионов:

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

Электроды, потенциалы которых обратимо зависят от активности ионов, образующих малорастворимые соединения, называют *электродами II рода*. Такие электроды служат, в основном, электродами сравнения.

Инертные металлические электроды изготавливают из платины или золота. Их потенциалы обратимо зависят от соотношения активностей окисленной и восстановленной форм полуреакции. Например, потенциал платинового электрода, погруженного в раствор, содержащий ионы Fe(III) и Fe(II) , в соответствии с уравнением Нернста

$$E = E^0(\text{Fe(III)/Fe(II)}) + 0,059 \lg a_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}$$

зависит от соотношения активностей Fe(III) и Fe(II) . Измеряя потенциал электрода, можно проследить за изменением соотношения $a_{\text{Fe(III)}/a_{\text{Fe(II)}}$ при протекании какой-либо химической реакции с участием Fe(III) или Fe(II) . Поэтому такой электрод можно использовать для потенциометрического титрования Fe(III) или Fe(II) .

2.2.2. Принцип действия ионоселективных электродов

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

Поместим полупроницаемую мембрану между двумя растворами с разными концентрациями иона A^+ . Один из этих растворов – анализируемый

раствор (или внешний) имеет концентрацию c_1 , другой – стандартный (или внутренний) – c_2 . На внешней и внутренней поверхностях мембраны будет происходить обмен ионами, т.е. ионы из раствора будут проникать в фазу мембраны. Из-за того, что активности ионов в растворе и в фазе мембраны различны, на обеих поверхностях мембраны возникнут граничные потенциалы E_1 и E_2 (рис. 3).

Рис. 3. Мембранный электрод: электроды сравнения
(1 – внешний ; 2 – внутренний)

Если во внешний и внутренний растворы поместить электроды сравнения, то можно измерить разность потенциалов ΔE , равную мембранному потенциалу E_M :

$$E_M = E_1 - E_2 = 0,059 \lg(a_1/a_2).$$

Поскольку активность ионов $A^{+ \text{во}}$ внутреннем растворе постоянна, то

$$E_M \approx \text{const} + 0,059 \lg a_1.$$

Таким образом, потенциал мембранного электрода зависит от активности ионов A^+ в анализируемом растворе.

Если анализируемый раствор наряду с определяемыми ионами A^+ содержит и другие ионы, то необходимо учесть их влияние на потенциал мембранного электрода. В этом случае возможна реакция обмена



В результате которой посторонние ионы B^+ проникают в фазу мембраны. Глубина протекания этой реакции описывается константой равновесия, называемой *константой обмена* K_{A-B} , которая зависит от природы мембраны и ионов B^+ :

$$K_{A-B} = a_{A^+} \cdot a_{B^+(M)} / a_{A^+(M)} \cdot a_{B^+}.$$

Проникнув в мембрану, ионы перемещаются в ней, и из-за различия подвижностей ионов в фазе мембраны U_A и U_B возникает диффузионный потенциал, вносящий вклад в измеряемый потенциал мембранного электрода. Потенциал электрода с мембраной, реагирующий на присутствие в растворе ионов A^+ и B^+ , описывается уравнением:

$$E_M = \text{const} + 0,059 \lg(a_A + K_{A-B} \cdot a_B \cdot U_B/U_A),$$

где a_A – активность определяемых ионов A^+ ; a_B – активность посторонних ионов B^+ ; U_A и U_B – подвижность ионов A^+ и B^+ в фазе мембраны; K_{A-B} – константа обмена.

Величину $k_{A,B} = K_{A-B} \cdot U_B/U_A$ называют *потенциометрическим коэффициентом селективности*, который отражает относительное влияние ионов B^+ на потенциал электрода, селективного к ионам A^+ , и характеризует способность электрода различать присутствующие в растворе ионы A^+ и B^+ .

Тогда $E_M = \text{const} + 0,059 \lg(a_A + k_{A,B} \cdot a_B)$, что справедливо для однозарядных ионов A^+ и B^+ .

Для ионов A, B, C, \dots с зарядами z_a, z_b, z_c, \dots зависимость потенциала мембранного электрода выражается уравнением, предложенным Б.П. Никольским, которое обычно называют модифицированным уравнением Нернста:

$$E_M = \text{const} + 0,059/z_a \cdot \lg[a_A + k_{A,B}(a_B)^{z_a/z_b} + k_{A,C}(a_C)^{z_a/z_c} + \dots].$$

Основные характеристики ионоселективного электрода – интервал выполнения электродной функции, селективность и время отклика.

