

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

**БРАТСКИЙ ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНЫЙ КОЛЛЕДЖ  
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ  
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«БРАТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Специальность 35.02.04  
Технология комплексной переработки древесины

**МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ**  
***ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА***  
***по МДК 01.07***  
**«ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА»**

Братск 2019

Составила (разработала) Павлова Н.М., преподаватель кафедры химико-механических дисциплин

Рассмотрено на заседании кафедры химико-механических дисциплин

« \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 20\_\_ г.

\_\_\_\_\_  
(Подпись зав. кафедрой)

Одобрено и утверждено редакционным советом

\_\_\_\_\_  
(Подпись председателя РС)

« \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 20\_\_ г.

№ \_\_\_\_\_

## Содержание

Введение .....	5
1 Электрохимические методы анализа.....	7
1.1 Классификация электрохимических методов анализа.....	7
2 Потенциометрический метод анализа.....	9
2.1 Теоретические основы метода. Уравнение Нернста.....	9
2.2 Электроды. Классификация электродов.....	10
2.2.1 Самостоятельная работа по теме «Электроды потенциометрического метода анализа.....	12
2.3 Потенциометрическое титрование. Кривые титрования.....	12
2.3.1 Самостоятельная работа по теме «Потенциометрическое титрование.....	16
2.4 Практическая работа «Потенциометрический метод анализа. Уравнение Нернста».....	16
2.5 Практическая работа «Построение кривых потенциометрического титрования».....	18
2.6 Вопросы к контрольной работе и устному зачету по теме «Потенциометрический метод анализа».....	21
2.7 Аппаратура потенциометрического метода анализа.....	22
2.8 Лабораторно-практическая работа «Устройство и принцип действия иономера ЭВ-74».....	27
3 Электрогравиметрический и кулонометрический методы анализа.....	28
3.1 Теоретические основы метода. Законы электролиза.....	28
3.2 Электрогравиметрический метод анализа.....	28
3.3 Кулонометрический метод анализа.....	30
3.4 Практическая работа «Вычисление количества вещества, силы тока и времени электролиза по законам Фарадея. Выход по току».....	33
3.5 Самостоятельная домашняя работа по теме «Электрогравиметрический метод анализа».....	36
3.6 Самостоятельная домашняя работа по теме «Электрогравиметрический метод анализа».....	37
3.7 Вопросы к устному зачету по теме «Электрогравиметрический и кулонометрический методы анализа».....	38
4 Кондуктометрический метод анализа.....	40
4.1 Теоретические основы метода.....	40
4.2 Аппаратура кондуктометрического метода анализа.....	42
4.3 Прямая кондуктометрия.....	44
4.4 Кондуктометрическое титрование.....	45
4.5 Практическое применение кондуктометрического метода анализа....	46
4.6 Лабораторно-практические работы.....	48
4.7 Вопросы для подготовки к зачету по теме «Кондуктометрический метод анализа».....	66

5	Полярографический метод анализа.....	68
5.1	Классическая полярография.....	68
5.2	Амперометрическое титрование.....	70
5.3	Практическая работа «Количественный полярографический анализ».....	71
5.3	Зачетные задачи по теме «Полярографический метод анализа.....	76
5.4	Вопросы к зачету по теме «Полярографический метод анализа».....	77
	Заключение.....	79
	Список использованных источников .....	80

## Введение

Методическое пособие по дисциплине «Физико-химические методы анализа», предназначено для студентов специальности 35.02.04 Технология комплексной переработки древесины.

Данное методическое пособие «Электрохимические методы анализа» по дисциплине физико-химические методы анализа содержит:

- лекционный материал;
- практические работы;
- лабораторно-практические работы;
- задания для самостоятельных работ;
- зачетные и контрольные задачи;
- вопросы для подготовки к зачетам.

В методическом пособии рассматривается материал следующих тем:

- классификация электрохимических методов анализа;
- потенциометрический метод анализа;
- кондуктометрический метод анализа;
- электрогравиметрический и кулонометрический методы анализа;
- полярографический метод анализа.

При изучении данной дисциплины студенты должны знать:

- теоретические основы электрохимических методов анализа;
- классификацию электрохимических методов анализа;
- потенциометрический, электрогравиметрический, кулонометрический, кондуктометрический и полярографический методы анализа;
- принцип действия и устройство приборов в физико-химическом методе анализа;
- правила безопасной работы на приборах.

Иметь навыки практического применения полученных знаний в решении аналитических задач.

Данное пособие составлено с целью оказания помощи студентам в изучении основ теории раздела «Электрохимические методы анализа» и приобретении навыков практической работы. Методическое пособие дает возможность самостоятельного изучения нового материала, закрепления полученных знаний на практике, пользуясь индивидуальными консультациями преподавателя. В результате работы с методическим пособием закрепляется навык работы с литературой, умение составлять краткие конспекты при использовании материала учебника. Формируется мотивация к выполнению самостоятельных работ по предложенным вопросам.

Индивидуальные задания, входящие в методическое пособие, дают возможность осуществлять систематический контроль за самостоятельной работой студентов и качеством знаний освоенного материала.

Такой методический комплекс дает возможность студенту в зависимости от его способностей распределить свои силы при изучении и закреплении нового материала. При использовании данного методического комплекса, есть возможность дифференцированного подхода к оценке знаний учащихся.

# 1 Электрохимические методы анализа

## 1.1 Классификация электрохимических методов анализа

Электроаналитическая химия включает электрохимические методы анализа, основанные на электродных реакциях и на переносе электричества через растворы.

Применение электрохимических методов в количественном анализе базируется на использовании зависимостей величин измеряемых параметров электрохимических процессов (разность электрических потенциалов, ток, количество электричества) от содержания определяемого вещества в анализируемом растворе, участвующего в данном электрохимическом процессе.

Электрохимические процессы - такие процессы, которые сопровождаются одновременным протеканием химических реакций и изменением электрических свойств системы, которую в подобных случаях можно назвать электрохимической системой.

В аналитической практике электрохимическая система обычно содержит электрохимическую ячейку, включающую сосуд с электропроводящим анализируемым раствором, в который погружены электроды.

Электрохимические методы анализа классифицируют по-разному.

По классификации, основанной на учете природы источника электрической энергии в системе, различают две группы методов.

Методы без наложения внешнего (постороннего) потенциала.

Источником электрической энергии служит сама электрохимическая система, представляющая собой гальванический элемент (гальваническую цепь). К таким методам относятся потенциометрические методы анализа. Электродвижущая сила - ЭДС - и электродные потенциалы в такой системе зависят от содержания определяемого вещества в растворе.

Методы с наложением внешнего (постороннего) потенциала.

К ним относятся кондуктометрический, вольтамперометрический, кулонометрический, электрогравиметрический методы анализа.

Классифицируют электрохимические методы анализа по измеряемому параметру электрохимической ячейки «показано в таблице 1».

Таблица 1- Классификация электрохимических методов анализа

Метод анализа	Условия измерения	Изменяемый параметр
Потенциометрия	$I = 0$	Потенциал $E$ , В
Вольтамперометрия	$I = f(E_{\text{налож}})$	Ток $I$ , мкА
Кулонометрия	$I = \text{const}$ или $E = \text{const}$	Количество электричества $Q$ , Кл
Электрогравиметрия	$I = \text{const}$ или $E = \text{const}$	Масса $m$ , г
Кондуктометрия	$I$ (1000 Гц)	Удельная электропроводность $\kappa$ , $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$ .

Электрогравиметрический анализ – определение ведут по массе выделенного на электроде вещества при электролизе раствора.

Кулонометрический анализ – определение количества электричества, затраченного на реакцию с определяемым веществом

Полярографический анализ – определяют зависимость тока, протекающего через электрохимическую ячейку, от приложенного к электроду потенциала.

потенциометрический анализ – определяют зависимость потенциала электрода от состава раствора.

Кондуктометрический анализ – определение ведут по зависимости электрической проводимости раствора от концентрации ионов в растворе.

По способу применения электрохимических методов различают прямые и косвенные методы.

Прямые методы. Измеряют электрохимический параметр как известную функцию концентрации раствора и по показанию соответствующего измерительного прибора находят содержание определяемого вещества в растворе.

Косвенные методы - это методы титрования, в которых окончание титрования фиксируют на основании измерения электрических параметров системы.

В соответствии с данной классификацией различают, например, прямую кондуктометрию и кондуктометрическое титрование, прямую потенциометрию и потенциометрическое титрование и т.д.

#### Вопросы для закрепления учебного материала:

1. Попробуйте дать определение электрохимическим процессам.
2. В чем сущность электрохимических методов анализа, на чем основаны электрохимические методы анализа.
3. Классификация электрохимических методов анализа. Как классифицируются электрохимические методы анализа по способу применения.
4. Попробуйте дать определение группе электрохимических методов без наложения внешнего потенциала. Приведите примеры.
5. Определите группы электрохимических методов с наложением внешнего потенциала. Приведите примеры.
6. Что собой представляет электрохимическая ячейка, в какой группе электрохимических методов она используется, и каков её принцип действия.
7. Что собой представляет электролитическая ячейка, в какой группе электрохимических методов она используется.

## 2 Потенциометрический метод анализа

### 2.1 Теоретические основы метода. Уравнение Нернста

Метод основан на измерении разности потенциалов, возникающей между индикаторным и стандартным электродами, опущенными в анализируемый раствор. Потенциал индикаторного электрода зависит от концентрации вещества в растворе, от соотношения концентраций редокс-пар, их природы, температуры и других факторов.

Значение равновесного потенциала для металлического электрода или для редокс-пар определяется уравнением Нернста формулы (1,2,3)

$$E = E_0 + \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \frac{\lg(C_{\text{ок}}^a)}{C_{\text{восст}}^b}, \quad (1)$$

При температуре  $T = 273 + 25^\circ\text{C} = 298 \text{ K}$ , уравнение Нернста имеет вид.

$$E = E_0 + \frac{0,059}{n} \cdot \frac{\lg(C_{\text{ок}}^a)}{C_{\text{восст}}^b}, \quad (2)$$

Или для металлического электрода, образующего электродную пару  $\text{Me}^{n+}/\text{Me}$

$$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = E_0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg[\text{Me}^{n+}], \quad (3)$$

где  $E_0$  – стандартный потенциал редокс-пары;  
 $n$  – передаваемых в ходе реакции электронов;  
 $C_{\text{ок}}^a$ ,  $C_{\text{восст}}^b$  – концентрации окисленной и восстановленной форм вещества соответственно в степенях их стехиометрических коэффициентов;  
 $R$  – универсальная газовая постоянная 8,314 Дж;  
 $F$  – постоянная Фарадея 96500 Кл.

