

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

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

**А.А.Комиссаренков, Г.Ф.Пругло,**

**В.А.Фёдоров**

# **П О Т Е Н Ц И О М Е Т Р И Я**

**УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ  
ПОСОБИЕ**

**Санкт-Петербург**

**2013**

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

КОМИССАРЕНКОВ А.А., ПРУГЛО Г.Ф., ФЁДОРОВ В.А.  
ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ: учебно-методическое пособие/ СПб ГТУРП. - СПб.,  
2013. - 64 с.

Учебно-методическое пособие направлено на закрепление теоретического материала и формирование практических навыков по дисциплине «Физико-химические методы анализа». Изложены теоретические основы и аналитические возможности потенциометрии, приведены подробные методики проведения лабораторных работ и перечень инновационных работ.

Предназначено для студентов всех форм обучения химико-технологического и инженерно-экологического факультетов, проходящих подготовку по направлениям: 240100 «Химическая технология», 261700 «Технология полиграфического и упаковочного производства», 241000 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии», 220700 «Автоматизация технологических процессов и производств», а также для магистров, занимающихся по магистерским программам по направлению «Химическая технология», и для специалистов в области аналитической химии.

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

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

- © А.А.Комиссаренков, Г.Ф.Пругло, В.А.Фёдоров, 2013
- © Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров, 2013

## ВВЕДЕНИЕ

Электрохимические методы анализа основаны на исследовании реакций на электродах или процессов между электродами.

В зависимости от способа получения информации различают методы определения, в которых по измеряемым электрическим величинам непосредственно получают аналитическую информацию, и методы индикации. Последние применяют в титриметрии для слежения за изменяющимся равновесием в реакционной системе до установления точки стехиометричности, т.е. собственно измеряемой величины – объёмом титранта в конечной точке титрования, эквивалентном количеству определяемого вещества.

Потенциометрия как современный экспрессный метод анализа обладает значительными преимуществами в практике проведения анализов, так как обладает низким пределом обнаружения различных веществ, высокой точностью, воспроизводимостью и селективностью. Этот метод даёт возможность определять вещества в мутных и окрашенных растворах, дифференцированно титровать компоненты смеси веществ в одной и той же пробе и, наконец, автоматизировать процесс титрования.

Современная потенциометрия включает различные методы анализа:

- редоксиметрия;
- ионометрия;
- рН-метрия;
- катионометрия;
- анионометрия;
- потенциометрическое титрование (прямое, дифференциальное).

В настоящем учебно – методическом пособии представлены теоретические основы потенциометрии и возможности её практического использования в анализе на примере ряда лабораторных работ.

# 1. ОСНОВЫ ПОТЕНЦИОМЕТРИИ

Потенциометрические методы анализа основываются на измерении электродвижущей силы (ЭДС) электрохимической ячейки:

$$E = E_A - E_K,$$

где  $E$  – ЭДС ячейки; и  $E_A$  и  $E_K$  – потенциалы анода  $E_A$  и катода  $E_K$ , соответственно.

Электрохимическая ячейка – система, состоящая из пары электродов, погружённых в раствор электролита (исследуемый раствор).

Электрод – токопроводящее тело, на поверхности которого происходит электрохимическая реакция.

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

Например, если медную пластинку опустить в раствор соли меди  $\text{CuSO}_4$ , то в результате реакции восстановления ионы меди из раствора будут переходить в кристаллическую решётку, и пластина зарядится положительно. Так как энергия выхода иона металла ( $U_M$ ) больше энергии сольватации (гидратации) иона в растворе ( $U_r$ ), в системе установится подвижное равновесие:



На границе образуется двойной электрический слой – адсорбционный и диффузионный, и который характеризуется скачком потенциала, или потенциалом.

Если в раствор  $\text{ZnSO}_4$  опустить цинковую пластинку, то, так как в этом случае  $U_M < U_r$ , ионы  $\text{Zn}^{2+}$  выходят из кристаллической решётки в результате реакции окисления  $\text{Zn}^0$ :



и пластина зарядится отрицательно, так как в ней возникнет избыток электронов.

Потенциал электрода  $E$  связан с активностью и концентрацией веществ, участвующих в электродном процессе, уравнением Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{ox}]f_{\text{ox}}}{[\text{red}]f_{\text{red}}}, \quad (1)$$

где  $E^0$  – стандартный потенциал редокс-системы;

$R$  – универсальная газовая постоянная, равная  $8,312 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ ;

$T$  – абсолютная температура, К;

$F$  – постоянная Фарадея, равная  $96485 \frac{\text{Кл}}{\text{моль}}$ ;

$n$  – число электронов, принимающих участие в электродной реакции;

$a_{\text{ox}}$ ,  $a_{\text{red}}$  – активности, соответственно, окисленной и восстановленной форм редокс - системы;

$[\text{ox}]$ ,  $[\text{red}]$  – их молярные концентрации;

$f_{\text{red}}$ ,  $f_{\text{ox}}$  – коэффициенты активности.

При  $a_{\text{ox}} = a_{\text{red}} = 1$  выполняется равенство:  $E = E^0$ , причем имеется в виду гипотетический стандартный 1 М раствор, в котором коэффициент активности каждого растворенного вещества равен 1, а чистые вещества находятся в наиболее устойчивом физическом состоянии при данной температуре и нормальном атмосферном давлении.

Подставляя  $T = 298,15$  и числовые значения констант в уравнение (1), получаем для  $25^\circ\text{C}$ :

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{ox}]f_{\text{ox}}}{[\text{red}]f_{\text{red}}}. \quad (2)$$

Величина  $\frac{0,059}{n}$  называется крутизной электродной функции и обозначается как  $S$ .

Однако потенциал отдельного электрода экспериментально определить невозможно. Относительные значения электродного потенциала находят, комбинируя данный электрод со стандартным водородным электродом, который является общепринятым международным стандартом. Потенциал стандартного водородного электрода принят равным нулю при всех температурах, поэтому потенциал данного электрода – это, в сущности, ЭДС элемента, состоящего из данного и стандартного водородного электрода.

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

Уравнение (2) можно переписать

$$E = E^{0(i)} + S \cdot \lg \frac{[ox]}{[red]}, \quad (3)$$

где

$$E^{0(i)} = E^0 + S \cdot \lg \frac{f_{ox}}{f_{red}}. \quad (4)$$

Величину  $E^{0(i)}$  называют формальным потенциалом. Как видно, формальный потенциал характеризует систему, в которой концентрации (а не активности) всех участников равны  $1,0$  моль/дм<sup>3</sup>. Формальный потенциал включает в себя коэффициенты активности, т.е. зависит от ионной силы раствора. Если  $f_{ox} = f_{red} = 1$ , то  $E^{0(i)} = E^0$ , т.е. формальный потенциал совпадает со стандартным. Точность такого приближения для многих расчетов оказывается достаточной.

Природа возникновения потенциала различна и связана с электрохимическими процессами, возникающими на электродах (рис. 1).

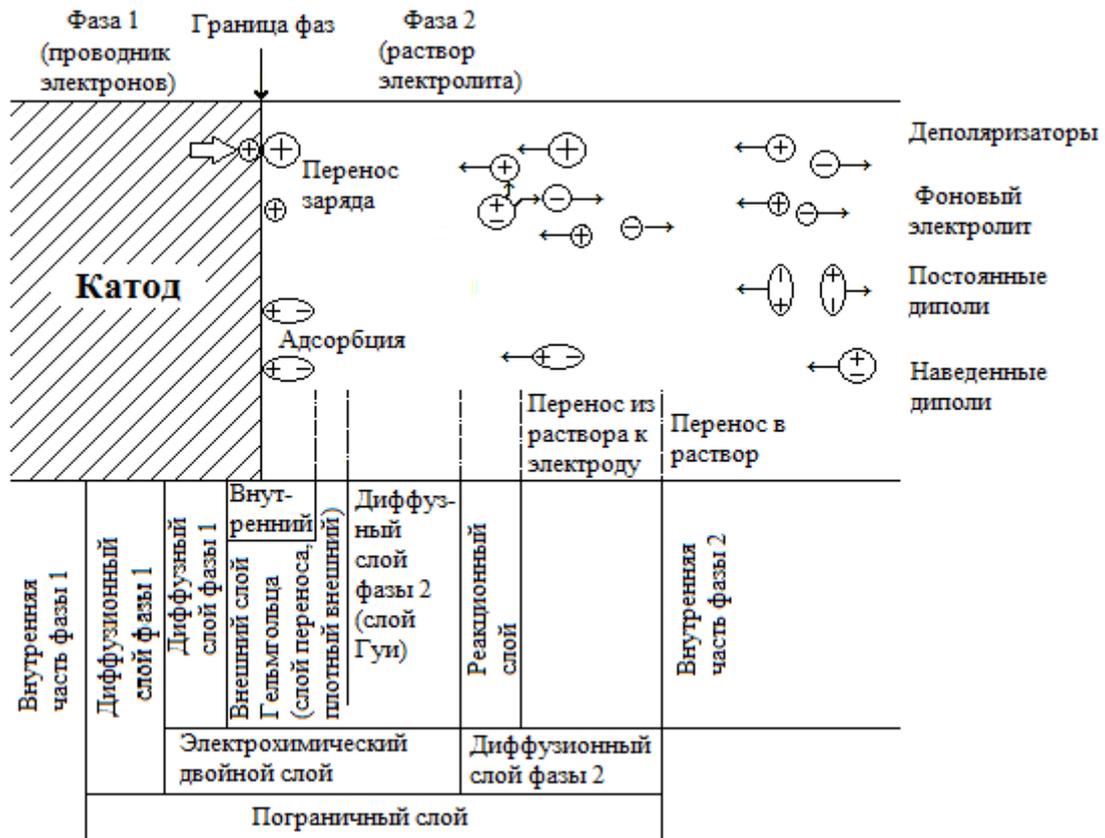


Рис.1. Схема электрода

Как следует из приведенной на рис. 1 схемы электрода, электрохимические процессы состоят из следующих частных процессов:

- 1) реакция перехода: переход носителей заряда через фазовую границу электрода;
- 2) процессы переноса в электролитах: подведение электрохимически активных частиц (деполяризаторов) к электродам, отвод растворимых продуктов реакции от электродов, перенос дополнительных индифферентных ионов и диполей в раствор и к электродам;
- 3) сдвиг зарядов и их ориентация (емкостные эффекты);
- 4) предшествующие или последующие гомогенные и гетерогенные реакции.

В зависимости от электрохимических процессов можно выделить следующие три основных класса потенциалов:

- 1) электродные потенциалы;
- 2) редокс-потенциалы;
- 3) мембранные потенциалы.

Хотя под термином "электродный потенциал" нередко имеют в виду любой потенциал, независимо от механизма его возникновения, в более узком понимании – это потенциал, непосредственно связанный с материалом электрода. Например, медный электрод, опущенный в раствор соли меди, в соответствии с уравнением обратимой полуреакции



приобретает потенциал, зависящий от активности ионов меди в растворе, поскольку активность свободного металла принимается равной единице:

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0} = E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0} + \frac{RT}{nF} \ln(a_{\text{Cu}^{2+}}) = E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0} + \frac{0,059}{z} \lg(a_{\text{Cu}^{2+}}). \quad (5)$$

Электродные потенциалы отличаются от редокс-потенциалов, для которых материал электрода не имеет значения, так как они химически инертны по отношению ко всем веществам в растворе, и от мембранных, для которых разность потенциалов на мембране измеряется с помощью пары других (в принципе, возможно, одинаковых) электродов.

Потенциометрические методы анализа подразделяют на прямую потенциометрию (ионометрию) и потенциометрическое титрование. Методы прямой потенциометрии основаны на прямом применении уравнения Нернста (1) для нахождения активности или концентрации участника электродной реакции по экспериментально измеренной ЭДС цепи или потенциалу соответствующего электрода. При потенциометрическом титровании точку эквивалентности определяют по резкому изменению (скачку) потенциала вблизи точки эквивалентности.

## 2. ПРЯМАЯ ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ

### 2.1. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ В ПРЯМОЙ ПОТЕНЦИОМЕТРИИ

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

Прямая потенциометрия является наиболее простым методом определения, но обладает рядом недостатков. В частности она позволяет определять только свободные ионы, требует постоянного контроля величины стандартного потенциала и крутизны электродной функции. Желательно, чтобы растворы сравнения имели фон близкий по составу фону исследуемой пробы. Часто он либо неизвестен, либо меняется от пробы к пробе. Добавление же какого-либо буфера может привести к большим ошибкам, особенно в определении низких концентраций из-за присутствия в реактивах следов определяемого вещества или мешающих ионов.

Концентрацию определяемых ионов  $C_x$  находят одним из методов количественного анализа, среди которых:

- метод градуировки электрода по растворам точно известной концентрации определяемых ионов (буферные растворы);
- метод градуировочного графика  $E=f(pC)$ ; график строят при постоянной ионной силе раствора в присутствии индифферентных электролитов;
- метод добавок (анализ сложных по составу или сильно разбавленных растворов), включающий метод стандартной добавки (МСД), метод стандартного удаления (МСУ) и их модификации, метод многократных добавок (ММД) и его модификации.