Интервал выполнения электродной функции относительно определяемого иона А характеризуется протяженностью линейного участка зависимости потенциала электрода от логарифма активности (концентрации) иона А. Если эта зависимость имеет угловой коэффициент (при 25 °С), близкий к $59,16/z_a[\text{мВ/ра}_A]$, то электрод выполняет нернстовскую функцию в данном интервале активностей. Протяженность линейного участка и близость углового коэффициента к теоретическому зависит от природы мембраны. При низких концентрациях (для очень хороших электродов при концентрациях порядка 10^{-7} М) наблюдается отклонение от линейной зависимости, т.е. электрод утрачивает электродную функцию. Точка перегиба на графике (рис.4) характеризует предел обнаружения с помощью данного электрода.

Рис. 4. Интервал выполнения электродной функции и предел обнаружения ионоселективного электрода

Рис. 5. Определение коэффициента селективности

Селективность электрода относительно определяемого иона А в присутствии постороннего иона В характеризуется потенциометрическим коэффициентом селективности $k_{A,B}$. Если $k_{A,B} < 1$, то электрод селективен относительно иона А, если $k_{A,B} > 1$, то относительно иона В.

Для определения коэффициента селективности ионоселективного электрода измеряют потенциал этого электрода в растворах с постоянным содержанием постороннего иона В и переменным содержанием иона А. На рис. 5 приведена зависимость потенциала электрода от активности определяемого иона А. По мере уменьшения активности А наблюдается отклонение от линейной зависимости, и в какой-то момент потенциал электрода перестает зависеть от активности ионов А. Это означает, что электрод перестал выполнять электродную функцию относительно ионов А и не отличает их от ионов В. Поскольку активность ионов В в растворе постоянна, потенциал электрода с этого момента не изменяется.

В точке пересечения линейных участков $E_A = E_B$ и при $z_a = z_b$

$$a_A/a_B = k_{A,B}.$$

При этом, чем $k_{A,B}$ меньше, тем выше селективность электрода относительно иона А. Из рис.5 видим, что для рассматриваемого электрода

$$k_{A,B} = 10^{-3,5}/10^{-1} = 10^{-2,5}.$$

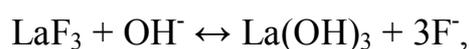
Время отклика ионоселективного электрода характеризует время достижения постоянного потенциала электрода. Чем меньше время отклика, тем лучше электрод. Время отклика может колебаться от нескольких секунд до нескольких минут. Это зависит от природы мембраны, а также от методики измерения потенциала, т.е. от того, переносят электрод из более разбавленного раствора в более концентрированный или наоборот. Для большинства электродов потенциал электрода в течение 1 минуты достигает $> 90\%$ от конечной величины.

В зависимости от материала, используемого для изготовления, различают твердые, стеклянные и жидкие мембраны.

Твердые мембраны – это маленький диск или таблетка из монокристаллического (например, LaF_3) или порошкообразного (например, A_2S или смесь Ag_2S и AgBr) материала с ионной проводимостью.

Электроды с мембранами на основе таких материалов обладают низким пределом обнаружения (он определяется крайне низкой растворимостью материала мембраны) и высокой селективностью. Лучшие представители этого класса электродов – фторид-селективный с мембраной из моно кристалла LaF_3 и электрод с мембраной из A_2S .

Фторид-селективный электрод (рис.6) выполняет нернстовскую функцию в интервале pF от 0 до 6. Определению фторида не мешают даже 1000 - кратные количества посторонних ионов. Сильно мешают только OH^- - ионы предположительно из-за реакции



Поэтому электрод нельзя применять в щелочной среде. В сильноокислых растворах электродная функция нарушается из-за реакции образования мало-диссоциированной HF .

Рис. 6. Фторид-селективный электрод: 1 – пластина из LaF_3 ; 2 – внутренний стандартный раствор $\text{NaF} + \text{NaCl}$; 3 – внутренний электрод сравнения; 4 – изоляция; 5 – токоотвод.

Фторид-серебряный электрод уже много лет выпускается промышленностью, и его успешно применяют для определения фтора в разнообразных объектах (почвы, зола растений, минералы, воды, воздух, пищевые продукты, биологические жидкости, зубные пасты). На основе этого электрода создан автоматический датчик для контроля процесса фторирования питьевой воды.