Если одна из форм (окисленная или восстановленная) представляет собой твердую или газообразную фазу, то в уравнение Нернста подставляют концентрации растворенных форм.

Потенциометрические методы основаны на измерении электродвижущих сил (ЭДС).

$$E = E_1 - E_2, \quad (4)$$

где  $E$  – электродвижущая сила;

$E_1 - E_2$  – потенциалы электродов исследуемой цепи.

Потенциал одного электрода относительно другого определяют как разность потенциалов этих двух электродов в формуле (4), причем, всегда от большей величины вычитают меньшую. Например, ЭДС элемента составленного из медного и хлорсеребряного электродов при  $E_{Cu} = 0,337$  В и  $E_{х.с.} = 0,201$  В равна в формуле (4).

$$E = E_{Cu} - E_{х.с.} = 0,337 - 0,201 = 0,136 \text{ В}$$

Потенциометрические измерения проводят с помощью потенциометров в ячейке типа гальванического элемента. В ячейку, куда помещают исследуемый раствор, опускают два электрода – индикаторный и стандартный (электрод сравнения).

Вопросы для закрепления материала.

1. Зависимость между какими величинами устанавливает уравнение Нернста, пояснить смысл этих величин.
2. Дайте определение стандартному потенциалу.
3. Попробуйте записать уравнение Нернста для реакций, протекающих с участием ионов  $H^+$ .
4. Попробуйте записать уравнение Нернста для разбавленных растворов.

## 2.2 Электроды. Классификация электродов

Электроды первого рода. Электроды обратимы относительно ионов металла, из которого состоит электрод. При опускании такого электрода в раствор, содержащий катионы металла, образуется электродная пара  $Me^{n+}/Me$ , потенциал которой определяется (по уравнению 3). Например, медный электрод, опущенный в раствор соли меди  $Cu^{2+}$ , составляет электронную пару  $Cu^{2+}/Cu$ , потенциал которой зависит от концентрации  $Cu^{2+}$  (в формуле 3).

$$E_{Cu^{2+}/Cu} = E_0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg [Cu^{2+}] = 0,337 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg [Cu^{2+}]$$

Электроды второго рода. Электроды чувствительны к анионам и представляют собой металл  $Me$ , покрытый слоем нерастворимой его соли  $MA$  с анионом  $A^-$ , к которому чувствителен электрод. При контакте такого электрода с раствором, содержащим указанный анион  $A^-$ , возникает потенциал  $E$ , величина которого зависит от произведения растворимости соли  $PP_{MA}$  и концентрации

аниона  $[A^-]$  в растворе.  $[Me^+] =$  . И тогда уравнение (3) будет выглядеть следующим образом.

$$E_{Me^+/Me} = E_0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{ПР}{[A^-]} \quad (5)$$

Инертные электроды. Это электроды, представляющие собой пластину или проволоку, изготовленные из трудноокисляемых металлов – платины, золота, палладия. Применяются они для измерения потенциала (E) в растворах, содержащих окислительно-восстановительную пару (например,  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ ;  $Ce^{4+}/Ce^{3+}$ ;  $MnO_4^-$ ,  $H^+/Mn^{2+}$ ,  $H_2O$  и др.).

Потенциал такого электрода, не принимающего непосредственного участия в электрохимической реакции, определяется соотношением концентраций окисленной и восстановленной форм по уравнению Нернста.

Мембранные электроды. В работе мембранных электродов используется не электрохимическая реакция с переносом электрона, а разность потенциалов, возникающая на границе раздела фаз, и равновесие обмена ионов между мембраной и раствором. В обычных конструкциях мембранных электродов мембрана разделяет исследуемый раствор и вспомогательный внутренний раствор. Электроды различного типа имеют мембрану, на которой возникает мембранный потенциал E. Величина E зависит от разности концентраций одного и того же иона по разные стороны мембраны. Простейшим и наиболее употребительным мембранным электродом является стеклянный электрод ( в соответствии с рисунком 3, в).

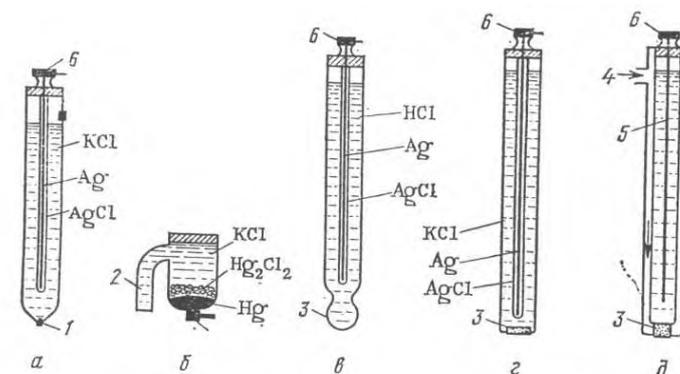


Рисунок 1 - Электроды для электрохимического измерений

1 – фитиль; 2- электролитический мост; 3 – мембрана; 4 – ввод органической фазы; 5 – внутренний электрод; 6 – клемма для присоединения электрода к прибору.

Потенциометрические измерения проводят, опуская в раствор два электрода – индикаторный и электрод сравнения (стандартный электрод). Применяются несколько видов индикаторных и стандартных электродов.

Индикаторный электрод – электрод, потенциал которого реагирует на изменение концентрации определяемого иона. В качестве индикаторного электрода используют: стеклянные, металлические, мембранные электроды.

Требования, предъявляемые к индикаторным электродам:

- необходимо, чтобы его потенциал был, воспроизводим, и устанавливался достаточно быстро;
- электрод должен обладать определенной химической устойчивостью, чтобы не реагировать с другими компонентами анализируемого раствора.

Электрод сравнения – электрод с постоянным потенциалом, относительно которого измеряют потенциал индикаторного электрода. Потенциал электрода сравнения не реагирует на изменение концентрации определяемого иона. Электродами сравнения служат насыщенные каломельный или хлорсеребряный электроды, имеющие постоянный потенциал. Электроды сравнения должны быть устойчивыми во времени воспроизводимым потенциалом, не меняющимся при прохождении небольшого тока.

### 2.2.1 Самостоятельная работа по теме «Электроды потенциометрического метода анализа»

Используя лекционный материал, учебник Пономарев В.Д. Аналитическая химия. 2т. Москва. Высшая школа. 1982г и пояснения преподавателя, составьте краткий конспект по теме «Электроды потенциометрического метода анализа» в виде предложенной таблицы.

Задание:

1. Заполните соответствующие графы предложенной таблицы 2. Для этого необходимо зарисовать схему электрода (графа 2). Составить описание его устройства и принцип действия, правила работы с ним (графа3). Отметить достоинства и недостатки соответствующих электродов (графа 4,5)
2. Дайте определение электродам первого и второго рода, приведите примеры.
3. Дайте определение индикаторным электродам и электродам сравнения.

Таблица 2 – Электроды потенциометрического метода анализа

Электрод	Рисунок	Характеристика электрода	«+»	«-»
1	2	3	4	5
Каломельный				
Хлорсеребряный				
Стеклянный				
Ионоселективный				

### 2.3 Потенциометрическое титрование. Кривые титрования

Потенциометрия применяется для количественного определения веществ путем прямых измерений потенциала индикаторного электрода (определение рН, рNa, рСl и т.д.) и потенциометрическим титрованием.

Потенциометрическим титрованием проводят количественное определение данного вещества в растворе, путем титрования стандартным раствором соответствующего реагента. Потенциометрическое титрование проводят в тех случаях, когда химические индикаторы использовать нельзя или при отсутствии подходящего индикатора. В потенциометрическом титровании в качестве индикатора используют индикаторный электрод, реагирующий на изменение концентрации титруемого иона.

При титровании в исследуемый раствор опускают индикаторный электрод и электрод сравнения.

В процессе титрования изменяется концентрация ионов, что регистрируется на шкале измерительного прибора потенциометра. Записав показания потенциометра в единицах рН или мВ, строят график их зависимости от объема титранта (кривую титрования), определяют точку эквивалентности и объем титранта, израсходованный на титрование.

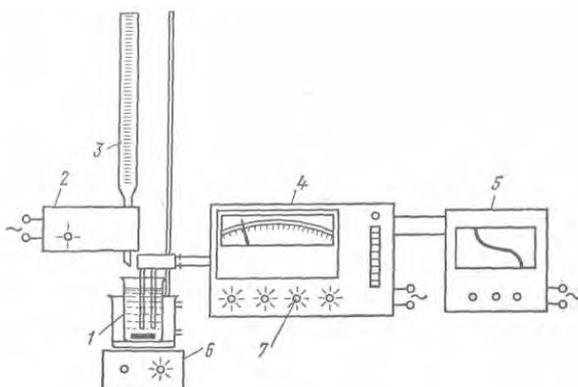


Рисунок 2 - Схема установки для потенциометрического титрования.

Для ускорения процесса потенциометр 4 часто объединяют с блоком автоматического титрования 2, с бюреткой 3 и самописцем 5 (в соответствии с рисунком 2). Блок автоматического титрования производит автоматическое периодическое отмеривание определенных порций титранта и останавливает отмеривание в необходимый момент. Самописец регистрирует на бумажной ленте кривую титрования. В простейшем случае для потенциометрического титрования собирают установку, состоящую из стакана 1, магнитной мешалки 6, индикаторного электрода, электрода сравнения, бюретки и потенциометра (в соответствии с рисунком 2).

Проводят титрование, записывая показания прибора в единицах рН или мВ. Возле точки эквивалентности титрант добавляют по каплям. После точки эквивалентности титрование продолжают, добавляя ещё некоторый объем титранта. По полученным данным строят кривую титрования.

В потенциометрическом титровании могут быть использованы реакции:

- нейтрализации;
- осаждения;
- комплексообразования;
- окисления-восстановления.

В потенциометрическом титровании применимы почти все стандартные растворы, используемые в титриметрическом анализе.