Достоинством метода стандартной добавки является то, что все измерения проводятся в присутствии всех компонентов пробы; кроме того, этот

метод позволяет при определенных условиях находить суммарную концентрацию вещества, что и требуется в аналитической практике.

Условиями применения метода МСД являются: постоянство коэффициентов активности, величины крутизны электродной функции и диффузного потенциала, а также постоянство количества незакомплексованных ионов.

Метод МСД состоит в следующем - если к известному объему пробы  $V_x$  с неизвестной концентрацией  $C_x$  иона А добавляют известный объем  $V_a$  стандартного раствора с известной концентрацией  $C_a$  этого же иона, тогда потенциал ионселективного электрода, чувствительного к иону А, в исходном растворе определяется уравнением:

$$E = E_0 + S \cdot \lg(f_a \cdot \alpha_a \cdot C_x) + E_d - E_z, \quad (6)$$

где  $E_0$  – стандартный потенциал электрода;

$S$  – крутизна электродной функции;

$f_a$  – коэффициент активности иона;

$\alpha_a = \frac{[A]}{\tilde{N}_a}$  – отношение концентрации свободных ионов [А] к общей

концентрации;

$E_d$  – диффузионный потенциал;

$E_z$  – потенциал электрода сравнения.

Из данного уравнения следует, что потенциал исходного раствора  $E_1$  можно выразить следующим образом:

$$E_1 = E_0 + S \cdot \lg f_a + S \cdot \lg \alpha_a + S \cdot \lg C_x + E_d - E_z. \quad (7)$$

После добавки стандартного раствора потенциал электрода становится равным

$$E_2 = E_0 + S' \cdot \lg(f'_a) + S' \cdot \lg(\alpha'_a) + S' \cdot \lg(C'_x) + E'_d + E_z. \quad (8)$$

В случае реализации приближений:  $S \approx S'$ ;  $E_d \approx E'_d$ ;  $f'_a \approx f_a$ ;  $\alpha'_a \approx \alpha_a$  следует:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = S \cdot \lg C'_x - S \cdot \lg C_x, \quad (9)$$

а так как

$$C'_x = \frac{V_x \cdot C_x + V_a \cdot C_a}{V_x + V_a}, \quad \text{то} \quad (10)$$

$$E_1 - E_2 = S \cdot \lg C'_x - S \cdot \lg \frac{V_x \cdot C_x + V_a \cdot C_a}{C_x \cdot (V_x + V_a)}, \quad (11)$$

отсюда получается, что:

$$C_x = \frac{V_a \cdot C_a}{V_x \cdot \left[ 10^{\Delta E/S} \cdot \left( \frac{V_a}{V_x} + 1 \right) - 1 \right]}. \quad (12)$$

Если выполняется условие, что  $V_a \ll V_x$ , то уравнение (12) упрощается:

$$C_x = \frac{V_a \cdot C_a}{V_x \cdot (10^{\Delta E/S} - 1)}. \quad (13)$$

Метод стандартного удаления (МСУ) отличается от МСД тем, что реагент, добавляемый в пробу, не повышает концентрацию свободных определяемых ионов. К известному объему  $V_x$  определяемого вещества А с концентрацией  $C_x$  добавляют известный объем  $V_a$  реагента М с концентрацией  $C_a$ . В случае, когда «х» молей определяемого вещества реагируют с «у» молей вещества М:

$$C_x = \frac{\frac{x}{y} \cdot V_a \cdot C_a}{V_x \cdot \left[ 10^{\Delta E/S} \cdot \left( \frac{V_a}{V_x} + 1 \right) - 1 \right]}. \quad (14)$$

Если выполняется условие  $V_a \ll V_x$ , тогда

$$C_x = \frac{\frac{x}{y} \cdot V_a \cdot C_a}{V_x \cdot [10^{\Delta E/S} - 1]}. \quad (15)$$

Метод добавок анализируемого раствора к раствору сравнения (МДА) основан на прибавлении точно измеренного объема пробы к раствору сравнения определяемого иона, а в методе уменьшения концентрации анализиру-

емого вещества в пробе при его добавлении к раствору сравнения (МЦА) пробу прибавляют к раствору, содержащему ион, который стехиометрически взаимодействует с определяемым ионом и специфически определяется данным ИСЭ.

Эти методы имеют преимущества перед другими методами добавок при анализе проб малого объема, для которых, в противном случае, нужно использовать микроэлектрод.

При применении МДА И МЦА в потенциометрии нет необходимости регулировать рН и маскировать мешающее действие веществ в пробе, так как эти операции проводятся заблаговременно в растворе сравнения. Метод МЦА дополнительно расширяет возможности ионометрии, поскольку позволяет определять ионы, для которых нет ИСЭ, и даже неомогенные соединения различных типов, если они стехиометрически реагируют с ионом, находящимся в растворе сравнения.

Для этих методов искомые концентрации определяемых веществ рассчитываются по формулам:

$$C_x = \frac{V_x C_a}{V_a} \cdot \left[ 10^{\Delta E/S} \cdot \left( \frac{V_a}{V_x} + 1 \right) - 1 \right] \quad (\text{для МДА}), \quad (16)$$

$$C_x = \left( \frac{x}{y} \cdot V_x \cdot \frac{C_a}{V_a} \right) \cdot \left[ 10^{\Delta E/S} \cdot \left( \frac{V_a}{V_x} + 1 \right) - 1 \right] \quad (\text{для МЦА}). \quad (17)$$

## 2.2. ЭЛЕКТРОДЫ В ПОТЕНЦИОМЕТРИИ

### 2.2.1. Классификация электродов

Для измерения ЭДС электролитической ячейки в потенциометрии применяют индикаторные электроды, потенциал которых связан с активно-

стью и концентрацией определяемых ионов в растворе, и электроды сравнения, потенциал которых известен и стабилен в исследуемом растворе.

Различают металлические (индикаторные) и мембранные (ионоселективные) электроды. На рис.2 в качестве примера изображено устройство некоторых из наиболее часто применяемых на практике электродов: мембранного – стеклянного электрода и металлических электродов - хлорсеребряного и каломельного.

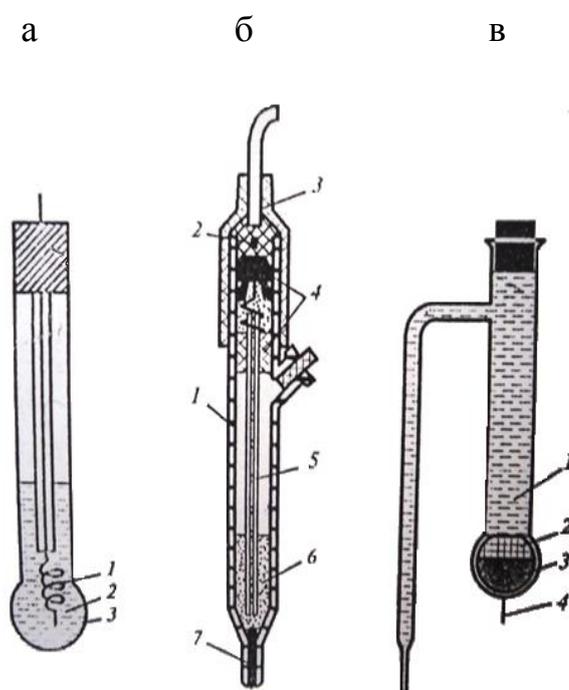


Рис. 2. Устройство мембранного электрода (а) и электродов второго рода (б, в):

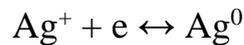
а – стеклянный электрод: 1 – Ag, AgCl; 2 – 0,1 М раствор HCl; 3 – стеклянная мембрана;

б – хлорсеребряный электрод: 1–корпус; 2 –серебряный электрод; 3 – контактный электрод, 4– резиновые пробки; 5 – AgCl; 6 – насыщенный раствор KCl; 7 – контакт (асбестовая нить);

в – каломельный электрод: 1 – агар-агар с KCl; 2 – паста из Hg, Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, KCl; 3 – ртуть; 4 – платиновый контакт

## 2.2.2. Металлические электроды

Различают *активные* и *инертные* индикаторные металлические электроды. Потенциал металлического электрода определяется электрообменными процессами на межфазной границе. 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  $\text{Ag}^+$  в соответствии с уравнением обратимой полуреакции



выражается уравнением Нернста:

$$E = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,059 \lg(a_{\text{Ag}^+}). \quad (18)$$

Это значит, что по измеренному потенциалу серебряного электрода можно судить об активности ионов  $\text{Ag}^+$  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  $\text{Cl}^-$  - ионы, то в соответствии с уравнением



Поскольку произведение растворимости  $\text{PP}_{\text{AgCl}} = a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}$ , то

$$a_{\text{Ag}^+} = \frac{\text{ïĐ}_{\text{AgCl}}}{a_{\text{Cl}^-}}.$$

В связи с этим потенциал серебряного электрода будет зависеть от активности  $\text{Cl}^-$  - ионов:

$$\begin{aligned} E &= E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,059 \lg(a_{\text{Ag}^+}) = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,059 \lg \frac{\ddot{D}_{\text{AgCl}}}{a_{\text{Cl}^-}} = \\ &= E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,059 \lg \ddot{D}_{\text{AgCl}} - 0,059 \lg(a_{\text{Cl}^-}) = E^0_{\text{AgCl}/\text{Ag}} - 0,059 \lg(a_{\text{Cl}^-}). \end{aligned} \quad (19)$$

Электроды, потенциалы которых обратимо зависят от активности ионов, образующих малорастворимые соединения, называют *электродами II рода*. К таким электродам относятся хлорсеребряный и каломельный электроды, представленные на рис. 2. Они 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, потому их называют окислительно-восстановительными электродами.

Например, потенциал платинового электрода, погруженного в раствор, содержащий ионы  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$ , в соответствии с уравнением Нернста

$$E = E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 0,059 \lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} \quad (20)$$

зависит от соотношения активностей  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$ . Измеряя потенциал электрода, можно проследить за изменением соотношения  $\frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}$  при протекании какой-либо химической реакции с участием  $\text{Fe}^{3+}$  или  $\text{Fe}^{2+}$ . Поэтому такой электрод можно использовать для потенциометрического титрования  $\text{Fe}^{3+}$  или  $\text{Fe}^{2+}$ .

## 2.2.3. Ионоселективные электроды

### 2.2.3.1. Механизм возникновения мембранного потенциала

Ионоселективные (мембранные) электроды (ИСЭ) – это сенсоры (чувствительные элементы, датчики), потенциалы которых линейно зависят от  $\lg a$  определяемого иона в растворе.

Возникновение потенциала мембранного электрода обусловлено ионообменными процессами на границе раздела электрод – раствор.

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

Способность мембраны быть проницаемой для ионов определенного знака заряда обусловлена присутствием в ней соответствующих функциональных групп.

При наличии полупроницаемой мембраны между двумя растворами с разными концентрациями иона  $A^+$ , в которых  $c_1$  – концентрация анализируемого (внешнего) раствора;  $c_2$  – концентрация стандартного (внутреннего) раствора, 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  $E_2$  или так называемый мембранный потенциал  $E_m$ .

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

$$\Delta E = E_M = E_1 - E_2 = 0,059 \lg \left( \frac{a_1}{a_2} \right). \quad (21)$$

Поскольку активность ионов  $A^+$  во внутреннем растворе постоянна, то

$$E_M \approx \text{const} + 0,059 \lg a_1. \quad (22)$$

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  $B^+$ :

$$K_{A-B} = \frac{a_{A^+} \cdot a_{B^+(M)}}{a_{A^+(M)} \cdot a_{B^+}}. \quad (23)$$

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:

$$E_M = \text{const} + 0,059 \lg \left( a_A + K_{A-B} \cdot a_B \cdot \frac{U_B}{U_A} \right), \quad (24)$$

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

$$E_M = \text{const} + 0,059 \lg(a_A + k_{A,B} \cdot a_B), \quad (25)$$

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:

$$E_M = \text{const} + \frac{0,059}{z_a} \cdot \lg \left[ a_A + k_{A,B} (a_B)^{\frac{z_a}{z_b}} + k_{A,C} (a_C)^{\frac{z_a}{z_c}} + \dots \right]. \quad (26)$$

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

Интервал выполнения электродной функции относительно определяемого иона  $A$  характеризуется протяженностью линейного участка зависимости потенциала электрода от логарифма активности (концентрации) иона  $A$ . Если эта зависимость имеет угловой коэффициент (при 25 °С), близкий к  $59,16/z_a$  [мВ/р  $a_A$ ], то электрод выполняет нернстовскую функцию в данном интервале активностей. Протяженность линейного участка и близость углового коэффициента к теоретическому зависят 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.3) характеризует предел обнаружения с помощью данного электрода.