Удобным материалом для изготовления твердых мембран является Ag_2S , поскольку он характеризуется малой растворимостью ($\text{ПР} \sim 10^{-51}$), довольно низким электрическим сопротивлением и высокой устойчивостью к действию окислителей и восстановителей. Нернстовская функция электрода в растворах нитрата серебра выполняется в интервале $p\text{Ag}$ от 0 до 7. Этот электрод пригоден для определения и сульфид-ионов, его потенциал определяется уравнением

$$E = \text{const} - 0,059/2 \cdot \lg a_{\text{S}^{2-}} .$$

В сильнощелочной среде эта зависимость имеет наклон 29,6 мВ/ $p\text{S}$ в интервале $p\text{S}$ от 2 до 6.

Благодаря низкому электрическому сопротивлению Ag_2S часто используют в качестве инертной матрицы для создания электродов на основе смесей, например, AgBr и Ag_2S для определения бромид-ионов или CuS и Ag_2S для определения ионов меди (II). Иногда такие электроды делают без внутреннего раствора (рис.7), что удобно на практике. Такие электроды называются *твердотельными*.

Стеклянные мембраны изготавливаются из специальных стекол, подбирая их состав так, чтобы мембрана проявляла повышенную селективность к определяемому иону. Первым электродом со стеклянной мембраной был электрод, селективный относительно H^+ -ионов, который вытеснил все другие электроды, применявшиеся для измерения рН. Позднее были созданы стеклянные электроды для определения других ионов (K^+ , Na^+ , Ag^+). Современный стеклянный электрод для измерения рН изображен на рис.8. Главная его часть – тонкая стеклянная мембрана в виде шарика, припаянная к стеклянной трубке. Для изготовления мембраны чаще других используют стекло, содер-

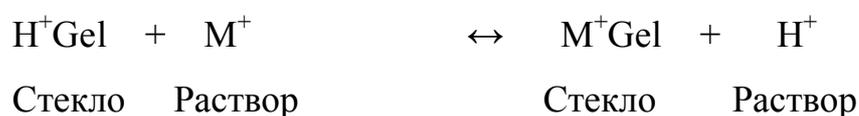
жащее 22 % Na_2O , 6 % CaO , 72 % SiO_2 . Внутри шарика наливают 0,1 М раствор хлороводородной кислоты, насыщенный хлоридом серебра, и вставляют серебряную проволочку, которая служит внутренним электродом сравнения.

Структуру стекла составляет сетка из атомов кислорода, связанных друг с другом через атомы кремния. Каждый атом кремния связан с четырьмя атомами кислорода, а каждый атом кислорода участвует в двух группах SiO_2 , поэтому образуется трехмерная сетка. Пустоты в ней заняты катионами, удерживающимися за счет электростатических взаимодействий с кислородом. Чем выше заряд катиона, тем прочнее он удерживается, поэтому в реакции обмена с протонами, протекающей при гидратации стекла, способны участвовать практически только однозарядные катионы.

Если стеклянный электрод длительное время выдержать в воде, то на обеих на поверхностях мембраны образуется тонкий слой ($\sim 10^{-4}$ мм) гидратированного геля. Все пустоты занимают ионы H^+ , вытеснившими находившиеся там ионы натрия. Потенциал хорошо вымоченного стеклянного электрода описывается уравнением

$$E = 0,059 \lg a_{\text{H}^+} .$$

Это означает, что электрод обладает водородной функцией и его можно использовать для измерения рН. Однако нужно помнить, что в сильноокислой, и в сильнощелочной среде электрод дает неверные результаты, так как наблюдается большая погрешность (ΔpH) измерений (рис.9). До сих пор нет однозначных объяснений завышенным результатам измерения рН в сильно-кислых средах. В сильнощелочных средах заниженные результаты объясняются влиянием ионов щелочных металлов вследствие реакции обмена на поверхности гидратированного геля:



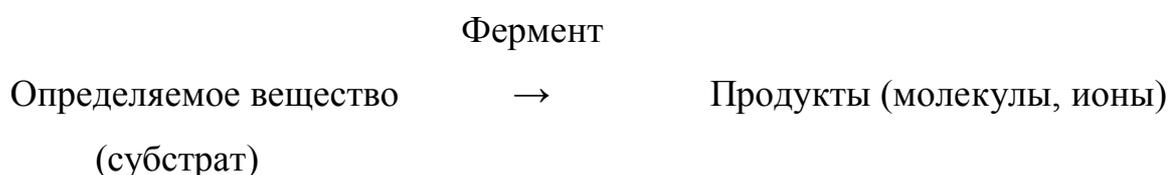
Константа равновесия этой реакции $K_{\text{H-M}}$ зависит от состава стекла, поэтому мембраны из различных стекол будут характеризоваться различными коэффициентами селективности $K_{\text{H,b}} = K_{\text{H-M}} \cdot U_{\text{M}}/U_{\text{H}}$.