Для любого потенциометрического титрования необходим индикаторный электрод и электрод сравнения. Индикаторный электрод должен реагировать на изменение концентрации определяемых веществ, то есть для каждой реакции необходим свой индикаторный электрод, зависящий от концентрации и температуры.

Исключением являются реакции окисления-восстановления и нейтрализации, для которых электроды универсальны. Для окислительно-восстановительных реакций – Pt, Au (индифферентный электрод).

Для реакции нейтрализации – любой индикаторный электрод, функционирующий как водородный, т.е. обратимый относительно ионов водорода (стеклянный, хингидронный и др.).

Электроды сравнения могут служить такие электроды, на которых при соприкосновении с подходящим раствором возникают лишь обратимые электрохимические реакции. Благодаря этому приобретаемые ими с большой скоростью потенциалы устойчивы и меняются только с изменением температуры.

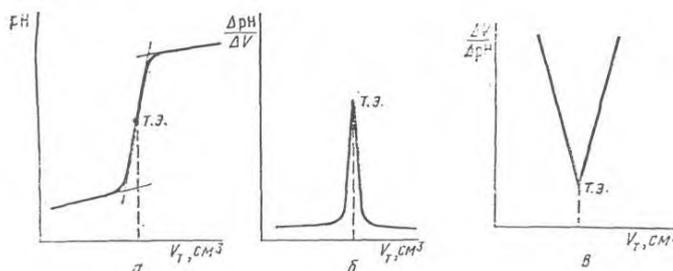


Рисунок 3 - Кривые потенциометрического титрования

Результаты потенциометрического титрования обрабатываются графически, построением кривых титрования. В потенциометрическом титровании различают следующие кривые титрования: интегральная, дифференциальная и кривая Грана (в соответствии с рисунком 3).

Для построения интегральной (обычной) кривой титрования (в соответствии с рисунком 3а), по оси абсцисс откладывается объем прилитого титранта ( $V_{мл}$ ), а по оси ординат – соответствующее значение рН или  $E(э.д.с.)$  По кривой титрования определяют точку эквивалентности, которая находится в середине скачка титрования. Для этого проводят касательные к участкам кривой титрования и по середине касательной скачка титрования определяют точку эквивалентности.

Более простым и точным способом нахождения точки эквивалентности является графическое изображение зависимости первой производной от объема, прибавленного титранта, т.е.  $\Delta E/\Delta V$  от  $V$  (или  $\Delta pH/\Delta V - V$ ) – дифференциальная кривая (в соответствии с рисунком 3б). Для построения дифференциальной кривой определяют изменение  $pH$  и  $V$ :

$$\begin{array}{ll} \Delta pH_1 = pH_2 - pH_1 & \Delta V_1 = V_2 - V_1 \\ \Delta pH_2 = pH_3 - pH_2 & \Delta V_2 = V_3 - V_2 \\ \Delta pH_{n-1} = pH_n - pH_{n-1} & \Delta V_{n-1} = V_n - V_{n-1} \end{array}$$

Найдя отношение  $\Delta pH/\Delta V$ , строят дифференциальную кривую титрования (в соответствии с рисунком 3б), откладывая полученные значения первых разностей против середины интервала изменения объема. Например, если  $V_1 = 1,8$  мл, а  $V_2 = 1,9$  мл, то первую разность следует отложить против  $V = 1,85$  мл. Точку эквивалентности определяют по положению максимума на кривой  $\Delta pH/\Delta V - V$ .

Более точно точку эквивалентности можно определить методом Грана (в соответствии с рисунком 3в), по которому строят зависимость между  $\Delta V/\Delta E$  от объема  $V_T$  титранта. Перед точкой эквивалентности и после нее кривая Грана линейна, а сама точка эквивалентности находится как точка пересечения этих прямых (в соответствии с рисунком 3в). Достоинства и удобства метода Грана особенно заметны при анализе разбавленных растворов, позволяя определить точку эквивалентности с достаточной точностью вследствие линейности графика.

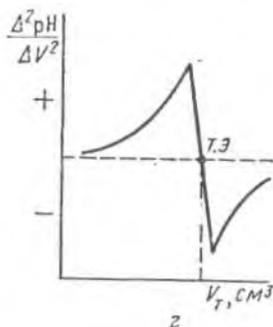


Рисунок 4 – Кривая титрования по второй производной

Помимо графических применяют расчетный метод определения точки эквивалентности потенциометрического титрования, основанный на получении второй производной от  $\Delta E/\Delta V$  или от  $\Delta pH/\Delta V$  (в соответствии с рисунком 4г).

Для нахождения конечной точки по кривой зависимости  $\Delta^2 pH/\Delta V^2$  от  $V$ , соединяют концы обеих ветвей кривой, которые находятся с разных сторон оси абсцисс.

Точка пересечения прямой с осью абсцисс дает объем титранта, отвечающий конечной точке титрования.

При построении второй дифференциальной кривой (в соответствии с рисунком 4г) определяют вначале  $\Delta^2 pH = \Delta pN_1 - \Delta pN_2$ , затем  $\Delta^2 pN / \Delta V^2$ . Вторые разности откладывают против тех же значений объема  $V$ , что и при построении интегральной кривой.

### **2.3.1 Самостоятельная работа по теме «Потенциометрическое титрование»**

Используя материал лекции данной преподавателем, учебник Пономарева В.Д. Аналитическая химия. 2т. Москва. Высшая школа. 1982г, попробуйте самостоятельно ответить на следующие вопросы:

1. Рассмотрите кривые потенциометрического титрования. Начертите в тетрадь графики кривых потенциометрического титрования.
2. Составьте описание кривых потенциометрического титрования (обычной кривой, дифференциальной, кривой Грана).
3. В каких координатах строят эти кривые титрования. Как на каждой из них определяется точка эквивалентности.
4. Опишите, какие виды потенциометрического титрования применяются на практике. Охарактеризуйте сущность каждого из них.
5. Какие электроды используются в каждом виде потенциометрического титрования.
6. Зарисуйте в тетрадь схему установки для потенциометрического титрования (в соответствии с рисунком 2), данного пособия и составьте её описание.

### **2.4 Практическая работа «Потенциометрический метод анализа. Уравнение Нернста»**

#### Цель работы:

- научиться на практике применять знания, полученные при изучении теоретических основ потенциометрического метода анализа;
- развивать навыки и умение в решении аналитических задач.

Для успешного выполнения практической работы, необходимо вспомнить теоретические основы потенциометрического метода анализа. Для этого внимательно рассмотрите в данном пособии подраздел 2.1 «Теоретические основы потенциометрии. Уравнение Нернста».

#### Пример 1.

Вычислить  $PP_{AgCl}$  при  $18^\circ C$ , если реальный электродный потенциал серебряного электрода, опущенного в насыщенный раствор  $AgCl$ , равен  $0,518$  В относительно водородного электрода.

Решение.

Концентрацию  $\text{Ag}^+$  находим по уравнению Нернста в формуле (3)

если  $E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = +0,800\text{В}$  (по таблице);  $n = 1$ ;  $T = 273 + 18^\circ = 291\text{К}$ ; тогда

$$+0,518 = +0,800 + \frac{2,303 \times 8,314 \times 291}{1 \times 96500} \lg[\text{Ag}^+]$$

отсюда  $\lg [\text{Ag}^+] = \frac{(0,518 - 0,800) \times 96500}{2,303 \times 8,314 \times 291} = -4,885$ ;

$$[\text{Ag}^+] = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$$

$$\text{ПР} = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+]^2 = (1,3 \cdot 10^{-5})^2 = 1,69 \cdot 10^{-10}$$

### Пример 2.

Вычислить реальный электродный потенциал медного электрода, опущенного в 0,02н раствор соли меди при  $30^\circ\text{C}$ , относительно стандартного водородного электрода.

Решение.

Реальный электродный потенциал можно рассчитать по уравнению Нернста в формуле (1).

$$E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,345 \text{ В}; n = 2; 2,303 \text{ RT/F} = 0,060 \text{ (при } 30^\circ\text{C)},$$

$$E = +0,345 + \frac{0,060}{2} \lg 0,02 = 0,345 + 0,03 \cdot (-1,7) = +0,294 \text{ В.}$$

Задачи для самостоятельного решения по теме:  
«Потенциометрический метод анализа. Уравнение Нернста».

### Задача 1.

Вычислить потенциал кадмиевого электрода в 0,05н азотнокислого кадмия относительно стандартного водородного электрода при  $25^\circ\text{C}$ .

Ответ: 0,447 В.

### Задача 2.

В стандартных растворах  $\text{CdSO}_4$  с различной активностью  $\text{Cd}^{2+}$  были измерены электродные потенциалы кадмий селективного электрода относительно хлорсеребряного электрода:

$a_{\text{Cd}}$ , моль/дм <sup>3</sup>	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
E, мВ	75,0	100	122	146	170

По этим данным построить градуировочный график в координатах E –  $\lg a_{\text{Cd}}$ .

Исследуемый раствор соли кадмия объёмом 10,0 мл разбавили водой до 50,0 мл и измерили электродный потенциал кадмий селективного электрода в полученном растворе  $E_x = 94$  мВ. Определить активность исследуемого раствора соли кадмия (моль/дм<sup>3</sup>).

Ответ:  $8,9 \cdot 10^{-2}$  моль/ дм<sup>3</sup>;

## **2.5 Практическая работа «Построение кривых потенциометрического титрования»**

### Цели практической работы:

-научиться развивать навыки и умения в решении задач по теме «Потенциометрический метод анализа»;

-научиться производить необходимые расчеты, связанные с определением электродного потенциала в соответствии с уравнением Нернста.

-научиться строить различные виды кривых потенциометрического титрования.

-научиться в аналитической практике применять навыки расчетов, построения графиков кривых титрования и нахождения точки эквивалентности на кривых титрования.

### Оборудование:

-методическое пособие по выполнению практической работы;

-индивидуальное задание по решению задач.

### Компетентности:

ОК-1. Понимать сущность и социальную значимость своей будущей профессии.

ОК-6. Работать в коллективе и в команде, эффективно общаться с коллегами, руководством, потребителями.

Решение задач следует сопровождать подробными математическими вычислениями. Графики необходимо строить на миллиметровке, обязательно указывая на них точку эквивалентности.

Чтобы успешно выполнить практическую работу, необходимо вспомнить теоретические основы потенциометрического титрования. Для этого, поработайте с подразделом 2.3 «Потенциометрическое титрование. Кривые потенциометрического титрования», данного методического пособия.