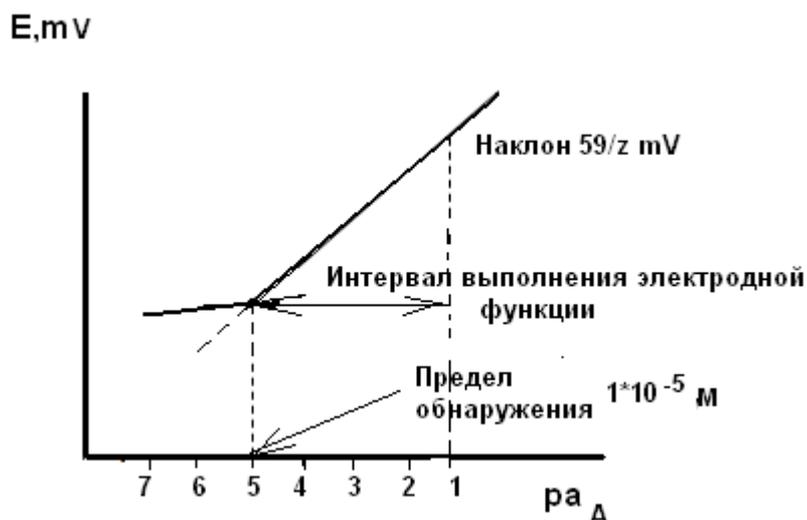


Рис. 3. Интервал выполнения электродной функции и предел обнаружения ионоселективного электрода

*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. 4 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  $z_a = z_b$

$$\frac{a_A}{a_B} = k_{A,B}.$$

При этом, чем  $k_{A,B}$  меньше, тем выше селективность электрода относительно иона А.

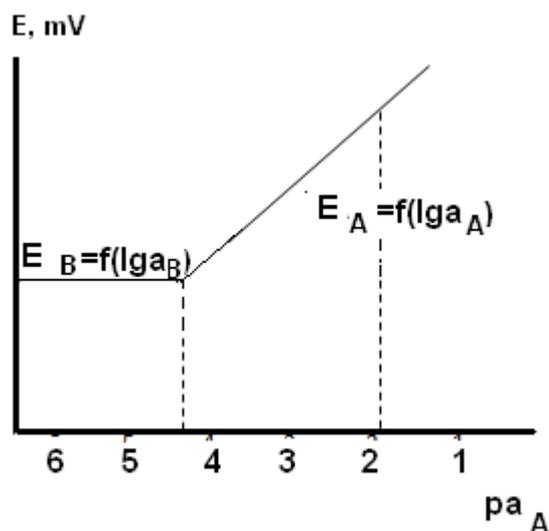


Рис. 4. Определение коэффициента селективности

*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 мин достигает  $> 90\%$  от конечной величины.

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

В связи с этим различают: первичные ИСЭ – электроды с кристаллическими мембранами; электроды с жесткой матрицей (стеклянные); электроды с подвижными носителями - положительно или отрицательно заряженные, а также нейтральными (незаряженными) переносчиками; сенсibilизированные (активированные) электроды - газочувствительные, ферментные.

### 2.2.3.2. Электроды с кристаллическими мембранами

Кристаллические, или твердые, мембраны – это маленький диск или таблетка из монокристаллического (например,  $\text{LaF}_3$ ) или порошкообразного (например,  $\text{Ag}_2\text{S}$  или смесь  $\text{Ag}_2\text{S}$  и  $\text{AgBr}$ ) 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 монокристалла  $\text{LaF}_3$  и электрод с мембраной из  $\text{Ag}_2\text{S}$ .

Фторид-селективный электрод (рис.5) выполняет нернстовскую функцию в интервале рF от 0 до 6. Определению фторида не мешают даже 1000 - кратные количества посторонних ионов. Сильно мешают только  $\text{OH}^-$  - ионы, предположительно из-за реакции



Поэтому электрод нельзя применять в щелочной среде. В сильно-кислых растворах электродная функция нарушается из-за реакции образования малодиссоциированной  $\text{HF}$ .

Фторид-серебряный электрод уже много лет выпускается промышленностью, и его успешно применяют для определения фтора в разнообразных объектах (почва, зола растений, минералы, вода, воздух, пищевые продукты, биологические жидкости, зубные пасты).

На основе этого электрода создан автоматический датчик для контроля процесса фторирования питьевой воды.

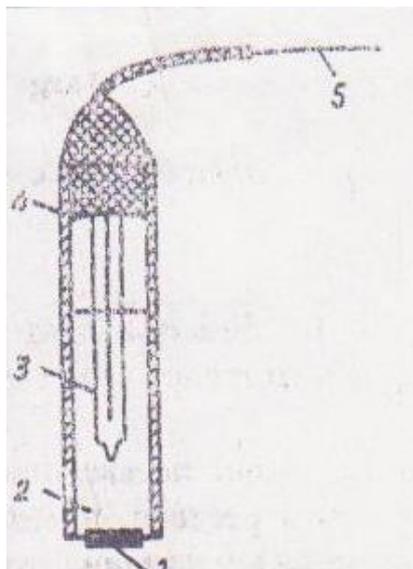


Рис. 5. Фторид-селективный электрод: 1 – пластина из  $\text{LaF}_3$ ;  
 2 – внутренний стандартный раствор  $\text{NaF} + \text{NaCl}$ ;  
 3 – внутренний электрод сравнения; 4- изоляция; 5- токоотвод

Удобным материалом для изготовления твердых мембран является  $\text{Ag}_2\text{S}$ , поскольку он характеризуется малой растворимостью ( $\text{ПР} = 2 \cdot 10^{-50}$ ), 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  $29,6 \text{ мВ}/p(a_{\text{S}^{2-}})$  в интервале  $p\text{S}$  от 2 до 6.

Благодаря низкому электрическому сопротивлению  $\text{Ag}_2\text{S}$  часто используют в качестве инертной матрицы для создания электродов на основе смесей, например,  $\text{AgBr}$  и  $\text{Ag}_2\text{S}$  для определения бромид-ионов или  $\text{CuS}$  и  $\text{Ag}_2\text{S}$  для определения ионов меди (II). Иногда такие электроды делают без внутреннего раствора, что удобно на практике. Такие электроды называются *твердотельными*.

### 2.2.3.3. Электроды с жесткой матрицей

Стеклянные мембраны изготавливают 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.2а. Главная его часть – тонкая стеклянная мембрана в виде шарика, припаянная к стеклянной трубке. Для изготовления мембраны чаще других используют стекло, содержащее 22 %  $Na_2O$ , 6 %  $CaO$ , 72 %  $SiO_2$ . Внутри шарика наливают 0,1 М раствор хлористоводородной кислоты и вставляют серебряную проволочку, покрытую хлоридом серебра, которая служит внутренним электродом сравнения (хлорсеребряный электрод) (см. рис.2б).

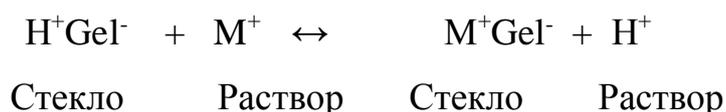
Структуру стекла составляет сетка из атомов кислорода, связанных друг с другом через атомы кремния. Каждый атом кремния связан с четырьмя атомами кислорода, а каждый атом кислорода участвует в двух группах  $SiO_2$ , поэтому образуется трехмерная сетка. Пустоты в ней заняты катионами, удерживающимися 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 0,1 М растворе хлористоводородной кислоты, то на обеих поверхностях мембраны образуется тонкий слой ( $\sim 10^{-4}$  мм) гидратированного геля. Все пустоты занимают ионами  $H^+$ , вытеснившими находившиеся там ионы натрия. По-

тенциал хорошо вымоченного стеклянного электрода описывается уравнением

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

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 ( $\Delta pH$ ) измерений (рис.6). До сих пор нет однозначных объяснений завышенным результатам измерения рН в сильноокислых средах. В сильнощелочных средах заниженные результаты объясняют влиянием ионов щелочных металлов вследствие реакции обмена на поверхности гидратированного геля:



Константа равновесия этой реакции  $K_{H,M}$  зависит от состава стекла, поэтому мембраны из различных стекол будут характеризоваться различными коэффициентами селективности

$$k_{H,M} = K_{H,M} \cdot \frac{U_M}{U_H}.$$

Ошибка измерения рН щелочных растворов также будет зависеть от сорта стекла (см. рис. 6).

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.

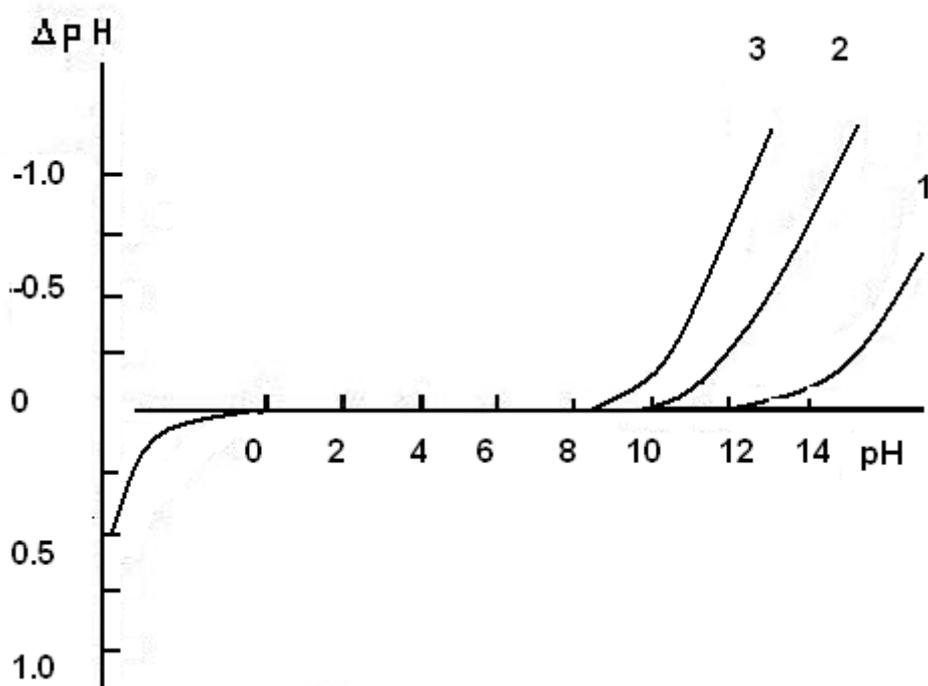


Рис. 6. Погрешность измерения pH стеклянными электродами в зависимости от сорта стекла: 1- Беклиан Е; 2 - Беклиан GP; 3 - Корнинг - 015

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.1. 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 могут быть различия в составе и структуре внешней и внутренней поверхностей мембраны, возникающие за счет улетучивания некоторых компонентов стекла с внешней стороны в процессе изготовления шарика для

стеклянного электрода.

Таблица 1. Буферные смеси, рекомендуемые для калибровки стеклянного электрода

№ п/п	Состав буферной смеси	pH (25 <sup>0</sup> C)
1	$\text{KH}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (нас.)	3,56
2	Бифталат калия (0,05 M)	4,01
3	$\text{KH}_2\text{PO}_4$ (0,025 M), $\text{Na}_3\text{PO}_4$ (0,025 M)	6,86
4	$\text{KH}_2\text{PO}_4$ (0,0087 M), $\text{Na}_3\text{PO}_4$ (0,034 M)	7,42
5	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (0,01 M)	9,18
6	$\text{NaHCO}_3$ (0,025 M), $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (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.

#### ***2.2.3.4. Электроды с жидкими мембранами***

Электроды на основе мембран с подвижными носителями имеют жидкие мембраны, представляющие собой раствор ионообменника или «нейтрального переносчика» ионов в органическом растворителе, удерживаемом на пористом полимере.

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.7) 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.

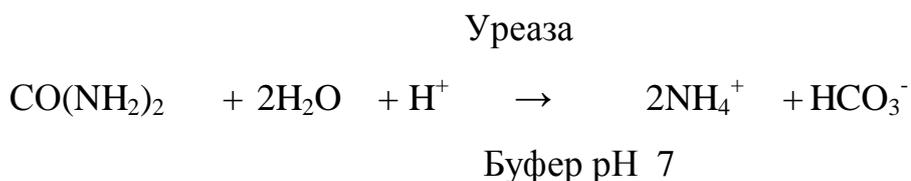
### 2.2.3.5. Ферментные электроды

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

В основе работы ферментного электрода лежит ферментативная реакция:

Фермент → Определяемое вещество (субстрат) → Продукты (молекулы, ионы).

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. Примером может служить электрод на основе фермента уреазы для определения мочевины  $CO(NH_2)_2$  (рис. 8). В слое геля, содержащего уреазу, протекает реакция:



Концентрацию образующихся  $\text{NH}_4^+$ - ионов измеряют с помощью  $\text{NH}_4^+$ - селективного стеклянного электрода. При постоянной активности фермента потенциал этого электрода является функцией логарифма концентрации мочевины.