Ошибка измерения рН щелочных растворов также будет зависеть от сорта стекла (рис. 9).

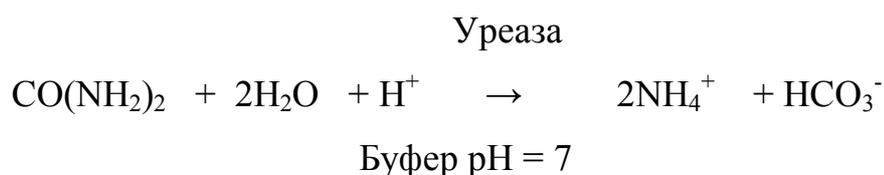
Жидкие мембраны готовят, растворяя органическое ионное соединение (например, калиевую соль эфира фосфорной кислоты) или нейтральное (например, валиномицин) соединение в органическом растворителе. Этот раствор наносят на пористый полимерный носитель. По конструкции электрод с жидкой мембраной (рис. 10) похож на стеклянный. Важнейшими представителями электродов с жидкой мембраной являются Са-селективный электрод на основе кальциевой соли эфира фосфорной кислоты $[(RO)_2POO]_2Ca$ (R содержит от 8 до 16 атомов С) и К-селективный электрод на основе валиномицина.

Сравнительно недавно созданы *ферментные электроды*. В соответствии с рекомендациями ИЮПАК ферментный электрод – ионоселективный электрод, покрытый слоем фермента, вызывающего реакцию органического или неорганического вещества (субстрата) с образованием частиц (ионов, молекул), обуславливающих отклик электрода.

В основе работы ферментного электрода лежит ферментативная реакция:



В результате образуется частица, за изменением концентрации которой можно проследить с помощью ионоселективного электрода. Каждый фермент катализирует только один тип реакции, поэтому ферментные электроды обладают высокой селективностью. В качестве примера рассмотрим электрод на основе фермента уреазы для определения мочевины $CO(NH_2)_2$ (рис. 11). В слое геля, содержащем уреазу, протекает реакция:



Концентрацию образующихся NH_4^+ -ионов измеряют с помощью NH_4^+ -селективного стеклянного электрода. При постоянной активности фермента

потенциал этого электрода является функцией логарифма концентрации $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

Рис. 10. Ионоселективный электрод
с жидкой мембраной

- 1 – мембрана;
- 2 – внутренний стандартный раствор;
- 3 – ионит;
- 4 – внутренний электрод сравнения.

Рис. 11. Ферментный электрод
для определения мочевины

- 1 – гель содержащий уреазу;
- 2 – стеклянная мембрана,
селективная к NH_4^+ - ионам;
- 3 – внутренний электрод сравнения;
- 4 – внутренний стандартный
раствор NH_4^+ ;
- 5 – субстрат.

3. МЕТОД ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

3.1. Принцип метода потенциометрического титрования

В методе потенциометрического титрования для нахождения конечной точки титрования используют зависимость равновесного потенциала индикаторного электрода от состава раствора. Измеряя потенциал электрода после добавления каждой порции раствора титранта, можно проследить за протеканием химической реакции в процессе титрования и по полученной кривой титрования найти конечную точку.

Если титрование проводят в ручную, результаты записывают, как показано в первых двух столбцах табл. 1.

Таблица 1

Результаты потенциометрического титрования ионов Co(II) раствором $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

V, cm^3 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$\Delta V, \text{cm}^3$ (капли)	E, mV	$\Delta E/\Delta V$	$\Delta E^2/\Delta V^2$
3,50		- 14		
			6	
3,58	0,08 (2)	8		
			3	
3,66	0,08 (2)	- 5		
			2	
3,74	0,08 (2)	- 3		
3,98	0,27 (8)	4		
			10	6
4,06	0,08 (2)	14		
			159*	+ 149
4,14	0,08 (2)	173		
			31	- 128
4,22	0,08 (2)	204		
			19	12
4,30	0,08 (2)			
			6	
4,38	0,08 (2)	229		
4,60	0,22	250		

- Скачок.

Для нахождения конечной точки титрования можно воспользоваться численной интерполяцией (табл.1), а можно прибегнуть к графическим методам.

На рис. 12 кривая титрования представлена в интегральной форме (а), в форме первой (б) и второй (в) производной.