Для решения предложенных задач воспользуйтесь материалом (подраздела 2.3). Внимательно посмотрите, каким образом строятся различные кривые потенциометрического титрования. Проверьте себя, правильно ли вы рассчитываете величины для построения кривых потенциометрического титрования. Обратите внимание, как на графике откладывается объём при построении дифференциальной кривой и кривой Грана (материал подраздела 2.3).

Предложенные задачи решаются совместно с преподавателем.

Решение типовых задач.

### Задача 1.

Навеска 1,5г стали путем ряда операций переведена в раствор и, содержащийся в ней  $Mn^0$  окислен до  $MnO_4^-$ . Проведено потенциометрическое титрование приготовленного раствора 0,1н раствором  $FeSO_4$ . получены следующие данные (кислая среда):

$V_{FeSO_4, мл}$	0	5	10	15	16	17	18	19	20	22	25
E (в)	0,81	0,84	0,855	0,86	0,858	0,84	0,56	0,53	0,52	0,51	0,505.

Построить обычную кривую титрования и определить процентное содержание марганца в навеске.

### Задача 2.

Построить кривую титрования и определить концентрацию хлорида натрия в исследуемом растворе (г), если при потенциометрическом титровании 20 мл исследуемого раствора азотнокислым серебром с концентрацией 0,2 моль/л получены следующие данные:

$V_{AgNO_3, мл}$	15	20	22	24	24,5	25	25,1	25,5	26
E, мВ	307	328	342	370	388	517	606	646	650.

### Задача 3.

При титровании 25,0 см<sup>3</sup> раствора уксусной кислоты 0,01 н раствором NaOH были получены следующие данные:

$V_{NaOH, см^3}$	15,0	16,0	17,0	17,5	18,0	18,5	19,0	20,0
pH	5,4	5,6	5,85	6,1	6,5	9,7	10,3	10,7
$\Delta pH / \Delta V$	0,2	0,25	0,50	0,8	6,18	1,2	04	

Рассчитайте нормальность раствора уксусной кислоты.

Ответ: 0,074н.

После выполнения практической работы необходимо самостоятельно решить зачетные задачи на построение кривых потенциометрического титрования.

## Зачетные задачи

### Задача 1

Анализируемый раствор соляной кислоты разбавили в мерной колбе до 100 мл и аликвоту объёмом 20 мл оттитровали потенциометрически 0,1М раствором едкого натра.

Построить кривые титрования в координатах pH –V;  $\Delta pH / \Delta V$ -V и определить массу соляной кислоты в растворе (мг) по следующим данным:

#### Вариант 1.

$V_{NaOH, мл}$	1,5	1,8	1,9	1,95	1,98	2,0	2,02	2,05	2,1
pH	2,64	3,05	3,36	3,64	4,05	6,98	9,95	10,53	10,65

#### Вариант 2.

$V_{\text{NaOH}}$ , мл	1,30	1,50	1,60	1,65	1,68	1,70	1,72	1,74	1,80
pH	1,78	3,03	3,34	3,64	4,03	6,98	9,96	10,36	10,65

Ответ: 1) 36,5 мг; 2) 31,0 мг.

### Задача 2.

Построить кривые потенциометрического титрования в координатах pH – V;  $\Delta \text{pH}/\Delta V$ -V и определить концентрацию раствора уксусной кислоты ( $\text{г}/\text{дм}^3$ ), если при титровании 10 мл этой кислоты 0,1М раствором едкого калия получили следующие результаты:

#### Вариант 1.

$V_{\text{кон}}$ , мл	15	18	19	19,5	19,9	20,0	20,1	20,5	21
pH	5,22	5,71	6,04	6,35	7,05	8,79	10,52	11,22	11,51

#### Вариант 2.

$V_{\text{кон}}$ , мл	10	13	14	14,5	14,9	15,0	15,1	15,5	16
pH	5,05	5,56	5,58	6,19	6,92	8,82	10,59	11,29	11,58

Ответ: 1) 12,01 г/л; 2) 9,01 г/л.

### Задача 3.

Навеску установочного вещества массой  $m$  г растворили в мерной колбе на 50,0 мл и довели раствор до метки. При потенциометрическом титровании 5,0 мл полученного раствора хлорной кислотой получили следующие результаты:

#### Вариант 1 (гидрофталат калия $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ , $m=0,3996\text{г}$ ).

$V_{\text{HClO}_4}$ , мл	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0	2,2	2,4	2,6
E, мВ	383	389	398	420	509	547	562	568

#### Вариант 2 (дифенилгуанидин $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3$ $m=0,4003\text{г}$ ).

$V_{\text{HClO}_4}$ , мл	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0	2,2	2,4	2,6	2,8
E, мВ	382	389	402	419	473	594	622	636	644

#### Вариант 3 (карбонат натрия $\text{Na}_2\text{CO}_3$ $m=0,2500\text{г}$ ).

$V_{\text{HClO}_4}$ , мл	3,6	3,8	4,0	4,2	4,	4,6	4,8	5,0	5,2
E, мВ	431	439	450	465	486	523	550	566	575

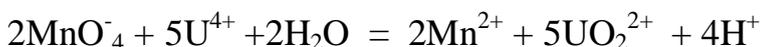
Построить кривые потенциометрического титрования в координатах E-V и  $\Delta E/\Delta V$ -V и вычислить молярную концентрацию эквивалента раствора хлорной кислоты по:

- 1) гидрофталату калия;
- 2) дифенилгуанидину;
- 3) соде.

Ответ: 1) 0,103моль/л; 2) 0,09028моль/л; 3) 0,1046моль/л.

Задача 4.

Навеску руды массой 0,0800г растворили, уран перевели в уран (IV) и оттитровали потенциометрически 0,01Н раствором  $\text{KMnO}_4$  (экв=1/5)



Построить кривые титрования в координатах E-V и  $\Delta E/\Delta V$ -V, и вычислить массовую долю урана в руде по следующим данным:

$V_{\text{KMnO}_4}$ , мл	2,0	10,0	16,0	17,8	18,0	18,2	20,0
E, мВ	301	330	359	389	1170	1480	1500

Ответ: 26078%

После сдачи практических работ по решению задач необходимо подготовиться к зачету по теме «Потенциометрический метод анализа» по предложенным вопросам 2.6.

## **2.6 Вопросы к контрольной работе и устному зачету по теме «Потенциометрический метод анализа»**

1. На чем основан потенциометрический метод анализа.
2. Какая зависимость выражается уравнением Нернста. Поясните смысл входящих в него величин.
3. Что представляют собой электроды 1 и 2 рода. Приведите примеры этих электродов.
4. Какие функции выполняют индикаторные электроды и электроды сравнения. Укажите требования, которые к ним предъявляются.
5. Приведите схему установки для потенциометрического титрования.
6. В чем сущность потенциометрического определения рН раствора. Какие индикаторные электроды могут быть использованы для определения рН.
7. Как устроен стеклянный электрод. Каким образом можно определить потенциал этого электрода. Укажите достоинства и недостатки стеклянного электрода.
8. Каким образом устроен хлорсеребряный электрод. Укажите достоинства и недостатки хлорсеребряного электрода.
9. Каковы основные типы ионоселективных электродов. Как они устроены. Какие имеют характеристики.
10. В каких координатах строят кривые потенциометрического титрования. Чем обуславливается выбор координат кривых титрования.

11. Поясните принцип действия иономера и правила работы на нем. Каким образом готовят электроды к работе.

12. Назовите соответствующие пары электродов и приведите примеры потенциометрического титрования с использованием:

- реакций кислотно-основного взаимодействия;
- реакций осаждения;
- реакций комплексообразования;
- реакций окисления - восстановления.

## 2.7 Аппаратура потенциометрического метода анализа

### 2.7.1 устройство иономера ЭВ-74

Иономер состоит из преобразователя и подставки, предназначенной для крепления электродов и установки сосудов с контролируемым раствором.

Преобразователь. Общий вид преобразователя и элементы его конструкции показаны (в соответствии с рисунком 5). Для удобства монтажа и обслуживания при ремонте наклонная лицевая панель 9 (в соответствии с рисунком 5) укреплена таким образом, что при снятии задней стенки и нижней планки она может быть откинута вперед после откручивания 2 винтов.

На лицевой панели располагаются органы оперативного управления и показывающий прибор 1. Органы заводской настройки и регулировки 7 расположены под лицевой панелью.

На шкале показывающего прибора имеются следующие оцифровки: «-1 - 19» для измерения на широком диапазоне и «0 - 5» для измерения на узких диапазонах (показания прибора суммируются со значением, соответствующим началу диапазона). Для удобства диапазон «- 1 - 4» имеет дополнительную оцифровку. Для установки температуры измеряемого раствора имеется оцифровка «0 - 100».

К органам оперативного управления относятся:

- тумблер «сеть»;
- ручки переменных резисторов «калибровка», «крутизна», «рХ» и «температура раствора»;
- пять кнопок выбора рода работы «анионы/катионы (+/-)», « $x'/x''$ », «mV», «рХ», и « $t^{\circ}$ »;
- пять кнопок диапазона измерения: «-1 - 19», «-1 - 4», «4 - 9», «9 - 14», «14 - 9»;
- корректор показывающего прибора.

Кнопка «анионы/катионы (+/-)» позволяет производить измерение активности аниона или положительных потенциалов в отжатом и катионов или отрицательных потенциалов в нажатом положениях.

Кнопка « $x'/x''$ » -измерение активности одновалентных или двухвалентных ионов соответственно в отжатом или нажатом положениях; кнопка с зависимой фиксацией «mV», «рХ» и « $t^{\circ}$ » позволяют включить прибор в режим

милливольтметра («mV»), иономера («рХ») или установки температуры раствора при ручной термокомпенсации («t<sup>0</sup>»).

При настройке ручками, выведенными на лицевую панель, следует учитывать, что в приборе применены потенциометры с высокой разрешающей способностью, которые имеют зоны плавной и грубой регулировки.

Резисторы «калибровка», «крутизна» и «рХ» служат для оперативной настройки прибора на данную электродную систему.