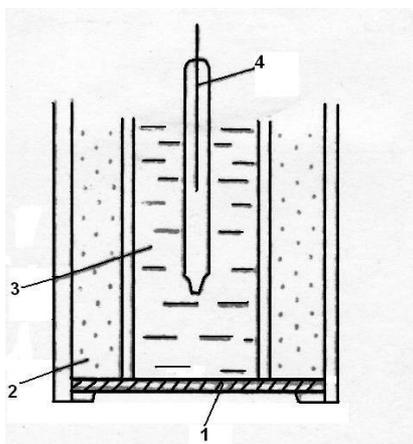


Рис. 7. Ионоселективный электрод с жидкой мембраной:

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

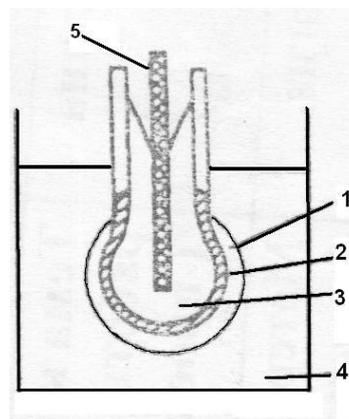


Рис. 8. Ферментный электрод для определения мочевины:

- 1 – гель содержащий уреазу;
- 2 – стеклянная мембрана, селективная к  $\text{NH}_4^+$ - ионам;
- 3 – внутренний стандартный раствор  $\text{NH}_4^+$ ;
- 4 – субстрат;
- 5 – внутренний электрод сравнения;

### 2.2.3.6. Газочувствительные электроды

Газочувствительные электроды - это датчики, объединяющие индикаторный электрод и электрод сравнения и имеющие газопроницаемую мембрану или воздушный зазор для отделения анализируемого раствора от тон-

кой пленки промежуточного раствора. Промежуточный раствор взаимодействует с определяемым газом, поступающим через мембрану внутрь электрода. В результате изменяется какой-либо его параметр, например, рН, что фиксируется ионоселективным электродом. Отклик параметра ионоселективного электрода пропорционален парциальному давлению определяемого компонента в газовой смеси. Схема газочувствительного электрода приведена на рис. 9.

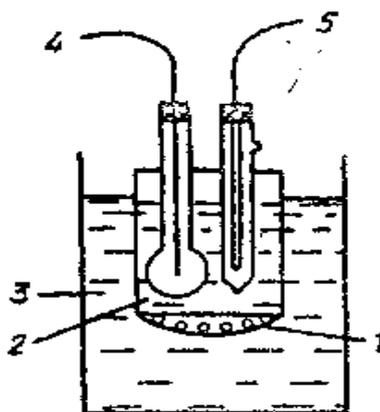


Рис. 9. Газочувствительный электрод для определения  $\text{NH}_3$ :

- 1 - гидрофобная газопроницаемая мембрана;
- 2 - внутренний раствор электролита;
- 3 - анализируемый раствор;
- 4 -  $\text{NH}_4^+$  - селективный электрод; 5- электрод сравнения

Современные ионоселективные электроды представлены в табл. 2, в которой: П – пленочные электроды; К – кристаллические электроды; Х - халькогенидные электроды.

Таблица 2. Ионоселективные электроды

Определяемый ион	Исполнение	Диапазон измерений, моль/дм <sup>3</sup>	Нижний предел обнаружения, мг/дм <sup>3</sup>	Допустимый диапазон рН	Температура применения, °С	Мешающие ионы
Аммоний, NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	П	10 <sup>-5</sup> ÷1	0,20	1÷9	<50	Катионные ПАВ
Литий, Li <sup>+</sup>	П	10 <sup>-6</sup> ÷1	0,007	2÷12	<50	
Натрий, Na <sup>+</sup>	П	10 <sup>-7</sup> ÷1	0,002	8÷11	<80	K <sup>+</sup> , Li <sup>+</sup> , H <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
Калий, K <sup>+</sup>	П	10 <sup>-6</sup> ÷1	0,40	2÷12	<50	Катионные ПАВ
Серебро Ag <sup>+</sup>	К, Х	10 <sup>-7</sup> ÷0,1	0,01	0÷9	<80	
Таллий Те <sup>+</sup>	Х	10 <sup>-6</sup> ÷0,1	0,20	1÷11	<80	
Магний Mg <sup>2+</sup>	П	10 <sup>-6</sup> ÷1	0,024	4÷12	<50	
Кальций Ca <sup>2+</sup>	П	10 <sup>-6</sup> ÷1	2,30	2÷12	<50	Катионные ПАВ
Барий Ba <sup>2+</sup>	П	10 <sup>-5</sup> ÷1	1,40	2÷12	<50	
Медь Cu <sup>2+</sup>	К, Х	10 <sup>-5</sup> ÷1	0,006	2÷8	<80	Ag <sup>+</sup>
Кадмий Cd <sup>+</sup>	К, Х	10 <sup>-7</sup> ÷0,1	0,01	2÷8	<50	Ag <sup>+</sup>
Свинец Pb	К, Х	10 <sup>-7</sup> ÷0,1	0,02	2÷8	<50	Ag <sup>+</sup>
Железо Fe <sup>3+</sup>	Х	10 <sup>-5</sup> ÷0,01	0,06	0÷2	<50	
Хром Cr <sup>6+</sup>	Х	10 <sup>-7</sup> ÷10 <sup>-4</sup>	0,006	0÷2	<50	
Анионные ПАВ	П	10 <sup>-5</sup> ÷ насыщение	3,00	1÷10	<50	
Фторид F <sup>-</sup>	К	10 <sup>-6</sup> ÷0,1	0,06	2÷13	<80	OH <sup>-</sup>
Хлорид Cl <sup>-</sup>	К	10 <sup>-5</sup> ÷0,1	0,35	1÷13	<80	J <sup>-</sup> , BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> , S <sup>2-</sup> , CN <sup>-</sup>
Бромид Br <sup>-</sup>	К	10 <sup>-5</sup> ÷0,1	0,40	1÷13	<80	J <sup>-</sup> , S <sup>2-</sup>
Иодид	К	10 <sup>-6</sup> ÷0,1	0,06	0÷13	<80	S <sup>2-</sup>
Цианид CN <sup>-</sup>	К	10 <sup>-6</sup> ÷0,01	0,03	4÷13	<80	J <sup>-</sup> , S <sup>2-</sup>
Изоцианат CNS <sup>-</sup>	К	10 <sup>-5</sup> ÷0,1	0,6	2÷10	<80	J <sup>-</sup> , CN <sup>-</sup>
Фторборат BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	П	10 <sup>-6</sup> ÷1	0,03	2÷12	<50	
Сульфид S <sup>2-</sup>	К, Х	10 <sup>-6</sup> ÷0,1	0,003	4÷13	<50	
Нитрат NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	П	10 <sup>-5</sup> ÷0,1	1,30	1÷10	<50	
Хлорат ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	П	10 <sup>-6</sup> ÷0,1	1,00	1÷10	<50	
Карбонат CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	П	10 <sup>-5</sup> ÷0,01	0,6	1÷10	<50	

#### 2.2.4. Сенсоры в потенциометрии

Сенсор - это первичное устройство, реагирующее на определенные свойства окружающей среды и позволяющее регистрировать этот отклик в виде соответствующего электрического (оптического) сигнала.

Химические сенсоры дают информацию о присутствии и концентрации различных веществ в любых средах.

Все химические сенсоры можно разделить на 4 группы:

1. Электрохимические сенсоры – это потенциометрические (ионо-селективные электроды - ИСЭ, ионоселективные полевые транзисторы - ИСПТ), вольт- и амперометрические сенсоры, электролитические газовые сенсоры, а также полупроводниковые газовые сенсоры.

2. Оптические сенсоры (оптоды) - в них определение проводят по оптическим спектрам.

3. К массчувствительным сенсорам относятся такие устройства, которые используют поверхностные акустические волны (ПАВ – сенсоры).

4. В биосенсорах реализуются реакции: антигелль - антиген, фермент - субстрат, рецептор - гормон.

По классификации, представленной на рис.10, можно определить:

1) какие частицы определяются сенсорами: электроны, ионы, молекулы (верхний уровень классификационной схемы);

2) какие существуют типы сенсоров (средний уровень);

3) какие чувствительные мембранные материалы используются в сенсорах (нижний уровень).

Все указанные сенсоры могут быть использованы в качестве единичных и в системах сенсоров (анализатор типа “электронный язык”).

Поскольку в настоящее время ассортимент сенсоров и их характеристики не позволяют формировать микропакеты “электронного языка”, развитие потенциометрических методов анализа связано с разработкой новых микросенсоров, обладающих низким пределом обнаружения.



### 3. МЕТОД ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

#### 3.1. ПРИНЦИП МЕТОДА ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

Потенциометрическое титрование относится к косвенным методам анализа и основано на установлении точки эквивалентности по резкому изменению потенциала индикаторного электрода.

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 титрования.

На рис. 11 представлен вид кривых титрования, представленных в зависимости от необходимости в различной форме.

Интегральная кривая титрования является классической кривой, например, при титровании кислоты основанием (рис. 11а).

Для более точного нахождения точки эквивалентности часто строят дифференциальную кривую в координатах  $\Delta E / \Delta V - V$  (рис. 11б). На точку эквивалентности указывает максимум полученной кривой, а отсчёт по оси абсцисс, соответствующий этому максимуму, даёт объём титранта, израсходованного на титрование до точки эквивалентности.

Поскольку производная функции, имеющей максимум, в точке максимума равна нулю, вторая производная потенциала по объёму ( $\Delta^2 E / \Delta V^2$ ) в точке эквивалентности будет равна нулю. Это свойство также используется для нахождения точки эквивалентности (рис. 11в).

В простом и удобном методе Грана точка эквивалентности определяется по графику в координатах  $\Delta V / \Delta E - V$ . Перед точкой эквивалентности и после неё кривая Грана линейна, а сама точка эквивалентности находится как точка пересечения этих прямых (рис. 11г). Достоинства и удобства метода

Грана особенно заметны при анализе разбавленных растворов, позволяя определить точку эквивалентности с достаточной точностью вследствие линейности графика.

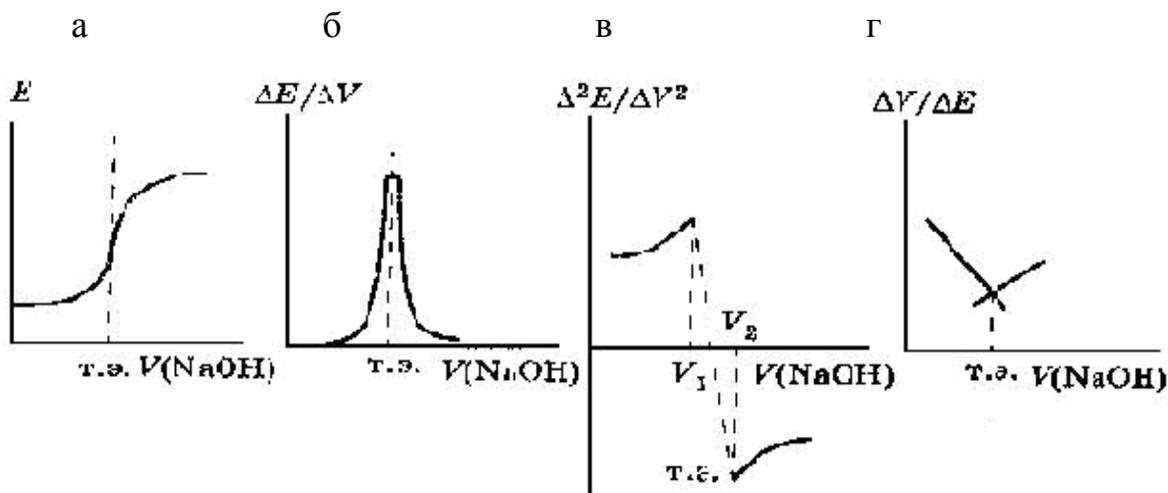


Рис. 11. Кривая титрования:

а - в интегральной форме; б - в форме первой производной;  
в - в форме второй производной; г - кривая Грана.

Выбор индикаторных электродов зависит от природы определяемых ионов и типа химической реакции. В методе косвенной потенциометрии применяют реакции кислотно-основного и окислительно-восстановительного взаимодействия, комплексообразования и осаждения.

В табл.3 приведены некоторые варианты выбора электродов при потенциометрическом титровании.

В качестве электродов сравнения, как правило, применяют электроды II рода.

Таблица 3. Варианты потенциометрического титрования

Тип реакции	Измеряемая величина	Электроды		Определяемые вещества
		индикаторный	сравнения	
Протолитометрия	pH	pH-стеклянный, хингидронный	ненасыщенные электроды II рода (хлор-серебряный, каломельный)	кислоты, основания, соли
Редоксиметрия	E	индифферентные I рода (платиновые)		окислители, восстановители
Комплексонометрия	pMe	Me-селективные		Me <sup>n+</sup> ; n>1
Осаждение	pAg, pCl, pI, pBr	ионоселективные; ненасыщенные II рода; серебряный		ионы, образующие осадки

### 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, так как в основе титрования лежит реакция нейтрализации



Известно несколько таких электродов: водородный, сурьмяный, хингидронный, стеклянный.