Из рисунка видно, что наиболее точно конечную точку титрования можно определить, используя метод первой или второй производной. Если в лаборатории имеется автоматический титратор, дозирующий подачу титранта в сосуд для титрования и прибор для измерения потенциала индикаторного электрода (обычно потенциометр прямого отсчета или рН-метр со шкалой, прокалиброванной в единицах рН и милливольтгах), то с помощью самописца можно получить графическое изображение кривой титрования в интегральной форме (рис. 12, а).

Рис. 12 Графический способ нахождения конечной точки титрования: а – интегральная кривая; б – первая производная; в – вторая производная.

В потенциометрическом титровании применимы кислотно-основные, окислительно-восстановительные реакции, а также реакции комплексообразования и осаждения, протекающие стехиометрически, быстро и количественно.

3.2. Индикаторные электроды в различных методах потенциометрического титрования

3.2.1. Кислотно-основное титрование

Для проведения кислотно-основного потенциометрического титрования необходим индикаторный электрод, потенциал которого обратимо реагирует на изменение концентрации ионов водорода. Известно несколько таких элек-

родов: водородный, сурьмяный, хингидронный, стеклянный. Хотя в практической работе применяют лишь стеклянный электрод.

Кратко остановимся на характеристиках и других электродах.

Водородный электрод изготавливают из покрытой платиновой чернью платиновой пластинки, погруженной в насыщенный газообразным водородом раствор хлороводородной кислоты. В основе работы электрода лежит полуреакция:



Его потенциал зависит от активности ионов водорода согласно уравнению Нернста

$$E = E^0(2\text{H}^+/\text{H}_2) + 0,059/2 \cdot \lg a_{\text{H}^+}^2.$$

Поскольку $E^0(2\text{H}^+/\text{H}_2)$ принят равным нулю, а $-\lg a_{\text{H}^+} = \text{pH}$, то

$$E = -0,059 \text{ pH (при } 20 \text{ }^\circ\text{C)}$$

в интервале pH от 0 до 14.

В практической работе водородный электрод не удобен из-за относительной сложности конструкции, необходимости иметь чистый газообразный водород и сравнительно быстрой отравляемости платины.

Сурьмяный электрод является металл-оксидным электродом, пригодным для измерения pH в интервале от 3 до 10. В соответствии с уравнением полуреакции



потенциал электрода в указанном интервале pH описывается уравнением:

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

где k – экспериментально определяемая для каждого конкретного электрода константа. Ее находят, калибруя электрод по буферным смесям с известными величинами pH. Определение pH с помощью сурьмяного электрода можно проводить только в отсутствие окислителей, в том числе и растворенного кислорода, а также сероводорода и ионов тяжелых металлов. Поэтому сурьмяный электрод применяется очень редко.

Хингидронный электрод представляет собой платиновую пластинку, погруженную в раствор, насыщенный хингидроном – эквимольной смесью хинона и гидрохинона (вернее, продукт присоединения хинона и гидрохинона в соотношении 1 : 1. Потенциал платинового электрода в таком растворе в соответствии с уравнением полуреакции

хинон (Q)

гидрохинон (HQ)

зависит от pH раствора, поэтому

$$E = E^0 + 0,059/2 \cdot \lg(a_{H^+}^2 + a_Q)/a_{HQ}.$$

Так как имеем эквимольную смесь хинона и гидрохинона, то

$$E = E^0 + 0,059 \lg a_{H^+} \text{ или } E = 0,7044 - 0,059 \text{ pH}.$$

Электрод нельзя применять в растворах с $\text{pH} > 9$ (гидрохинон окисляется кислородом), а также в присутствии окислителей и восстановителей, реагирующих с гидрохиноном и нарушающих равенство их концентраций.

Стеклянный электрод вытеснил все другие индикаторные электроды, пригодные для проведения кислотно-основного титрования. При аккуратной работе стеклянный электрод служит долго и надежно. Потенциал хорошо вымоченного электрода устанавливается быстро и хорошо воспроизводится. С помощью стеклянного электрода титрование можно проводить в присутствии газов, окислителей и восстановителей как в водной, так и в смешанных и неводных средах.

Перед проведением измерений с помощью стеклянного электрода шкалу pH-метра необходимо калибровать по буферным смесям с известным pH. Составы рекомендуемых для этого буферных смесей указаны в табл. 2.

Необходимость калибровки вызвана наличием у стеклянного электрода так называемого *потенциала асимметрии*. Доказательством существования

потенциала асимметрии служит тот факт, что потенциал стеклянного электрода не становится равным нулю (как должно было быть) при погружении электрода в раствор, идентичный налитому внутрь шарика. Причиной возникновения потенциала асимметрии может быть различие состава и структуры внешней и внутренней поверхностей мембраны, возникающие за счет улетучивания некоторых компонентов стекла с внешней стороны в процессе изготовления шарика для стеклянного электрода.