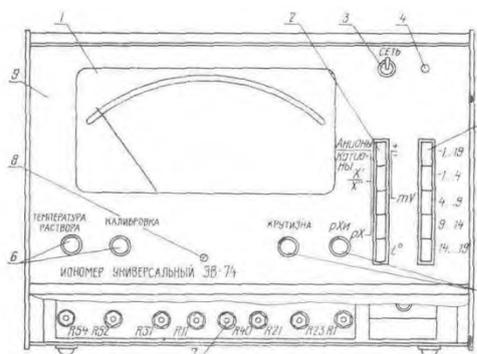
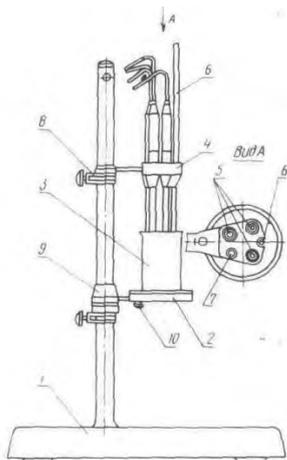


Рисунок 5 - Преобразователь (вид спереди)

1 – показывающий прибор; 2 – кнопки выбора для работы; 3 – выключатель сети; 4 – индикация включения; 5 – кнопка выбора диапазона измерения; 6 – ручки оперативного управления прибором; 7 – оси переменных резисторов заводской настройки и регулировки прибора; 8 – корректор нуля; 9 – лицевая панель.

**Подставка.** Подставка (в соответствии с рисунком 6) состоит из основания, на котором закрепляется труба. На трубе закрепляются два кронштейна 8 и 9, которые могут регулироваться на высоте. На кронштейне 8 закрепляются держатели электродов 4. Кронштейн 9 может поворачиваться вокруг вертикальной оси. На нем закрепляются столик или упор термостатированной ячейки.



## Рисунок 6 – Подставка

1 - подставка; 2 - столик поворотный; 3 – стакан с раствором; 4 – держатель; 5 – электроды; 6 – термометр; 7 – автоматический термокомпенсатор; 8,9 – кронштейны; 10 – зажимной винт.

Для того чтобы сменить раствор, необходимо приподнять стаканчик и отвести столик в сторону.

Подготовка к работе. Перед началом работы прибор и магнитная мешалка обязательно заземляются. Проверяется и при необходимости устанавливается механический нуль показывающего прибора. Переключатели прибора устанавливаются в положении « $t^0$ » и « - 1 - 19 », после чего прибор включается в сеть и прогревается в течение 30 минут. В зависимости от вида измерений выбираются необходимые электроды и принадлежности и собирают подставку (в соответствии с рисунком 6). Подготовку электродов производят в соответствии с указаниями, изложенными в паспортах на электроды.

### 2.7.2 Порядок работы

При эксплуатации прибора для его калибровки применяются контрольные растворы. При измерении рН в качестве контрольных используются стандартные буферные растворы (в дальнейшем все растворы названы контрольными).

Необходимо учесть, что при длительном хранении или многократном использовании контрольные растворы портятся и необходимо стремиться работать со свежеприготовленными растворами. Перед погружением в раствор электроды необходимо промыть дистиллированной водой и удалять затем остатки воды фильтровальной бумагой.

Температурная компенсация используется при измерении рХ электродными системами с нормированными значениями координат изопотенциальной точки Еи, рХи.

Ручная термокомпенсация используется при постоянной температуре растворов, автоматическая – при изменяющейся температуре. При настройке и в процессе измерения следует использовать один и тот же вид термокомпенсации.

Во всех случаях, когда измерение непосредственно не производится, должна быть нажата кнопка « $t^0$ », при этом переключатель «термокомпенсатор» (в соответствии с рисунком 6) должен находиться в положении «ручное» или в положении «автоматическое» при подключенном автоматическом термокомпенсаторе.

Отсчет показания производить после его установления, время которого зависит от буферной емкости растворов. Обычно время установления показаний не превышает 3 мин, однако в некоторых растворах оно может достигать 10 мин. При использовании автоматического термокомпенсатора отсчет производить не ранее чем через 3 мин.

При работе с прибором отсчет показаний при диапазонах «-1 - 4» и «-1 - 19» рН следует производить по шкалам показывающего прибора иономера с соответствующей оцифровкой.

При работе на других диапазонах при отсчете следует пользоваться шкалой «0 - 5», показания которой необходимо суммировать со значением нижнего предела выбранного диапазона измерения (4, 9 или 14 рХ).

Температурная компенсация действует на всех диапазонах измерения рХ. Для установки температуры раствора при ручной термокомпенсации необходимо:

- переключатель «термокомпенсатор» установить в положение «ручное»;
- нажать кнопку одного из диапазонов измерения, кроме «-1 - 19»;
- нажать кнопку « $t^0$ » и ручкой «температура раствора» установить стрелку показывающего прибора на значение по шкале 0 - 100 в соответствии с измененной температурой раствора.

### 2.7.3 Настройка и измерение рХ

Перед измерением рХ иономер должен быть настроен на данную электродную систему по одной из изложенных ниже методик. Настройка иономера для работы с электродными системами, имеющими нормированные значения координат изопотенциальной точки Е, рХ.

Для настройки необходимы три раствора:

- контрольный раствор А с минимально возможным значением рХ и температурой 20°С,

- контрольный раствор В с максимально возможным значением рХ и температурой 20°С;

- контрольный раствор С со значением рХ, максимально удаленным от координаты рХ применяемой электродной системы, и температурой, близкой к предельному значению температуры контролируемого раствора.

рХ растворов А и В должны лежать в диапазоне измерений (линейности) применяемой электродной системы, а значение рХ одного из них предпочтительно иметь близким к рХ (или диапазону рХ) контролируемого раствора. В качестве раствора С можно использовать один из растворов А или В (с рХ более удаленным от рХи) с температурой, указанной для раствора С.

При настройке иономера необходимо учитывать особенность, заключающуюся в том, что настройка иономера проводится по разности рХ контрольных (стандартных) растворов. При этом значение рХ первого раствора (в независимости от его значения) предварительно устанавливается на нижний предел диапазона «-1 - 4» (нуль шкалы «0 - 5»), который и принимается за нуль для отсчета разности рХ контрольных растворов. Так, например, если разность значения рХ контрольных растворов оставляет 3 рХ, то стрелку показывающего прибора необходимо установить на отметку «3» шкалы «0 - 5» (при нажатой кнопке « - 1 - 4 »), а если эта разность составляет 7 рН, то стрелку необходимо установить на отметку «2» шкалы «0 - 5» (при нажатой кнопке «4 - 9»), поскольку 5 рХ уже скомпенсировано предшествующим диапазоном измерения.

Настройку иономера проводят в такой последовательности:

-выбирают род температурной компенсации, при ручной термокомпенсации устанавливают ручку «температура раствора» в положении, соответствующее температуре раствора А. Температура раствора должна измеряться и устанавливаться с точностью до  $0,5^{\circ}\text{C}$ ;

-погружают электроды в раствор А и ручкой «калибровка» устанавливают стрелку показывающего прибора на начальную отметку на диапазоне «-1 - 4»;

-после промывки и удаления воды погружают электроды в раствор В и ручкой «крутизна» устанавливают стрелку показывающего прибора на отметку, в соответствующую разности значения рХ растворов В и А на соответствующем диапазоне;

-ручкой «калибровка» устанавливают стрелку показывающего прибора на значение, соответствующее рХ раствора В.

-погружают электроды в раствор С, устанавливают (при ручной термокомпенсации) ручку «температура раствора» в положение соответствующее температуре раствора С, и ручкой «рХ» устанавливают стрелку показывающего прибора на значение рХ раствора С при данной температуре;

-настройку иономера для измерения рХ растворов с постоянной температурой рекомендуется производить по двум растворам А и В, имеющим ту же температуру, что и контролируемый раствор.

Примечание. Настройку по растворам А и В допускается производить методом последовательных приближений, устанавливая последовательно несколько раз сначала ручкой «калибровка» значение рХ раствора А, а затем ручкой «крутизна» значение рХ раствора В. Настройку производят до получения допускаемой погрешности показаний в обоих растворах;

Измерение рХ. Измерение рХ производят после настройки иономера. Электроды должны быть тщательно промыты от остатков контрольного раствора и осушены фильтровальной бумагой.

При измерении рН (или рХ других одновалентных катионов) необходимо нажать следующие кнопки: «анионы/катионы», «рХ», необходимого диапазона измерения («-1 - 19», «-1 - 4», «4 - 9», «9 - 14» или «14 - 19»). Кнопку « $x/x''$ » необходимо оставить отжатой, переключатель рода термокомпенсации «Ручное-автоматическое» на задней панели прибора необходимо установить в положение, соответствующее виду термокомпенсации (ручная или автоматическая). Кнопку « $t^{\circ}$ » необходимо нажимать только в случае установки температуры раствора ручным термокомпенсатором, но при этом кнопка «рХ» должна быть отжата и нажата кнопка любого узкого диапазона измерения («-1 - 4», «4 - 9», «9 - 14», «14 - 19»). При измерениях электродами с нормированными значениями Е и рХ при ручной термокомпенсации необходимо ручкой «температура раствора» установить измеренное значение температуры раствора с точностью  $0,5^{\circ}\text{C}$ .

## 2.8 Лабораторно-практическая работа «Устройство и принцип действия иономера ЭВ-74»

Используя, предоставленный учебный материал: руководство к эксплуатации иономера ЭВ-74; учебник Пономарева В.Д. Аналитическая химия. 2т. Москва. Высшая школа. 1982г, данное методическое пособие, составьте самостоятельно краткий конспект по предложенным вопросам:

1. Запишите в тетрадь, от чего зависит выбор измерительного электрода. Какой электрод выполняет роль – измерительного. Достаточно ли только этого электрода при проведении измерений на иономере.
2. Подробно перечислите, какие действия и в каком порядке необходимо произвести перед началом работы иономера.
3. Изучите и запишите в тетрадь, какие растворы используются при калибровке прибора (при измерениях рН). Как они называются с какой целью используются при выполнении работ на иономере.
4. Какое условие необходимо соблюдать и выполнять при работе с электродами. Чем грозит не выполнение этого условия.
5. В каком положении должна быть кнопка «t°», если измерение не производится.
6. Опишите подробно, каким образом готовится измерительный электрод к работе. Какие действия при этом необходимо произвести.
7. Какую роль в потенциометрических определениях выполняет кнопка 1-19.
8. Каким образом считывается результат определения со шкалы иономера. Что при этом необходимо учитывать.
9. Подробно рассмотрите применение потенциометрического метода анализа.
10. Приведите примеры использования потенциометрии на вашем рабочем месте во время прохождения практики.