### 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 соотношением  $a_{\text{Ox}_1}/a_{\text{Red}_1}$  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 электрод II рода. После точки эквивалентности появляется избыток ионов серебра, и потенциал серебряного электрода будет определяться окислительно-восстановительной полуреакцией  $\text{Ag}^+ + e \leftrightarrow \text{Ag}$

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

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

## 3.3. УСТАНОВКА ДЛЯ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

Установка для потенциометрических определений (рис.12) состоит из гальванического элемента - индикаторного электрода и электрода сравнения, опущенных в анализируемый раствор, и измерительного прибора, позволяющего определить величину электродвижущей силы (ЭДС) гальванического элемента. Для перемешивания анализируемых растворов используется магнитная мешалка. В современных рН – метрах используется совмещенный ин-

дикаторный электрод и электрод сравнения, а ЭДС измеряется с помощью прибора Мультитест.

Элементарная схема, поясняющая принцип действия рН – метра, приведена на рис. 12.

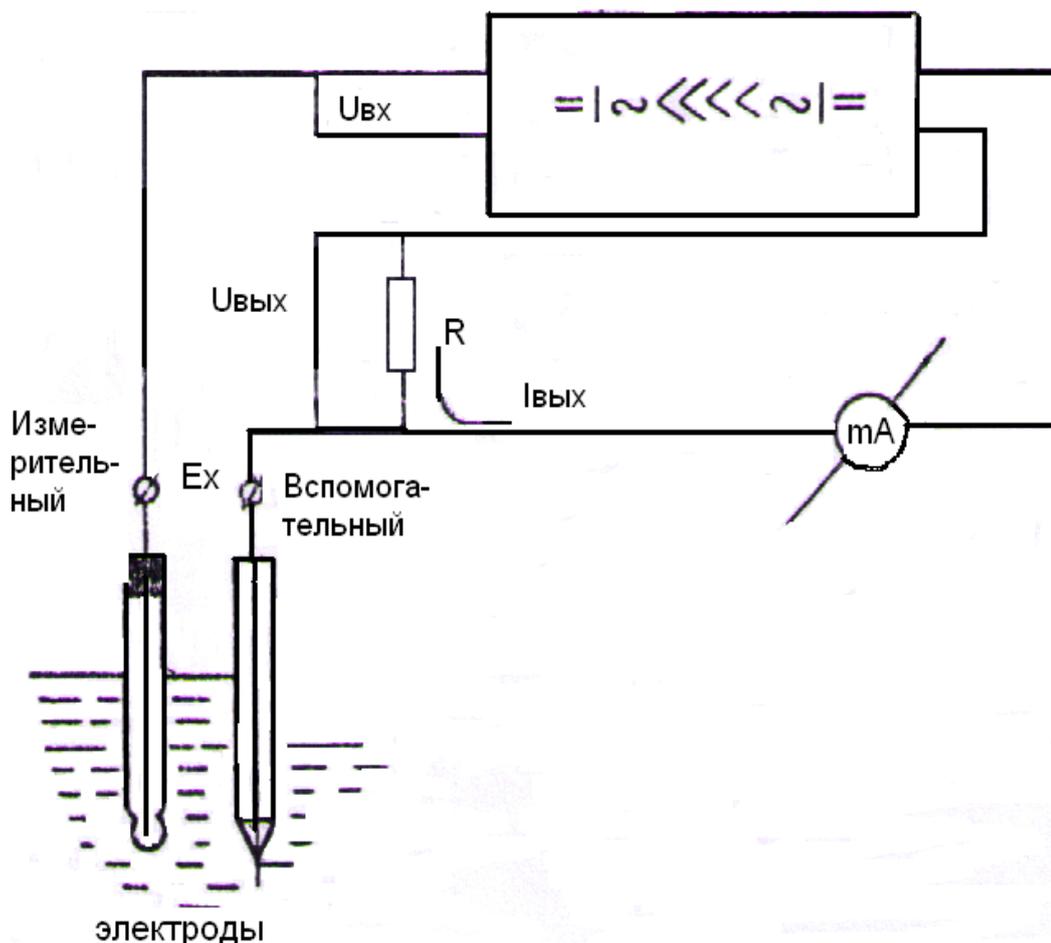


Рис. 12. Схема установки для потенциометрического титрования

ЭДС электродной системы  $E_X$  сравнивается с падением напряжения на сопротивлении  $R$ , через которое протекает ток  $I_{ВЫХ}$  конечного каскада усилителя. Падение напряжения  $U_{ВЫХ}$  на сопротивлении  $R$  противоположно по знаку  $E_X$ , и на вход усилителя подаётся напряжение:

$$U_{ВХ} = E_X - U_{ВЫХ} = E_X - I_{ВЫХ} \cdot R.$$

Напряжение  $U_{\text{вх}}$  преобразуется виброобразователем в переменное напряжение, которое затем многократно усиливается и при помощи фазочувствительного детектора вновь преобразуется в постоянное напряжение. Это напряжение управляет током  $I_{\text{вых}}$  конечного каскада усилителя. При достаточно большом коэффициенте усиления усилителя напряжение  $U_{\text{вых}}$  мало отличается от  $E_x$ . Благодаря этому, ток, протекающий через электроды в процессе измерения ЭДС, весьма мал.

Ток  $I_{\text{вых}}$ , протекающий через сопротивление  $R$ , пропорционален ЭДС электродной системы и величине рН контролируемого раствора.

### **3.4. ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ**

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

Анализируемый раствор в количестве, определяемом вариантом задачи, дозируют в мерную колбу на 100 (или 50) см<sup>3</sup>, доводят дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают.

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

Электрод промывают дистиллированной водой. Промывают стакан и магнитный стержень.

Пипеткой на 20 см<sup>3</sup>, 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 см<sup>3</sup> 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.

Магнитную мешалку включают в сеть с напряжением 220 В. Число оборотов магнитного стержня регулятором частоты оборотов устанавливают таким образом, чтобы жидкость не образовывала бурлящей воронки. Порциями по 0,2 – 0,1 см<sup>3</sup> (показания записываются с точностью 0,01 см<sup>3</sup>) 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 см<sup>3</sup> до и после точки) добавляемую порцию титранта снижают до 0,02 см<sup>3</sup>.

Для построения дифференциальной кривой используют данные наиболее тщательного титрования.

Интегральные кривые строят для каждого титрования. Титрование проводят не менее трех раз.

Для расчета количества определяемого вещества используют формулу

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

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

$V_{CP}(A)$  – среднее значение объема рабочего раствора в точке эквивалентности, см<sup>3</sup>;

$C(A)$  – молярная концентрация эквивалента титранта, ммоль<sub>ЭКВ</sub>/см<sup>3</sup>;

$M_{ЭКВ}(X)$  – молярная масса эквивалента определяемого вещества, мг/ммоль<sub>ЭКВ</sub>;

$V_K / V_{ПР}$  – фактор аликвотности.

Обработку экспериментальных данных можно провести на компьютере с использованием программного обеспечения Microsoft Office (Excel).

Таблица для записи данных титрования

№ п/п	Объем титранта V(A), см <sup>3</sup>	pH, ед. pH (E, мВ)	$\Delta V(A)$ , см <sup>3</sup>	$\Delta pH$ ( $\Delta E$ )	$\Delta pH/\Delta V(A)$ ( $\Delta E/\Delta V$ )

### 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. ПРАВИЛА БЕЗОПАСНОЙ РАБОТЫ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ**

### **4.1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ**

Работа в химической лаборатории сопряжена с опасными и вреднодействующими факторами. Основа безопасной работы - строгое соблюдение правил техники безопасности. Самые подробные инструкции не могут предусмотреть все конкретные ситуации, возникающие в учебной лаборатории, поэтому важно не только знать правила техники безопасности, но и уметь применять их в повседневной работе.

К работе в лаборатории допускаются студенты, прошедшие инструктаж по охране труда и технике безопасности, о чём делается соответствующая запись в журнале. Преподаватель и лаборант должны продемонстрировать студентам порядок организации рабочего места, безопасные приёмы работы, способы обнаружения неисправностей в оборудовании лаборатории.

Каждый студент, работающий в лаборатории, должен иметь специальную защитную одежду - халат и косынку. При разбавлении кислот и щелочей обязательны защитные очки, резиновые перчатки и поливиниловый фартук.

При выполнении анализа важно рационально строить свою работу по принципу: аппаратура стоит - человек движется. Для каждой работы или отдельной операции отводится определенное место или лабораторный стол.

Принимать пищу в лаборатории и пользоваться для этих целей химической посудой категорически запрещается.

## 4.2. РАБОТА С ХИМИЧЕСКОЙ ПОСУДОЙ

Стеклянная и кварцевая посуда очень хрупка, при работе с ней необходима крайняя осторожность. Химическая посуда, как правило, тонкостенна, при небрежном отношении её легко разбить и повредиться осколками. Особенно опасны порезы осколками посуды, загрязнённой химическими реактивами. Тяжёлые травмы вызывают попадание осколков стекла в глаза, а также глубокие порезы.

### *Основные правила работы с химической посудой:*

- при работе с посудой нельзя прилагать чрезмерные физические усилия;
- химическую посуду нельзя резко ставить на стол, особенно если стол металлический или покрыт керамической плиткой;
- категорически запрещается работа с посудой, имеющей трещины и отбитые края;
- нагревать можно химическую посуду из термостойкого стекла с соответствующей маркировкой. Раствор в стеклянной посуде следует нагревать на асбестовой сетке, нагревание на открытом огне допускается только для специальной посуды (например, колбы Кьельдаля). Категорически запрещается нагревать растворы в герметически закрытых сосудах или с плотно закрытыми пробками;
- приготовление некоторых растворов связано с растворением веществ, которое сопровождается резким повышением температуры (экзотермические реакции), поэтому в данном случае применяют термостойкую посуду, чаще всего изготовленную из фарфора;
- озоление пробы проводят в кварцевых или фарфоровых тиглях;

- после окончания работы посуду необходимо тщательно вымыть и ополоснуть дистиллированной водой. При пользовании «ершами» следует соблюдать осторожность, так как ими легко пробить дно или стенки. Для предотвращения этого на металлический конец «ерша» надевают кусочек резиновой трубки.

### **4.3. РАБОТА С ХИМИЧЕСКИМИ РЕАКТИВАМИ**

Работа в химической лаборатории связана с применением различных реактивов, поэтому в лаборатории необходим определенный их запас.

На рабочих местах находятся реактивы, не представляющие опасности (разбавленные растворы кислот, солей, оснований). Концентрированные кислоты и растворы щелочей хранятся в вытяжном шкафу, где и выполняются работы с применением этих реактивов. Огнеопасные и вредодействующие вещества (эферы, спирты, ароматические соединения) следует хранить в отдельном прохладном помещении и получать их только в день выполнения работы.

Большинство лабораторных работ связано с применением растворов кислот и щелочей. Эти растворы оказывают раздражающее действие на слизистые оболочки верхних дыхательных путей, поражают лёгкие. При попадании на кожу растворы кислот и щелочей вызывают ожоги, при попадании в желудок – отравление.

***При работе с кислотами и щелочами необходимо соблюдать следующие правила:***

- работу с этими реактивами следует проводить только в специальной защитной одежде с использованием при необходимости защитных очков, респираторов;

- для отбора растворов пипеткой нужно применять резиновую грушу или специальные насадки;

- при переливании растворов необходимо пользоваться воронками;

- при разбавлении кислот *их следует медленно небольшими порциями приливать к воде* (но не наоборот!), выделение большого количества тепловой энергии может привести к выбросу раствора и ожогу;

- запрещается сливать отработанные реактивы в канализацию, для этого предназначены специальные сосуды;

- пролитые на пол растворы кислот или щелочей необходимо присыпать песком, после удаления песка это место следует нейтрализовать раствором уксусной кислоты или соды, затем промыть водой.

#### **4.4. РАБОТА С ОРГАНИЧЕСКИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ**

Работа с органическими растворителями и другими огнеопасными веществами требует особой осторожности, так как их пары способны распространяться на значительные расстояния и воспламеняться.

*При работе с органическими растворителями следует соблюдать следующие правила:*

- количество хранящихся в лаборатории ( в вытяжном шкафу) органических растворителей не должно превышать суточную потребность;

- работу с органическими растворителями следует проводить в вытяжном шкафу при включенной вентиляции;

- при проливе органических растворителей необходимо немедленно засыпать место пролива песком, затем сгрести его на деревянную лопату;

- запрещается сливать в канализацию отходы органических растворителей, для этого имеются специальные сосуды.

#### **4.5. ПОЖАРНАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ**

Учебная лаборатории должна быть оснащена средствами тушения пожара (огнетушитель, асбестовое одеяло или войлок, ящик с песком).

***При работе с огнеопасными веществами необходимо выполняются следующие правила:***

- все работы выполняются в вытяжном шкафу при включенной вентиляции;
- не допускается попадание горючих паров в атмосферу лаборатории;
- исключается возможность воспламенения при пожароопасной концентрации паров;
- заранее принимаются меры, уменьшающие последствия возможного возгорания.

***О пожарах в лаборатории следует помнить следующее:***

- огнеопасные и взрывчатые вещества должны находиться в безопасном месте;
- средства пожаротушения должны быть немедленно использованы и одновременно вызвана пожарная охрана;
- горящие не растворимые в воде вещества, особенно жидкости (бензол, бензин и т.п.) тушить водой нельзя;
- горящую электропроводку нельзя тушить водой и пенным огнетушителем, для этого служат порошковые или углекислотные огнетушители;
- песок для тушения пожара всегда должен быть чистым и сухим;
- нагревательные приборы, работающие на газе, а также газовые краны и газопровод должны быть исправны.