Таблица 2

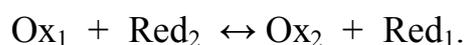
Буферные смеси, рекомендуемые для калибровки стеклянного электрода

Состав буферной смеси	pH (25 °C)
KHC ₄ H ₄ O ₆ (нас.)	
Бифталат калия (0,05 M)	4,01
KH ₂ PO ₄ (0,025 M), N ₃ PO ₄ (0,025 M)	6,86
KH ₂ PO ₄ (0,0087 M), Na ₃ PO ₄ (0,034 M)	7,42
Na ₂ B ₄ O ₇ (0,01 M)	9,18
NaHCO ₃ (0,025 M), Na ₂ CO ₃ (0,025 M)	10,01

В процессе эксплуатации электрода потенциал асимметрии может изменяться, так как электрод дегидратируется, находясь в воздухе, загрязняется компонентами раствора и подвергается механическому воздействию. Потенциал асимметрии может достигать величины, соответствующей порядку единицы pH. Регулярная калибровка по буферным смесям позволяет устранить влияние потенциала асимметрии на результаты измерений.

3.2.2. Окислительно-восстановительное титрование.

В основе этого вида титрования лежит окислительно-восстановительная реакция



В процессе титрования обычно образуются растворимые продукты, поэтому в качестве индикаторного электрода можно использовать инертный металлический электрод – платиновый. Его потенциал определяется соотно-

шением $a(\text{Ox}_1)/a(\text{Red}_1)$ до точки эквивалентности и соотношением $a(\text{Ox}_2)/a(\text{Red}_2)$ после точки эквивалентности и зависит от разности формальных потенциалов полуреакций.

3.2.3. Осадительное титрование

Индикаторным электродом при титровании галогенид-ионов является электродом II рода. После точки эквивалентности появляется избыток ионов серебра, и потенциал серебряного электрода будет определяться окислительно-восстановительной полуреакцией $\text{Ag}^+ + e \leftrightarrow \text{Ag}$ и

$$E = E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,059 \lg a_{\text{Ag}^+}.$$

Серебряный электрод теперь является электродом I рода. Величина скачка на кривой титрования зависит от растворимости образующегося осадка.

3.3. Описание установки для потенциометрического титрования

Установка для потенциометрических определений (рис.) состоит из гальванического элемента, электроды которого находятся в анализируемом растворе. Электродвижущая сила гальванического элемента измеряется с помощью Мультитеста. Для перемешивания анализируемых растворов используется магнитная мешалка.

В электролитической ячейке (реакционный стакан) помещен совмещенный индикаторный электрод и электрод сравнения. Проводник от электрода присоединен к Мультитесту. Стакан помещен на магнитную мешалку, которая вращает магнитный стержень, помещенный в ячейку.

3.4. Порядок выполнения потенциометрического титрования

Шнур питания Мультитеста включают в сеть переменного тока на 220 вольт и на задней панели прибора включают переключатель. Прибор, для получения устойчивых результатов, должен прогреться 10 – 15 минут.

Анализируемый раствор в количестве, определяемом вариантом задачи, дозируют в мерную колбу на 100 (или 50) см³, доводят дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают.

Для смены растворов в электролитической ячейке (стакан для титрования) отодвигают магнитную мешалку.

Электрод промывают дистиллированной водой из промывалки. Промывают стакан и магнитный стержень.

Пипеткой на 20 см³, соизмеренной с мерной колбой и предварительно промытой 2 – 3 раза небольшим количеством анализируемого раствора, вносят в стакан аликвотную часть анализируемого раствора, стакан вновь помещают под электродную систему и подставляют под него магнитную мешалку. В электролитическую ячейку наливают 30 – 40 см³ дистиллированной воды, чтобы шарик стеклянного электрода был полностью погружен в раствор.

Бюретку заполняют титрующим реагентом. Капиллярный носик бюретки опускают в стакан так, чтобы он не задевал вращающийся магнитный стержень.

Шнур магнитной мешалки включают в сеть и поворачивают тумблер () электрического мотора с надписью “STIRRING” в верхнее положение. Число оборотов магнитного стержня регулируют ручкой “RTVOLUTION” таким образом, чтобы жидкость не образовывала бурлящей воронки. Порциями по 0,2 – 0,1 см³ (показания записываются с точностью 0,01 см³) добавляют реагент в реакционный стакан, всякий раз записывая показания рН-метра. Экспериментальные данные рН (или Е) и объем рабочего раствора заносят в таблицу (использование черновиков не допускается).