После выполнения самостоятельных, практических работ и сдачи устного зачета приступайте к выполнению лабораторных работ

### 3 Электрогравиметрический и кулонометрический методы анализа

#### 3.1 Теоретические основы метода. Законы электролиза

Оба эти метода основаны на реакции электролиза. В курсе изучения физической и коллоидной химии, общей химической технологии вами подробно были изучены теоретические основы электролиза.

Электролизом называют химическое разложение вещества под действием электрического тока. На катоде (-) - происходит восстановление, на аноде (+) - происходит окисление. Основные законы электролиза установлены Фарадеем.

«Масса вещества, выделившаяся при электролизе, пропорциональна количеству электричества, прошедшего через раствор».

«При прохождении через раствор одного и того же количества электричества на электродах выделяется эквивалентное количество вещества».

Закон Фарадея выражается следующим уравнением формула (6)

$$m = \frac{Q \cdot M}{n \cdot F} = \frac{I \cdot t \cdot M}{n \cdot F}, \quad (6)$$

где  $m$  - масса вещества, выделившегося при электролизе, г;

$Q$  - количество электричества, Кл. Количество электричества (Кл) равно произведению силы тока (А) и времени (с)  $Q = I \cdot t$ ,

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

$F$  – постоянная Фарадея, 96500 Кл (количество электричества, которое требуется для выделения молярной массы эквивалента вещества);

$I$  - сила тока, А;

$t$  - время электролиза, с;

$n$  – число электронов.

#### 3.2 Электрогравиметрический метод анализа

Метод весового электролиза основан на точном измерении массы определяемого вещества или его составных частей, выделяемых в химически чистом состоянии на погруженных в анализируемый раствор электродах при прохождении через раствор постоянного электрического тока. На электродах могут выделяться металлы (например, Cu), образовываться окислы (например,  $PbO_2$ ) или малорастворимые соли (например, AgCl).

Разложение вещества под действием электрического тока называют электролизом. В процессе электролиза положительно заряженные ионы (катионы) движутся к отрицательно заряженному электроду (катоде) и,

принимая от него электроны, восстанавливаются до металлов; при этом ионы водорода, находящиеся в растворе, образуют водород.

Отрицательно заряженные ионы (анионы) движутся к положительно заряженному электроду (аноду) и, отдавая ему свои электроны, окисляются; при этом ионы гидроксила, находящиеся в растворе, образуют кислород, который удаляется в виде газа, и около анода скапливаются  $H^+$ -ионы.

Образовавшееся при электролизе вещество (металл, окись, соль) взвешивают и по его массе вычисляют содержание этого вещества в анализируемом растворе.

Существуют два варианта электрогравиметрического метода.

По первому из них, наиболее широко распространенному, который собственно и называют электрогравиметрическим методом, выделение веществ на электродах происходит при действии постоянного тока, полученного от внешнего источника (аккумулятора, выпрямителя и т. п.).

По второму варианту постоянный ток возникает при погружении в анализируемый раствор так называемой гальванической пары, и в этом случае внешнего источника тока не требуется. Этот вариант электрогравиметрического анализа называют методом внутреннего электролиза.

Особым видом электролиза является метод электролиза с ртутным катодом.

Преимущества электрогравиметрического метода анализа.

Электрогравиметрический метод анализа широко применяется в аналитической практике, особенно при исследовании цветных металлов и их сплавов. Он весьма прост, удобен и достаточно точен. Электровесовые определения выполняются сравнительно быстро.

Особым их преимуществом является то, что они не требуют введения в анализируемый раствор посторонних веществ, как это делается в обычном гравиметрическом анализе. Так как каждый элемент электролитически осаждается при определенном напряжении, называемом потенциалом разложения, то, подбирая и регулируя электродный потенциал, можно электролитически разделять многие элементы.

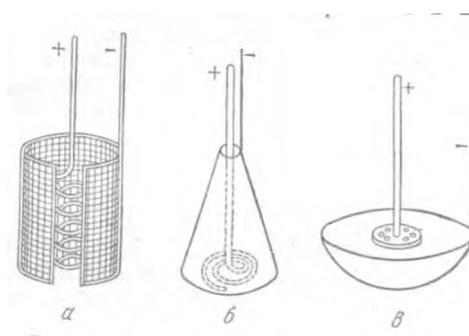


Рисунок 7 – Электроды электрогравиметрического метода анализа

При электровесовых определениях обычно применяют платиновые электроды. В большинстве случаев электроды изготавливают в виде сетчатых цилиндров, вставляемых один в другой. Иногда применяют сетчатый катод и свернутый в спираль анод (а), а также некоторые другие типы электродов (б, в) (в соответствии с рисунком 7).

Вследствие высокой стоимости платиновых электродов их заменяют иногда вольфрамовыми, серебряными, никелевыми, графитовыми и другими электродами. Можно применять катоды из легированной стали и аноды из свинца, железа и никеля.

Применяя электролитическое осаждение, можно отделять посторонние примеси от главных компонентов анализируемой смеси. При электроанализе отпадает необходимость в отфильтровывании выделенного осадка.

### 3.3 Кулонометрический метод анализа

Кулонометрический метод анализа основан на измерении количества электричества, затраченного на электрохимическую реакцию. Этот метод полностью соответствует закону Фарадея.

Основным условием и важнейшей характеристикой кулонометрического метода анализа является 100% выход по току, равный отношению количества выделившегося вещества к тому количеству вещества, которое должно было выделиться по закону Фарадея в формуле (7). Выход по току характеризует учет потерь электричества на побочные реакции и учитывается в расчётах. Выражается в%.

$$\eta = \frac{m_{\text{пр}}}{m_{\text{теор}}} \cdot 100\% \quad (7)$$

где  $m_{\text{пр}}$  – масса выделившегося вещества на электродах, г;  
 $m_{\text{теор}}$  – масса вещества, рассчитанная по закону Фарадея, г.

По способу проведения различают прямую и косвенную кулонометрию.

Прямая кулонометрия - основана на использовании закона Фарадея и заключается в измерении количества электричества, прошедшего через раствор при проведении электрохимической реакции. Зная число электронов, требующихся для электрохимической реакции и количество электричества, прошедшего через раствор, легко рассчитать содержание определяемого компонента.

В прямой кулонометрии для определения количества электричества используют кулонометры.

Кулонометр – прибор, позволяющий определить количество электричества, прошедшее через всю систему.

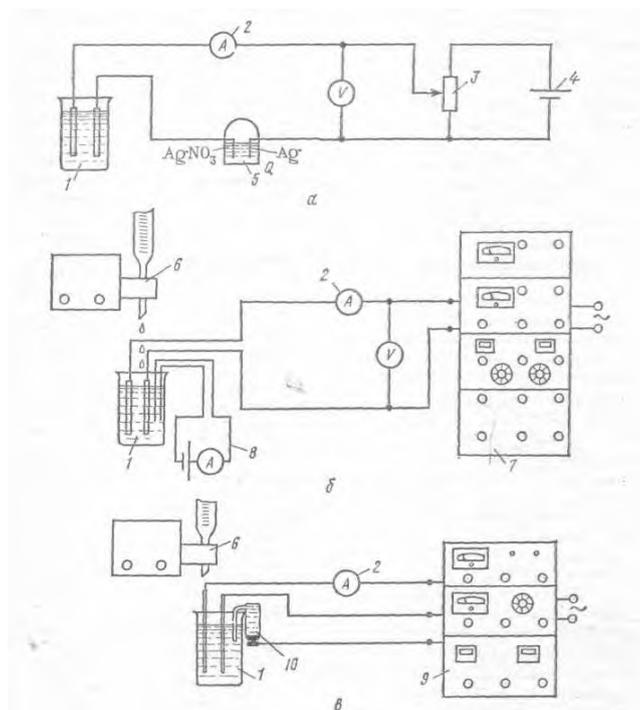


Рисунок 8 – Схема установок для кулонометрического анализа

а- установка для прямой кулонометрии; б- установка для амперостатического кулонометрического титрования; в- установка для потенциостатического кулонометрического титрования; 1- ячейка с анализируемым раствором; 2- микроамперметр; 3- реостат; 4- источник постоянного тока; 5- кулонометр; 6- блок автоматического титрования; 7- гальваностат; 8- электроды для электрохимической индикации; 9- потенциостат; 10- электрод сравнения.

В данной схеме использован серебряный кулонометр. В таком кулонометре (в соответствии с рисунком 8 а) количество электричества определяют по количеству серебра осажденного на электродах. Ток, проходящий через электрохимическую ячейку, поступает в кулонометр и производит выделение на электроде металла из раствора его соли.

По массе выделенного металла, определенной взвешиванием промытого и высушенного электрода, рассчитывают количество электричества, прошедшее через ячейку с определяемым веществом.

Через кулонометр и ячейку с исследуемым раствором проходит одно и то же количество электричества. Учитывая, что одинаковому количеству электричества соответствуют эквивалентные количества веществ (закон Фарадея), можно вывести соотношение в формуле (8)

$$Q = , \quad (8)$$

при  $n_k = n_y$  , получаем

$$\frac{m_k}{M_k} = \frac{m_y}{M_y} , \quad (9)$$

где  $m_k, m_y$  – масса вещества, полученного в кулонометре и в ячейке соответственно, г;

$M_k, M_y$  - молярная масса вещества в кулонометре и ячейке соответственно, г/моль;

$n_k, n_y$  - число электронов, передаваемое в ходе электрохимической реакции в кулонометре и ячейке соответственно.

Кулонометрическое титрование. От обычного титрования этот метод отличается тем, что титрант образуется в ячейке из добавленного в неё вещества. Этот процесс называется генерацией титранта.

Например, из добавленного в ячейку KI при электрохимической реакции генерируется титрант  $I_2$ , который вступает во взаимодействие с определяемым веществом. Так можно анализировать даже электрохимически неактивные вещества, а так же проводить реакции с использованием неустойчивых в обычных условиях реагентов.

По результатам кулонометрического титрования строят кривые кулонометрического титрования (в соответствии с рисунком 9). Точка эквивалентности на кривой кулонометрического титрования соответствует перегибу кривой. Различают кривые кулонометрического титрования в соответствии с активностью генерируемого титранта или определяемого вещества.