#### **4.6. ЭЛЕКТРОБЕЗОПАСНОСТЬ**

Приборы подключаются к сети переменного тока с напряжением 220 или 380 В и представляют определенную опасность при нарушении правил безопасности.

### ***Основные правила электробезопасности:***

- относительная влажность воздуха в лаборатории с электроприборами не должна превышать 60-70 %;
- все приборы должны иметь контур заземления. Расстояние электроприборов от заземленных вспомогательных коммуникаций должно составлять не менее 1,5 – 3 м;
- нельзя работать на приборах с поврежденной электроизоляцией и заземлением;
- к выполнению лабораторной работы следует приступать только после изучения инструкции к прибору;
- студентам категорически запрещается самостоятельно производить ремонт электрооборудования;
- после окончания занятия необходимо выключить прибор в соответствии с инструкцией, отключить вентиляцию и электричество (осветительную и силовую сеть), закрыть водопроводные краны.

## **4.7. ПЕРВАЯ МЕДИЦИНСКАЯ ПОМОЩЬ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ**

В учебной лаборатории иногда требуется неотложная медицинская помощь: при порезах рук стеклом, при ожогах горячими предметами, кислотами, щелочами, парами некоторых веществ. При особо серьезных травмах необходимо немедленно вызвать скорую помощь.

В лаборатории на видном месте должна находиться аптечка, в состав которой входят: стерильный бинт, гигроскопическая вата, резиновый жгут, спиртовой раствор йода, растворы борной и лимонной кислот, растворы гидрокарбоната натрия, перманганат калия, этиловый спирт, раствор аммиака, настойка или таблетки валерианы, анальгин, димедрол, стрептоцид, мазь от ожогов.

**Первая помощь при ожогах.** Ожоги получают от огня и нагревательных приборов, при работе с кислотами и щелочами.

**Тепловые ожоги подразделяются на три степени:**

**I степень** – покраснение кожи; на обожженный участок накладывают вату, пропитанную этиловым спиртом (90 – 96%) или раствором перманганата калия (3 – 5 %);

**II степень** - появление пузырей; оказание первой помощи то же, что и при ожогах 1 степени;

**III степень** - разрушение тканей; рану покрывают стерильной повязкой и немедленно обращаются к врачу.

При ожогах кислотами необходимо немедленно промыть обожженное место большим объемом воды, затем раствором гидрокарбоната натрия с массовой долей 2 %. При сильном ожоге следует обратиться к врачу.

При ожогах щелочами обожженное место промывают большим объемом воды и обрабатывают раствором борной или лимонной кислоты с массовой долей 2 %.

При повреждении глаз следует немедленно промыть их большим объемом воды, при ожоге кислотой – раствором пищевой соды, затем раствором борной кислоты и обратиться к врачу.

При попадании кислоты в рот для полоскания применяют раствор гидрокарбоната натрия; при попадании щелочи – растворы борной или лимонной кислот с массовой долей 1 %, затем следует выпить молоко.

**Первая помощь при ранениях.** Нельзя промывать рану водой. Рану необходимо очистить (удалить стекло и т.д.), пользуясь стерильной марлей и пинцетом. Смазать кожу вокруг раны спиртовым раствором йода с массовой долей 3 % (не допускать попадания йода в рану!). При порезе засыпать рану порошком стрептоцида и наложить повязку. При сильном кровотечении наложить жгут, покрыть рану стерильной повязкой и обратиться к врачу.

**Первая помощь при отравлениях.** Если отравление произошло через пищевод, необходимо выпить 4 – 6 стаканов теплой воды и вызвать рвоту.

При отравлении газами и парами летучих веществ следует перенести пострадавшего на воздух, не допуская охлаждения тела, предоставить полный покой и давать вдыхать кислород. Если дыхание прекратилось, необходимо делать искусственное дыхание.

При отравлениях кислотами необходимо многократно полоскать рот раствором соды с массовой долей 5 %. При всех отравлениях следует срочно обратиться к врачу.

***Первая помощь при поражениях электрическим током.*** В первую очередь, необходимо отключить ток (пересечь провод, отвести его от пострадавшего сухой палкой, веревкой или другим предметом), переместить пострадавшего дальше от провода, взяв его за сухие части одежды. Оказывающий помощь должен ограничить себя от действия электрического тока, надев резиновые перчатки, резиновую обувь, встав на сухую доску или асбест.

Если пострадавший не приходит в сознание, следует проверить его пульс и дыхание, обрызгать лицо холодной водой, дать вдохнуть пары аммиака. Когда сознание вернется к пострадавшему, нужно дать выпить ему 15 – 20 капель настойки валерианы и горячий чай. Если дыхание и пульс отсутствует, необходимо немедленно приступить к искусственному дыханию «из рта в рот» с одновременным массажем сердца.

## **5. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ**

### **Лабораторная работа № 1**

#### ***ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ КИСЛОТ***

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

Сущность работы. В основе работы лежит проведение реакции нейтрализации



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

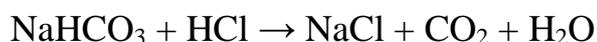
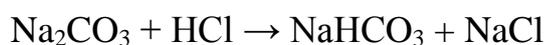
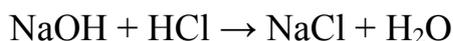
Ход работы. Работу выполняют на установке для потенциометрического титрования. По результатам титрования строят интегральные (рН – V) и дифференциальные ( $\Delta\text{pH}/\Delta V - V$ ) кривые титрования. Определяют среднее значение эквивалентного объема и рассчитывают количество определяемой кислоты (пп. 3.4).

## Лабораторная работа № 2

### ***ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ СОДЫ И ЩЕЛОЧИ ПРИ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ***

Цель работы. Определение количества (мг) соды ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) 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  $K_1$  и  $K_2$  угольной кислоты различаются на четыре порядка. Зная констан-

ты, можно легко рассчитать величины рН, вблизи которых будут наблюдаться скачки титрования, по известным формулам.

В данном случае для первой точки эквивалентности

$$pH = (pK_1 + pK_2)/2 = (6,38 + 10,32)/2 = 8,35$$

и для второй точки эквивалентности

$$pH = 1/2 pK_1 - 1/2 \lg C_K = 1/2 \cdot 6,38 - 1/2 \lg 0,1 = 3,18 + 0,5 = 3,68.$$

За счет разбавления во второй точке эквивалентности будет наблюдаться скачок при рН ~ 4,5.

Объем раствора титранта, пошедшего 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

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

$$m(Na_2CO_3) = 2(V_2 - V_1) \cdot C(HCl) \cdot M_Э(Na_2CO_3) \cdot (V_K / V_{IP}), \text{ мг.}$$

Ход работы. Работу выполняют на установке для потенциометрического титрования. По результатам титрования строят интегральные (рН – V) и дифференциальные ( $\Delta pH / \Delta V - V$ ) кривые титрования (пп. 3.4).

Определяют средние значения эквивалентных объемов для первой и второй точек эквивалентности и рассчитывают количество соды и щелочи.

### Лабораторная работа № 3

#### ***ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИДРОКИНОНА***

Цель работы. Определение количества (мг) гидрохинона  $C_6H_4(OH)_2$  методом потенциометрического титрования с использованием рН-метра в режиме измерения ЭДС (E).

Сущность работы. В основе работы лежит реакция окисления-восстановления:



сопровождающаяся 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.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . 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 (пп. 3.4).

#### **Лабораторная работа № 4**

### ***ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АКТИВНОЙ ЩЕЛОЧИ И СУЛЬФИДА НАТРИЯ В ВАРОЧНЫХ ЩЕЛОКАХ***

Варочный щелок сульфатцеллюлозного производства - это смесь органических продуктов распада древесины и неорганических веществ, главными из которых являются едкий натр, сульфид, карбонат и сульфат натрия. Содержание в варочном щелоке сульфида натрия и активной щелочи — важные показатели варочного процесса. В производственных условиях необходимы быстрые и точные методы определения содержания активной щелочи и сульфида натрия в варочных растворах.

Сущность предлагаемого метода, разработанного совместно сотрудниками ВНПОБумпром и Котласского ЦБК, состоит в следующем:

производят два потенциометрических титрования проб щелока (после прибавления раствора хлорида бария к каждой из них) — одно с использованием в качестве индикаторного стеклянного рН-электрода, другое — сульфидсеребряного. В первом случае определяют эффективную щелочь, во втором — содержание сульфида натрия. На основании полученных данных рассчитывают содержание активной щелочи и сульфида.

Аппаратура. Лабораторный рН-метр. Electrode индикаторные - стеклянный рН-электрод; сульфидсеребряный ЭСС-01. Electrode сравнения — хлорсеребряный. Магнитная мешалка. Бюретки вместимостью по 25 см<sup>3</sup>, 2 шт. Stakan для титрования вместимостью 150-200 см<sup>3</sup>. Pipетки.

Реактивы. Соляная кислота, 0,1 н. раствор. Хлорид бария, 10 %-й раствор. Nitrate аммиаката серебра, 0,1 н. раствор: 16,998 г нитрата серебра растворяют в дистиллированной воде, добавляют 100 мл 25 %-го водного раствора аммиака и доводят общий объем раствора в мерной колбе до 1000 см<sup>3</sup> дистиллированной водой.

#### Ход определения

1. В стакан для титрования, содержащий приблизительно 85 см<sup>3</sup> воды, вносят 1 см<sup>3</sup> варочного щелока и 15 см<sup>3</sup> раствора хлорида бария. Погружают в полученный раствор рН-электрод и электролитический ключ электрода сравнения, подключают систему к рН-метру и при перемешивании титруют 0,1 н. соляной кислотой до значений рН 9,6 - для щелоков зон загрузки верхней и нижней варочных; рН 9,3 - для щелока на выпарку. Отмечают израсходованный объем титранта (а, см<sup>3</sup>).

2. В стакан для титрования, содержащий приблизительно 100 см<sup>3</sup> воды, вносят 1 см<sup>3</sup> щелока, погружают сульфидсеребряный электрод и электролитический ключ электрода сравнения и при перемешивании титруют 0,1 н. раствором нитрата аммиаката серебра до значения потенциала E= 300 мВ. Отмечают израсходованный объем титранта (b, см<sup>3</sup>).

Расчет. Содержание активной щелочи Na<sub>2</sub>O, г/дм<sup>3</sup>

$$X_{\text{Na}_2\text{O}} = 3,1(a + 0,5b);$$

содержание сульфида натрия  $\text{Na}_2\text{S}$ , г/ дм<sup>3</sup>

$$X = 3,1b,$$

где а – количество 0,1 н. соляной кислоты, израсходованное на титрование эффективной щелочи, см<sup>3</sup>;

б - количество 0,1 н. раствора нитрата аммиаката серебра, израсходованное на титрование сульфида натрия, см<sup>3</sup>.

## **6. ПРИМЕРНЫЙ ПЕРЕЧЕНЬ ИНТЕРАКТИВНЫХ РАБОТ**

1. Определение слабых кислот в присутствии углеводов.
2. Определение слабых кислот в присутствии многоатомных спиртов.
3. Определение слабых кислот в присутствии сильных кислот.
4. Определение слабых оснований в сложных многокомпонентных растворах.
5. Определение аминов и аминокислотосодержащих веществ.
6. Определение гетерополикислот; оценка чувствительности метода.
7. Иодид – йодатный метод определения кислот с потенциометрической индикацией точки эквивалентности (с параллельным проведением йодометрического титрования).
8. Влияние ионной силы раствора на определение кислот и оснований потенциометрическим методом.
9. Определение буферной ёмкости буферных растворов.
10. Потенциометрическое титрование гидролизующихся солей.
11. Потенциометрическое титрование солей, образованных сильным основанием и слабой кислотой.
12. Потенциометрическое титрование солей, образованных сильной кислотой и слабым основанием.
13. Анализ кислотных центров целлюлозных материалов методом обратного титрования аминов.

14. Влияние состава боратного буфера на анализ кислоты в присутствии 1,2,3-пропантриоля.

15. Потенциометрическое титрование сорбентов в форме боратно – углеводного комплекса.

## 7. ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. На чем основаны потенциометрические методы анализа?
2. Какое уравнение описывает взаимосвязь между потенциалом и концентрацией компонента в растворе?
3. В чем сущность метода прямой потенциометрии?
4. На чем основан метод потенциометрического титрования?
5. Как классифицируются электроды по их назначению?
6. Какова классификация индикаторных электродов по механизму возникновения электродного потенциала?
7. В чем состоит принцип выбора индикаторного электрода?
8. Каково устройство и принцип действия стеклянного электрода?
9. Каково устройство и принцип действия хлорсеребряного электрода?
10. Каковы типы кривых титрования в потенциометрии?
11. Как находят точку эквивалентности по кривым титрования?
12. Как выполняют расчет по результатам титрования?
13. Почему измерение равновесного потенциала необходимо проводить при  $I=0$ ?
14. В чем заключаются различия методов прямой и косвенной потенциометрии?
15. Каковы преимущества косвенной потенциометрии?
16. Что отличает металлические индикаторные электроды от мембранных?