В потенциометрическом титровании строят симметричные кривые титрования, т.е. объем титранта до точки эквивалентности должен быть примерно равен половине всего объема, затраченного на титрование.

По результатам первого титрования определяют примерный объем раствора титранта в точке эквивалентности – $V_{Т.Э}$. При последующих титрованиях, вблизи точки эквивалентности (примерно $0,2 - 0,15 \text{ см}^3$ до и после точки) добавляемый объем титранта снижают до $0,02 \text{ см}^3$. Для построения дифференциальной кривой использовать данные наиболее тщательного титрования. Интегральные кривые строить для каждого титрования. Титрование проводить не менее трех раз.

Для расчета количества определяемого вещества используют формулу

$$m(X) = V_{\text{CP}}(A) \cdot C(A) \cdot M_{\text{ЭКВ}}(X) \cdot (V_{\text{К}} / V_{\text{ПР}}),$$

где $m(X)$ – количество определяемого вещества, мг;

$V_{\text{CP}}(A)$ – среднее значение объема рабочего раствора в точке эквивалентности, см^3 ;

$C(A)$ – молярная концентрация эквивалента титранта, $\text{ммоль}_{\text{ЭКВ}}/\text{см}^3$;

$M_{\text{ЭКВ}}(X)$ – молярная масса эквивалента определяемого вещества, $\text{мг}/\text{ммоль}_{\text{ЭКВ}}$;

$V_{\text{К}}/V_{\text{ПР}}$ – фактор аликвотности.

Таблица для записи данных титрования:

№ п/п	Объем Титранта (V) см^3	pH (E)	ΔV , см^3	ΔpH (ΔE)	$\Delta \text{pH}/\Delta V$ ($\Delta E/\Delta V$)

3.5. Требования к оформлению отчета

1. Отчет оформляется в тетради для лабораторных работ.
2. Отчет должен содержать:
 - а) цель работы;
 - б) сущность работы;
 - в) используемые реакции;

- г) принципиальную схему установки;
- д) таблицы экспериментальных данных.

3. Не допускается использование черновиков.

4. Все графики строятся на миллиметровой бумаге. Обозначения экспериментальных данных в параллельных определениях должны быть различными.

5. Правильность результатов подтверждается подписью преподавателя в день выполнения работы.

4. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ВЫПОЛНЕНИИ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

1. Перед включением рН-метра внешним осмотром убедиться в исправности электрической части прибора.

2. Проверить наличие заземления.

3. Не пользоваться посудой с трещинами и сколами.

4. При отборе проб концентрированных кислот или щелочей пользоваться либо мерными цилиндрами, либо пипеткой с грушей.

5. По окончании работы навести порядок на рабочем месте и заполнить ячейку дистиллированной водой.

5. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

5.1. Лабораторная работа № 1

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ КИСЛОТ

Цель работы. Определение количества (мг) кислот методом потенциометрического титрования с использованием рН-метра Мультитест в режиме измерения рН.

Сущность работы. В основе работы лежит проведение реакции нейтрализации



Сопровождающееся изменением величины рН, которое фиксируется с помощью гальванического элемента, составленного из стеклянного индикаторного электрода и спаренного с ним хлорсеребряного электрода сравнения.

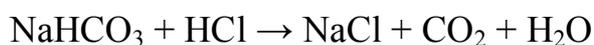
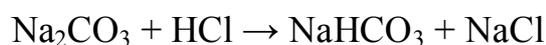
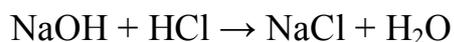
Ход работы. Работу выполняют на установке для потенциометрического титрования. По результатам титрования строят интегральные (рН – V) и дифференциальные ($\Delta\text{pH}/\Delta V - V$) кривые титрования. Определяют среднее значение эквивалентного объема и рассчитывают количество определяемой кислоты.

5.2. Лабораторная работа № 2

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ СОДЫ И ЩЕЛОЧИ ПРИ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ

Цель работы. Определение количества (мг) соды (Na_2CO_3) и щелочи (NaOH) методом потенциометрического титрования с использованием рН-метра в режиме измерения рН при их совместном присутствии.

Сущность работы. В растворе присутствуют сильное основание и соль сильного основания и слабой двухосновной кислоты ($K_1 = 4,6 \cdot 10^{-7}$; $K_2 = 4,8 \cdot 10^{-11}$), которая сильно гидролизует. Однако гидролиз соли подавляется в присутствии сильного основания. Вследствие этого сначала будет нейтрализоваться сильное основание, а затем соль по реакциям:



На кривой титрования будут наблюдаться два скачка титрования, так как K_1 угольной кислоты различаются на четыре порядка. Зная константы, можно легко рассчитать величины рН, вблизи которых будут наблюдаться скачки титрования по известным формулам.