На графиках (в соответствии с рисунком 9) показан характер кривых кулонометрического титрования:

- I- индикация идет по определяемому веществу;
- II- индикация идет по генерируемому электрохимически активному титранту;
- III- электрохимически активны и определяемое вещество и генерируемый титрант.

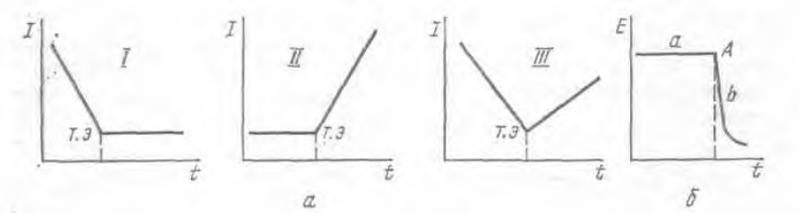


Рисунок 9 - Кривые кулонометрического титрования

а- кривые кулонометрического титрования при биамперметрической индикации.

б- кривая титрования при потенциостатической кулонометрии.

### 3.4 Практическая работа «Вычисление количества вещества, силы тока и времени электролиза по законам Фарадея. Выход по току»

#### Цели практической работы:

- научиться развивать навыки и умения в решении задач по теме «Электрогравиметрический и кулонометрический методы анализа»;
- научиться производить необходимые расчеты, связанные с определенными законами электролиза.
- научиться в аналитической практике применять навыки расчетов, полученные в результате изучения данной темы.

#### Оборудование:

- методическое пособие по выполнению практической работы;
- индивидуальное задание по решению задач.

#### Компетентности:

- ОК-1. Понимать сущность и социальную значимость своей будущей профессии.
- ОК-6. Работать в коллективе и в команде, эффективно общаться с коллегами, руководством, потребителями.

#### Решение типовых задач.

#### Пример 1.

Для определения меди навеску сплава 0,6578г после растворения подвергли электролизу в течении 20 минут при постоянном токе 0,2А. Определить массовую долю (%) меди в сплаве, если учесть, что выход по току составляет 80%.

#### Решение:

В соответствии с законом Фарадея, теоретически рассчитанная масса выделенной на катоде меди в формуле (6) равна:

$$m_{\text{Cu}} = \frac{63,55 \cdot 0,2 \cdot 60 \cdot 20}{2 \cdot 96500} = 0,079 \text{ г}$$

Выход по току – есть отношение массы практически полученной к массе теоретически рассчитанной. Из формулы (7) находим массу практически выделившийся меди:

$$m_{\text{пр}} = \frac{m_{\text{теор}} \cdot \eta}{100} = \frac{0,079 \cdot 80}{100} = 0,0632 \text{ г}$$

Находим процентное содержание меди в навеске сплава, для этого составляем пропорцию:

$$\begin{aligned} 0,6578\text{г навески} &- 100\% \\ 0,0632\text{г (Cu)} &- X\% , \qquad X = 9,6\% . \end{aligned}$$

Пример 2.

Определить за какое время при электролизе 20 мл 5% раствора  $\text{FeCl}_3$  возможно полное выделение  $\text{Fe(III)}$  при токе 4А.

Решение:

Определяем содержание железа в 20мл 5% раствора  $\text{FeCl}_3$ .  
 $M(\text{Fe})=55,84\text{г/моль}$ ;  $M(\text{FeCl}_3)=162,19\text{г/моль}$ ;

$$\begin{aligned} 162,19\text{г FeCl}_3 &- 55,84\text{г Fe} \\ 5\text{г FeCl}_3 &- X\text{г Fe.} \end{aligned}$$

$$X=1,721\text{г Fe.}$$

Это количество железа содержится в 100г (~ в 100мл) 5% раствора  $\text{FeCl}_3$  , следовательно в 20мл будет содержаться

$$m_{\text{Fe}} = \frac{1,721 \cdot 20}{100} = 0,344 \text{ г Fe}$$

Время выделения железа при электролизе можно найти из закона Фарадея формула (6)

$$t = \frac{m \cdot n \cdot F}{M \cdot I} = \frac{0,344 \cdot 3 \cdot 96500}{55,84 \cdot 4} = 445 \text{ сек} = 7,43 \text{ мин} = 7 \text{ мин } 25 \text{ с}$$

Задачи для самостоятельного решения

Задача 1.

При анализе цинковой руды навеска пробы 2,250г подверглась электролизу при силе тока 1,15А за время 20мин. Определить массовую долю (%) цинка в руде, если выход по току составил 90%.

Задача 2.

Определить время электролиза 30мл 6% раствора соли  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , необходимое для полного выделения железа (II) при токе 4,4А.

После выполнения практической работы, необходимо получить у преподавателя индивидуальные задания по решению зачетных задач данной темы.

Зачетные задачи по теме «Электрогравиметрический и кулонометрический методы анализа»

Задача 1.

Определить массовую долю (%) индифферентных примесей в образце медного купороса, если после растворения его навески массой  $m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$  г в азотной кислоте и электролиза полученного раствора выделено на платиновом катоде  $t$  (Cu) г:

Вариант:	1	2	3	4
$m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ , г	0,4556	0,5237	0,6274	0,5807
$m(\text{Cu})$ , г	0,1145	0,1322	0,1586	0,1463

Ответ: 1) 1,26 %; 2) 0,82 %; 3) 0,68 %; 4) 1,01 %.

Задача 2.

При электролизе раствора нитрата свинца на аноде выделилось  $m(\text{PbO}_2)$  г. Определить молярную концентрацию эквивалента  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , если для анализа взяли  $V$  мл этого раствора:

Вариант .	1	2	3	4
$V$ , мл	20,00	25,00	40,00	10,00
$m(\text{PbO}_2)$ , г	0,2506	0,1945	0,2136	0,1670

Ответ: 1) 0,1048 моль/дм<sup>3</sup>; 2) 0,0651 моль/ дм<sup>3</sup>; 3) 0,0446 моль/ дм<sup>3</sup>; 4) 0,1396 моль/ дм<sup>3</sup>.

Задача 3.

Навеску цветного сплава массой  $m$  г растворили и путем электролиза при постоянной силе тока  $I$  за время  $t$  выделили полностью на катоде медь и на аноде свинец в виде  $\text{PbO}_2$ . Определить массовую долю (%) меди и свинца в сплаве, если выход по току составлял 100 %:

Вариант	1	2	3	4
$m$ , г	1,525	1,442	1,811	1,621
$I$ , А	0,200	0,150	0,220	0,180
$t$ , мин	45,0	50,0	40,0	38,0

Ответ: 1) 11,66% Cu и 38,02% Pb; 2) 10,28% Cu и 33,51% Pb; 3) 9,60% Cu и 31,30 % Pb; 4) 8,34 % Cu и 27,18 % Pb.

Задача 4.

Определить время, теоретически необходимое для полного выделения на катоде кадмия из  $V$  мл раствора  $\text{CdSO}_4$  указанной концентрации, если электролиз проводился при силе тока 0,100 А и выход по току составлял 100 %:

Вариант	1	2	3	4
V, мл	20,00	40,00	50,00	25,00
C(1/2 CdSO <sub>4</sub> ), моль/дм <sup>3</sup>	0,0622	0,0466	0,0435	0,0945

Ответ: 1) 20 мин; 2) 30 мин; 3) 35 мин; 4) 38 мин.

#### Задача 5.

Из анализируемого раствора, содержащего ионы трехвалентного металла, в результате электролиза при силе тока 1,000 А за время t было выделено на катоде m г металла:

Вариант	1	2	3
m, г	0,3772	0,6497	0,5047
t, мин	35,0	15,0	20,0

Определить, какой металл был в растворе, если выход по току составил 100%.

Ответ: 1) Cr; 2) Bi; 3) Sb.

#### Задача 6.

Навеску цинковой руды массой m г перевели в раствор и полностью выделили из него цинк путем электролиза при силе тока 1,000 А в течение времени t. Рассчитать массу выделившегося цинка (г) и массовую долю (%) ZnO в руде (выход по току составлял 100%):

Вариант	1	2	3	4
t, мин	10,0	13,0	16,9	20,0
m, г	1,250	1,400	1,550	1,700

Ответ: 1) 0,2033 г; 20,24 %; 2) 0,2642 г; 23,49 %; 3) 0,3252 г; 26,12%; 4) 0,4065 г; 29,76%.

После выполнения зачетных задач, тетради для практических работ сдать на проверку.

### **3.5 Самостоятельная домашняя работа по теме «Электрогравиметрический метод анализа»**

Часть материала по этому методу анализа изучается самостоятельно, т.к. процесс электролиза подробно был изучен в курсе ФКХ и ОХТ, а весовой анализ изучался в курсе аналитической химии.

Для выполнения самостоятельной работы необходимо воспользоваться следующей литературой: учебник Крешков А.П., Ярославцев А.А. Курс аналитической химии. Количественный анализ. 1982г. Глава VI, стр. 246-249;

### Вопросы для домашнего конспектирования:

1. Сущность электрогравиметрического анализа.
2. Охарактеризуйте существующие варианты электрогравиметрического метода анализа.
3. Перечислите электроды, применяемые при электрогравиметрических определениях, зарисуйте их в лекционную тетрадь.
4. Запишите в тетрадь преимущества и достоинства электрогравиметрического метода анализа. Сравните этот метод анализа с гравиметрическим методом.
5. Составьте описание метода внутреннего электролиза. Рассмотрите устройство гальванической пары. Зарисуйте в тетрадь установку для внутреннего электролиза.
6. Каким образом осуществляется внутренний электролиз.
7. Дайте определение потенциалу разложения и потенциалу перенапряжения.
8. Дайте характеристику электролизу на ртутном катоде. В каком случае используют этот электролиз. Что собой представляет ртутный катод. Зарисуйте в лекционную тетрадь схему ячейки для электролиза с ртутным катодом.
9. Приведите примеры применения электрогравиметрического метода анализа в аналитической практике.