17. В каких условиях серебряный электрод ведет себя как электрод 1 рода и как электрод 2 рода?
18. В каких случаях применимы инертные металлические электроды?
19. Каким требованиям должны удовлетворять мембраны, применяемые для изготовления ионоселективных электродов?
20. Что означает  $K_{a,b}=20$ ?
21. Чем ограничен интервал рН, в котором выполняется электродная функция фторид-селективного электрода?
22. В каких условиях стеклянный электрод обладает водородной функцией?
23. Почему в сильнощелочной среде результаты измерения рН стеклянным электродом занижены?
24. Какая реакция лежит в основе работы ферментных электродов, и почему они обладают высокой селективностью?
25. Чему равен угловой коэффициент наклона градуировочного графика при условии выполнения электродной функции?
26. Какой из способов нахождения конечной точки титрования (рис.7) лучший?
27. Какие электроды могут служить индикаторными в кислотно-основном потенциометрическом титровании?
28. Зачем стеклянный электрод калибруют по буферным растворам с известным рН?
29. От чего зависит величина скачка потенциала в осадительном и окислительно-восстановительном титровании?
30. Классификация сенсоров?

## 8. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

**Задача 1.** Вычислить рН раствора при 20 °С. В качестве индикаторного электрода использован хингидронный электрод, электрод сравнения - каломельный в насыщенном растворе КСl;  $E = 0,005$  В.

*Решение.* Электродвижущая сила исследуемого гальванического элемента выражается как разность между потенциалом электрода сравнения ( $E_{\text{ср}}$ ) и потенциалом индикаторного электрода ( $E_{\text{инд}}$ ):

$$E = E_{\text{ср}} - E_{\text{инд}} \quad (27)$$

Для расчета потенциала электрода сравнения используют уравнение:

$$E_{\text{ср}} = (E^0 + 2,303 \cdot RT/F) \cdot \text{pH} - E_{\text{инд}} \quad (28)$$

где  $E^0$  - стандартный электродный потенциал, В;

R- универсальная газовая постоянная,  $R=8,312$  Дж/моль;

T- абсолютная температура,  $T=293$  °К;

F- число Фарадея,  $F=96485$  Кл/моль.

Подставляя уравнение (28) в формулу (27), получаем:

$$E = (E^0 + 2,303 \cdot RT/F) \cdot \text{pH} - E_{\text{инд}} \quad (29)$$

Вычисляем рН, подставляя числовые значения:

$$\text{pH} = (E + E_{\text{инд}} - E^0) / (2,303 \cdot RT/F) = (0,005 + 0,699 - 0,2415) / (2,303 \cdot 8,312 \cdot 293) \cdot 96485 = 7,96$$

где  $E_{\text{инд}} = 0,699$ -электродный потенциал хингидронного электрода, В;

$E^0 = 0,2415$  - стандартный электродный потенциал каломельного электрода в насыщенном растворе КСl, В.

**Задача 2.** Вычислить рН раствора при 25 °С. В качестве индикаторного электрода использован водородный электрод, электрод сравнения - каломельный в 1 н. растворе КСl;  $E = 0,543$  В.

*Решение.* Значение рН рассчитывают по формуле (29), учитывая, что электродный потенциал водородного электрода  $E_{\text{инд}} = 0$ :

$$E = (E^0 + 2,303 \cdot RT/F) \cdot \text{pH}$$

где  $E^0$ - стандартный электродный потенциал каломельного электрода в 1 н. растворе КСl,  $E^0 = 0,2812$  В.

При  $T = 298 \text{ }^{\circ}\text{K}$  ( $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ )

$$E = E^0 + 0,0592 \text{ рН (см. пп. 2.2.3.3).}$$

Отсюда:  $\text{рН} = (E - E^0) / 0,0592$ .

Вычисляем рН, подставляя числовые значения:

$$\text{рН} = (0,543 - 0,2812) / 0,0592 = 4,42.$$

**Задача 3.** В стандартных растворах соли натрия с концентрацией  $C_{\text{Na}^+}$  - измерены электродные потенциалы натрийселективного электрода относительно хлорсеребряного электрода:

$C_{\text{Na}^+}$ , моль/л. ....  $1,0 \cdot 10^{-1}$ ;  $5,0 \cdot 10^{-2}$ ;  $5,0 \cdot 10^{-3}$ ;  $1,0 \cdot 10^{-3}$ ;  $5,0 \cdot 10^{-4}$ ;  $1,0 \cdot 10^{-4}$

$E$ , мВ..... 83,0      75,0      51,0      33,0      26,0      9,0

Образец массой  $0,1500 \text{ г}$ , содержащий натрий, растворили в мерной колбе вместительностью  $250,0 \text{ см}^3$ , и объём раствора довели до метки дистиллированной водой. Электродный потенциал натрийселективного электрода в этом растворе  $E_x = 41,0 \text{ В}$ . Вычислить массовую долю натрия в образце.

*Решение.* Строим градуировочный график в координатах  $E - \lg C_{\text{Na}^+}$  (рис.13):

$-\lg C_{\text{Na}^+}$  ..... 1 ;    1,3 ;    2,3 ;    3;    3,7 ;    4.

$E$ , мВ..... 83,0    75,0    51,0    33,0    26,0    9,0.

По графику для значения  $E_x = 41,0 \text{ В}$  находим значение  $-\lg C_{\text{Na}^+} = 2,7$  и вычисляем концентрацию ионов натрия  $C_{x,\text{Na}^+} = 10^{-2,7} = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$ .

Рассчитываем массовую долю ( $\omega_{\text{Na}}$ ) натрия в образце по формуле:

$$\omega_{\text{Na}} = C_{x,\text{Na}^+} \cdot VM / (1000\text{g}),$$

где  $C_{x,\text{Na}^+}$  - концентрация ионов натрия, найденная по графику, моль/дм<sup>3</sup>;

$V$  - вместимость мерной колбы, см<sup>3</sup>;

$M$  - молярная масса натрия, г/моль;

$g$  - масса анализируемого образца, г.

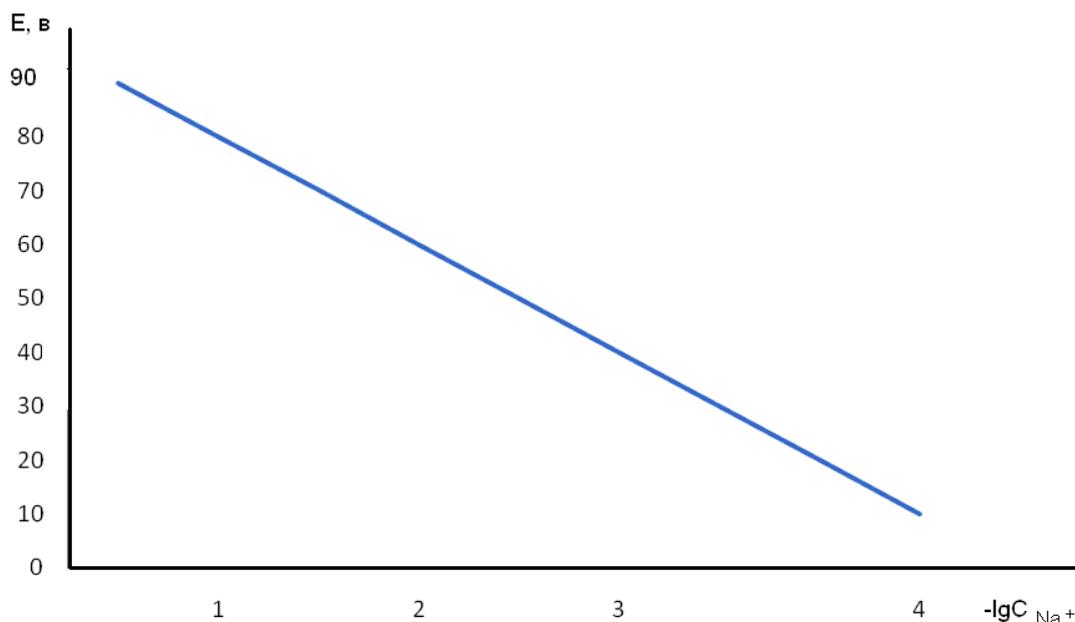


Рис. 13. Градуировочный график

**Задача 4.** Анализируемый раствор  $\text{CH}_3\text{COOH}$  разбавили в мерной колбе до  $250,0 \text{ см}^3$  и аликвоту  $10,0 \text{ см}^3$  оттитровали потенциметрически  $0,0987 \text{ М}$  раствором  $\text{NaOH}$ .

Определить содержание (г)  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в анализируемом растворе по следующим данным:

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

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

$\Delta V$ .....	3,00	1,00	0,50	0,40	0,10	0,10	0,40	0,50
$\Delta \text{pH}$ .....	0,48	0,35	0,31	0,70	1,73	1,72	0,71	0,27
$\Delta \text{pH} / \Delta V$ .....	0,16	0,35	0,62	1,75	17,3	17,2	1,78	0,54

Строим кривые потенциметрического титрования в координатах  $\text{pH} - V$  (рис.14) и  $\Delta \text{pH} / \Delta V - V$  (рис.15) и находим в точке эквивалентности объем  $0,0987 \text{ М}$  раствора  $\text{NaOH}$ , израсходованный на титрование уксусной кислоты:

$$V_{\text{э}}(\text{NaOH}) = 15,0 \text{ см}^3.$$

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

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

где  $V_{\text{Э}}(\text{NaOH})$  - объем раствора NaOH, израсходованный на титрование уксусной кислоты,  $\text{см}^3$ ;

$N$  - нормальность раствора NaOH, моль/ $\text{дм}^3$ ;

$V_{\text{К}}$  - вместимость мерной колбы,  $\text{см}^3$ ;

$M$  - молярная масса уксусной кислоты, г/моль;

$V_{\text{а}}$  - объем аликвоты,  $\text{см}^3$ .

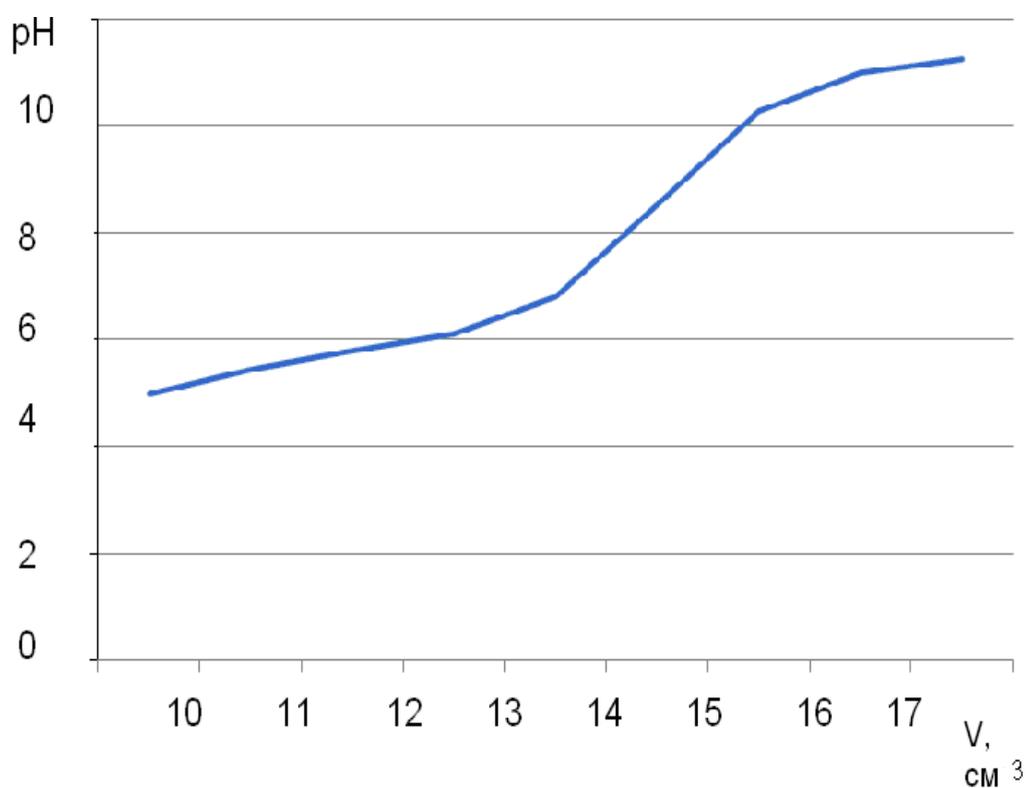


Рис. 14. Зависимость pH от объема раствора NaOH  
(кривая потенциометрического титрования)