В данном случае для первой точки эквивалентности

$$\text{pH} = (\text{p}K_1 + \text{p}K_2)/2 = (6,38 + 10,32)/2 = 8,35$$

и для второй точки эквивалентности

$$\text{pH} = 1/2 \text{p}K_1 - 1/2 \lg C_k = 1/2 \cdot 6,32 - 1/2 \lg 0,1 = 3,18 + 0,5 = 3,68.$$

(за счет разбавления во второй точке эквивалентности будет наблюдаться скачок при $\text{pH} \sim 4,5$).

Объем раствора титранта, затраченный на титрование до первой точки эквивалентности, будет состоять из объема раствора титранта

, затраченного на титрование всего количества щелочи, и объема титранта, затраченного на титрование половины соды (Na_2CO_3 до NaHCO_3). Разность объемов между второй и первой точками эквивалентности соответствует объему титранта, пошедшего на титрование второй половины соды (NaHCO_3 до CO_2 и H_2O). Расчет количества соды и щелочи будет производиться по формулам

$$m(\text{NaOH}) = [V_2 - 2(V_2 - V_1)] \cdot C(\text{HCl}) \cdot M(\text{NaOH}) \cdot (V_K / V_{\text{ИПР}}) \text{ и}$$

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 2(V_2 - V_1) \cdot C(\text{HCl}) \cdot M_3(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot (V_K / V_{\text{ИПР}}), \text{ мг.}$$

Ход работы. Работу выполняют на установке для потенциометрического титрования. По результатам титрования строят интегральные ($\text{pH} - V$) и дифференциальные ($\Delta \text{pH} / \Delta V - V$) кривые титрования. Определяют средние значения эквивалентных объемов для первой и второй точек эквивалентности и рассчитывают количество соды и щелочи.

5.3. Лабораторная работа № 3

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИДРОКИНОНА

Цель работы. Определение количества (мг) гидрохинона методом потенциометрического титрования с использованием рН-метра в режиме измерения ЭДС (E).

Сущность работы. В основе работы лежит реакция окисления-восстановления



которая сопровождается изменением потенциала системы, который контролируется гальваническим элементом, составленным из платинового индикаторного электрода и вспомогательного хлорсеребряного.

Ход работы. В ячейку для титрования, кроме аликвотной доли исследуемого раствора и дистиллированной воды, добавляют $\sim 10 \text{ см}^3$ 2н. H_2SO_4 . Работу выполняют на установке для потенциометрического титрования. По результатам титрования строят интегральные ($E - V$) и дифференциальные ($\Delta E/\Delta V - V$) кривые титрования. Определяют среднее значение эквивалентного объема и рассчитывают количество определяемого гидрохинона (раздел 3.4).

6. ВОПРОСЫ К ЗАЧЕТУ

1. Почему измерение равновесного потенциала необходимо проводить при $I = 0$?
2. В чем заключаются различия методов прямой и косвенной потенциометрии?
3. Каковы преимущества косвенной потенциометрии?
4. Что отличает металлические индикаторные электроды от мембранных?
5. В каких условиях серебряный электрод ведет себя как электрод I рода и как электрод II рода?
6. В каких случаях применимы инертные металлические электроды?
7. Каким требованиям должны удовлетворять мембраны, применяемые для изготовления ионселективных электродов?
8. Написать уравнение зависимости потенциала Са-селективного электрода от активности ионов кальция.
9. Что означает $K_{A,B} = 20$?
10. Чем ограничен интервал рН, в котором выполняется электродная функция фторид-селективного электрода?
11. В каких условиях стеклянный электрод обладает водородной функцией?

12. Почему в сильнощелочной среде результаты измерения рН стеклянным электродом занижены?
13. Какая реакция лежит в основе работы ферментных электродов и почему они обладают высокой селективностью?
14. Чему равен угловой коэффициент наклона градуировочного графика при условии выполнения электродной функции?
15. Какой из способов нахождения конечной точки титрования (рис.12) лучший?
16. Какие электроды могут служить индикаторными в кислотно-основном потенциометрическом титровании?
17. Зачем стеклянный электрод калибруют по буферным растворам с известным рН?
18. От чего зависит величина скачка потенциала в осадительном и окислительно-восстановительном титровании?

ЛИТЕРАТУРА