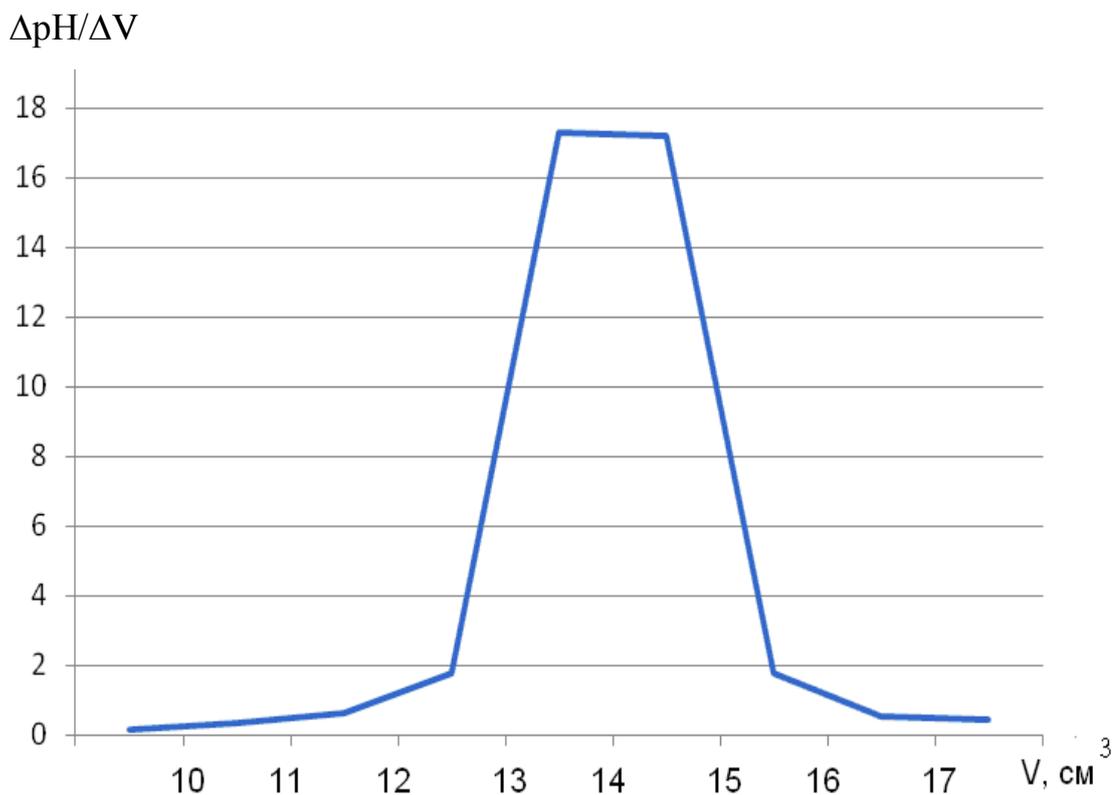


Рис. 15. Зависимость  $\Delta pH / \Delta V$  от объема раствора NaOH (дифференциальная кривая потенциометрического титрования)

Подставляя числовые данные, получаем:

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

**Задача 5.** Образец сплава меди массой 0,4989 г растворили, объем раствора довели до 200,0  $cm^3$ , отобрали аликвоту 25,0  $cm^3$  и потенциометрически оттитровали раствором тиосульфата натрия с титром по меди

$T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Cu}) = 0,02328 \text{ г} / \text{см}^3$ . Получили следующие данные:

$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3), \text{см}^3$ .....	1,00	1,30	1,42	1,45	1,48	1,50	1,52	1,55	1,6
E, мВ.....	487	465	440	421	398	320	246	200	178

Рассчитать массовую долю меди в сплаве.

*Решение.* Рассчитываем  $\Delta V$ ,  $\Delta E$ ,  $\Delta E / \Delta V$ :

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

Строим кривые потенциметрического титрования в координатах  $E - V$  (рис. 16) и  $\Delta E / \Delta V - V$  (рис. 17) и находим в точке эквивалентности объем раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , израсходованный на титрование ионов меди:

$$V_{\text{Э}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 1,5 \text{ см}^3.$$

Находим массовую долю меди в сплаве  $\omega$  (Cu) по формуле:

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

где  $V_{\text{Э}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$  - объем раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование ионов меди,  $\text{см}^3$ ;

$T$  – титр  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  по меди,  $\text{г} / \text{см}^3$ ;

$V_{\text{К}}$ – вместимость мерной колбы,  $\text{см}^3$ ;

$V_{\text{а}}$  - объем аликвоты,  $\text{см}^3$ ;

$g$  – масса навески сплава, взятого на анализ, г.

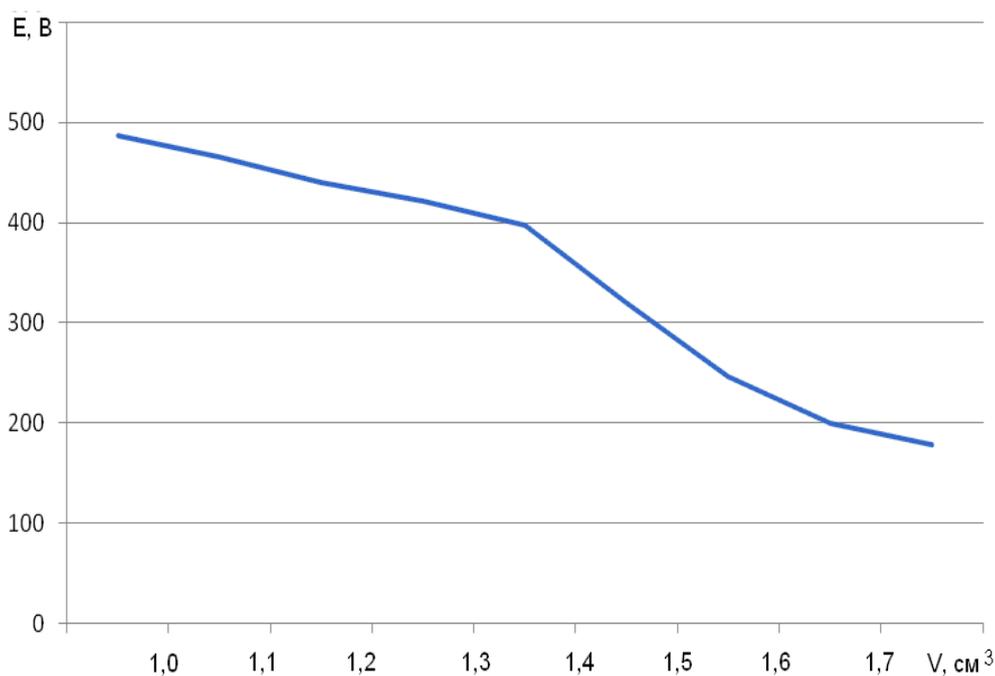


Рис. 16. Зависимость  $E$  от объема раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$   
(кривая потенциметрического титрования)

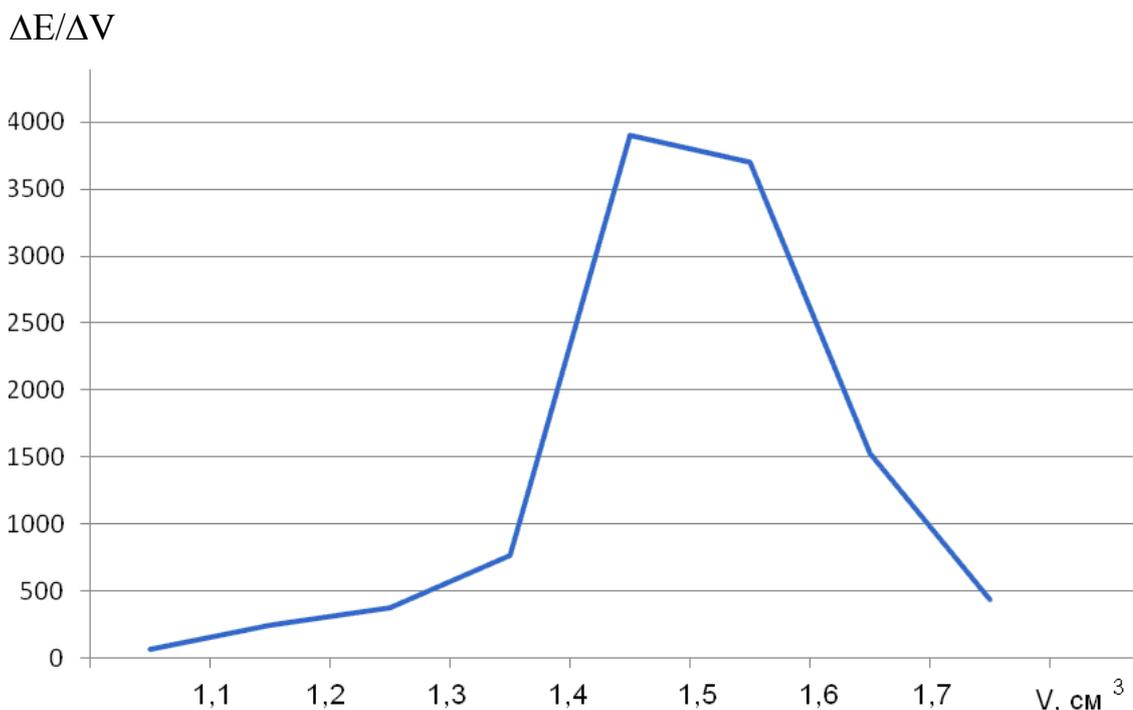


Рис. 17. Зависимость  $\Delta E / \Delta V$  от объема раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (дифференциальная кривая потенциометрического титрования)

Подставляя числовые данные, получаем

$$\omega(\text{Cu}) = 1,5 \cdot 0,02328 \cdot 200 / (25,0 \cdot 0,4989) = 0,56.$$

### Библиографический список

#### Основная литература:

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

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

#### Дополнительная литература:

Аналитическая химия /под ред. Ю.А.Золотова. - М.: Высшая школа, 2000. -463 с.

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

Будников Г.К. Основы современного электрохимического анализа. - М.: Мир, Бином ЛЗ, 2003.-302 с.

Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии. В 2 т. - М.: Мир, 1979. -917 с.

Аранович Г.И., Коршунов Ю.Н., Ляликов Ю.С. Справочник по физико-химическим методам исследования объектов окружающей среды / - Л.: Судостроение, 1979. -648 с.

Крешков А.П. Основы аналитической химии. - М.: Химия, 1977. -472 с.

Васильев В.П. Теоретические основы физико-химических методов анализа: учебное пособие для студентов вузов. - М.: Высшая школа, 1979. -183 с.

Потенциометрия: учебно-методическое пособие /В.Е.Гусев, В.А. Федоров, Г.Ф. Пругло, А.А. Комиссаренков; -СПб.: СПбГТУ РП, 2000.-35 с.

Аналитическая химия. Вопросы для самостоятельной работы студентов: методические указания /И.Н. Дмитриевич, В.А.Федоров, Г.Ф. Пругло, А.А. Комиссаренков; -СПб.: СПбГТУРП, 2007. -23 с.

Программное обеспечение и Интернет-ресурсы:

<http://nizrp.narod.ru>

[www.ximik.ru/enciklopedia/2/3657/html](http://www.ximik.ru/enciklopedia/2/3657/html)

## О Г Л А В Л Е Н И Е

<b>Введение</b> .....	3
<b>1. Основы потенциометрии</b> .....	4
<b>2. Прямая потенциометрия</b> .....	9
2.1. Методы определения концентрации в прямой потенциометрии.....	9
2.2. Электроды в потенциометрии.....	12
<b>3. Метод потенциометрического титрования</b> .....	33
3.1. Принцип метода потенциометрического титрования.....	33
3.2. Индикаторные электроды в различных методах потенциометрического титрования.....	35
3.3. Установка для потенциометрического титрования.....	36
3.4. Порядок выполнения потенциометрического титрования.....	38
3.5. Требования к оформлению отчета.....	40
<b>4. Правила безопасной работы в химической лаборатории</b> .....	41
<b>5. Лабораторные работы</b> .....	48
Лабораторная работа №1 «Потенциометрическое титрование кислот».....	48
Лабораторная работа №2 «Потенциометрическое титрование соды и щёлочи при совместном присутствии».....	49
Лабораторная работа №3 «Потенциометрическое определение гидрохинона».....	50
Лабораторная работа №4 «Потенциометрическое определение содержания активной щелочи и сульфида натрия в варочных щелоках».....	51
<b>6. Примерный перечень интерактивных работ</b> .....	53
<b>7. Вопросы для самостоятельной работы</b> .....	54
<b>8. Примеры решения задач</b> .....	56
<b>Библиографический список</b> .....	62

Учебное издание

Алексей Алексеевич Комиссаренков

Галина Федоровна Пругло

Валентин Александрович Федоров

## ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ

Учебно-методическое пособие

Редактор и корректор Н.П. Новикова

Техн.редактор Л.Я Титова

Темплан 2013, поз. 65

---

Подп. к печати 17.06.13. Формат 60X84/16 Бумага тип.№1.

Печать офсетная. Уч.- изд. л. 4,25; усл. печ. л. 4,25.

Изд. 65. Тираж 200 экз. Цена «С». Заказ

---

Ризограф Санкт-Петербургского государственного технологического  
университета растительных полимеров, 198095, СПб., ул. Ивана Черных, 4.