### **3.6 Самостоятельная работа по теме «Кулонометрический метод анализа»**

Для выполнения самостоятельной работы необходимо воспользоваться следующей литературой: учебник Пономарева В.Д. Аналитическая химия. 2т. Москва. Высшая школа. 1982г, данное методическое пособие. Составьте самостоятельно краткий конспект по предложенным вопросам:

1. Охарактеризуйте виды кулонометрического титрования при постоянном потенциале и постоянной силе тока. Зарисуйте в тетрадь из учебника или данного пособия установки для соответствующих видов титрования (в соответствии с рисунком 8).
2. Каким образом устроена ячейка для кулонометрического титрования. Каковы ее отличия от ячеек, используемых в: а) потенциометрии; б) полярографии.
3. Кривые кулонометрического титрования. В каких координатах вычерчиваются.
4. Дайте характеристику каждой кривой титрования. Зарисуйте в тетрадь

графики кривых титрования (в соответствии с рисунком 9) данного методического пособия или учебника Пономарева В.Д. Аналитическая химия. 2т.

5. Запишите в тетрадь, какие типы химических реакций можно использовать в кулонометрическом титровании. Как можно установить конец кулонометрического титрования. Можно ли проводить кулонометрические определения нескольких веществ в смеси.

6. Из чего можно получить электрогенерированный титрант. Приведите примеры. Какие проблемы, характерные для классической титриметрии, устраняются при использовании электрогенерированных титрантов.

7. Для кулонометрического титрования  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и  $\text{CH}_3\text{COOH}$  запишите:

а) реакции на катоде и аноде при генерации титранта;

б) реакцию титрования.

Как установить конец титрования в каждом случае

8. С какой целью проводят предварительный электролиз в методе кулонометрического титрования.

9. Охарактеризуйте существующие виды кулонометров, как определяют в них количество электричества. Зарисуйте в тетрадь схему кулонометра для прямой кулонометрии.

10. Достоинства и недостатки прямой кулонометрии. Применение прямой кулонометрии в практике аналитических лабораторий.

11. Попробуйте составить опорный конспект по теме: «Кулонометрия».

### **3.7 Вопросы к устному зачету по теме «Электрогравиметрический и кулонометрический методы анализа»**

1. Дайте определение электролизу.

2. Сущность электрогравиметрического анализа. На чем основан электрогравиметрический метод анализа. Преимущества электрогравиметрического метода анализа.

3. Что оказывает влияние на характер реакций, протекающих при электролизе.

4. Дать определение потенциалу перенапряжения и потенциалу разложения.

5. Охарактеризуйте существующие варианты электрогравиметрического метода анализа.

6. Перечислите электроды, применяемые при электрогравиметрических определениях

7. Метод внутреннего электролиза. Устройство гальванической пары.

8. Применение электрогравиметрического метода анализа.

9. Какой метод количественного анализа называется кулонометрическим.

10. Какой закон лежит в основе кулонометрии. Дать объяснение всем величинам, входящим в него.

- 11 Что представляет собой выход по току и учитывается ли он в расчетах.
- 12 Как классифицируются методы кулонометрического анализа.
- 13 На чем основан метод прямой кулонометрии.
- 14 Привести принципиальную схему установки прямой кулонометрии.
- 15 Как работает кулонометр, какое условие электролиза здесь соблюдается.
- 16 Как происходит определение количества анализируемого вещества в прямой кулонометрии.
- 17 Что собой представляет кулонометрическое титрование. Какие виды кулонометрического титрования различают.
- 18 Назвать наиболее распространенные способы фиксирования точки эквивалентности в кулонометрическом титровании.
- 19 Каким образом находят количество определяемого вещества в кулонометрическом титровании.

## 4 Кондуктометрический метод анализа

### 4.1 Теоретические основы метода

В основе кондуктометрического метода анализа лежит измерение электрической проводимости анализируемого раствора.

Электрической проводимостью называют способность веществ проводить электрический ток. В растворах электролитов носителями электрического тока являются ионы. Электрическая проводимость (L) раствора является величиной, обратной сопротивлению (R).

$$L = \frac{1}{R} \quad (10)$$

где L - электрическая проводимость раствора, См;  
R – сопротивление раствора, Ом;

Единицей электрической проводимости является «сименс» (См).

Сопротивление раствора пропорционально расстоянию между электродами ( $\ell$ ) и обратно пропорционально площади электродов (S), погруженных в раствор.

$$R = \frac{\rho \cdot \ell}{S} \quad (11)$$

где R – сопротивление раствора, Ом;  
 $\rho$  – удельное сопротивление;  
 $\ell$  - расстояние между электродами, см;  
S – площадь электродов, см<sup>2</sup>.

Коэффициент пропорциональности ( $\rho$ ) называют удельным сопротивлением, которое равно сопротивлению столба жидкости  $\ell = 1\text{ м}$  с поперечным сечением в  $1\text{ м}^2$ , т.е. это сопротивление  $1\text{ м}^3$  раствора.

Удельная электрическая проводимость ( $\kappa$ ) является величиной, обратной удельному сопротивлению ( $\rho$ ).

$$\kappa = \frac{1}{\rho} \quad (12)$$

где  $\kappa$  - удельная электрическая проводимость, См/см;  
 $\rho$  – удельное сопротивление;

Удельная электрическая проводимость ( $\kappa$ ) измеряется в «См/см» и представляет собой электрическую проводимость  $1\text{ см}^3$  раствора, находящегося

между параллельными электродами площадью  $1\text{см}^2$  при расстоянии между ними  $1\text{см}$ .

Эквивалентная электрическая проводимость раствора ( $\lambda$ ) есть удельная электрическая проводимость ( $\kappa$ ), отнесенная к числу эквивалентных масс вещества в  $1\text{дм}^3$  раствора.

$$\lambda = \frac{\kappa \cdot 1000}{C}, \quad (13)$$

где  $\lambda$  - эквивалентная электрическая проводимость раствора,  $\text{См} \cdot \text{см}^2/\text{моль-экв}$ ;

$\kappa$  - удельная электрическая проводимость,  $\text{См}/\text{см}$ ;

$C$  - концентрация раствора, моль-экв.

Эквивалентная электропроводность измеряется « $\text{См} \cdot \text{см}^2/\text{моль-экв}$ ». Эквивалентная электрическая проводимость растворов зависит от количества ионов и их подвижностей. Количество ионов определяется степенью ионизации молекул вещества ( $\alpha$ ).

Подвижность ионов ( $U$ ) представляет собой расстояние, проходимое ионами в  $1\text{с}$  при разности потенциалов  $1\text{В}/\text{см}$ . При бесконечно большом разбавлении раствора эквивалентная проводимость раствора является предельной эквивалентной электропроводностью ( $\lambda_\infty$ ) и равна сумме подвижностей ионов.

$$\lambda_\infty = (U_+) + (U_-) \quad (14)$$

где  $\lambda_\infty$  - предельная эквивалентная электропроводность раствора;

$U$  - подвижность ионов с зарядами (+) и (-).

Предельная эквивалентная электрическая проводимость раствора ( $\lambda_\infty$ ) связана с эквивалентной ( $\lambda$ ) через ( $\alpha$ ).

$$\lambda = \alpha \lambda_\infty \quad (15)$$

где  $\lambda$  - эквивалентная электрическая проводимость раствора,  $\text{См} \cdot \text{см}^2/\text{моль-экв}$ ;

$\lambda_\infty$  - предельная эквивалентная электропроводность раствора;

$\alpha$  - степень диссоциации.

Электрическая проводимость раствора при кондуктометрических измерениях определяется его концентрацией  $C$ , подвижностью ионов  $U$ , и постоянной (константой) ячейки  $K$ , учитывающей размер электродов, расстояние между ними, объём раствора в ячейке, её форму.

$$L = K \cdot C \cdot U \quad (16)$$

где  $L$  - электрическая проводимость раствора, См;  
 $K$  - постоянная (константа) ячейки;  
 $U$  - подвижность ионов;  
 $C$  – концентрация раствора, моль-экв/дм<sup>3</sup>.

Эта зависимость лежит в основе кондуктометрического анализа. Постоянная ячейки ( $K$ ) характеризуется отношением ( $l/S$ ). Различают несколько видов кондуктометрического анализа:

- прямая кондуктометрия,
- кондуктометрическое титрование,
- хронокондуктометрия,
- высокочастотное кондуктометрическое титрование.

Прямая кондуктометрия – определение содержания вещества по электрической проводимости раствора.

Кондуктометрическое титрование – определение содержания вещества после установления эквивалентной точки по изменению электрической проводимости раствора.

Хронокондуктометрическое титрование – определение содержания вещества по затраченному на титрование времени.

Ввысокочастотном титровании используют высокочастотную электрическую проводимость раствора.

## 4.2 Аппаратура кондуктометрического метода анализа

Кондуктометрический анализ проводят с помощью кондуктометров - приборов, измеряющих сопротивление раствора. По величине сопротивления определяют обратную ему величину – электропроводность раствора.

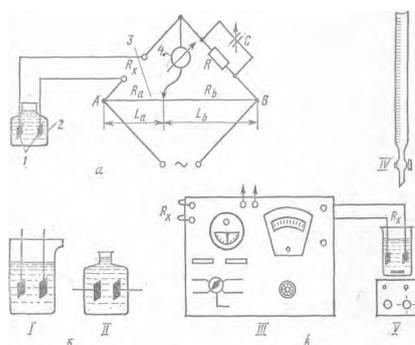


Рисунок 10 – Схема установки для определения электропроводности раствора

а- схема кондуктометра: 1- электроды; 2- ячейка с анализируемым раствором; 3- реохорд переменного сопротивления; 4- измерительный нуль – прибор; R- постоянное сопротивление.

б- схема ячеек; в- установка для кондуктометрического титрования; I- обычная ячейка; II- ячейка с уменьшенным объёмом; III- кондуктометр; IV- бюретка; V- мешалка.

Кондуктометры построены по мостовой схеме (мостик Уитстона). Принципиальная схема для проведения кондуктометрических измерений представлена (в соответствии с рисунком 10).

Ячейка с исследуемым раствором 2, куда опущены электроды 1, включена в плечо электрического моста (в соответствии с рисунком 10а), состоящего из реохорда 3- переменного сопротивления, постоянного сопротивления R, помещенных в плечи моста, и измерительного нуль-прибора 4, включенного в диагональ моста.

В качестве измерительного нуль-прибора используют чувствительные стрелочные микроамперметры, осциллографы, электронные индикаторы.

К точкам А и Б моста подключают переменный электрический ток и передвигая движок реохорда, ищут точку, в которой измерительный нуль-прибор не показывает ток (или ток минимальный, или нуль-прибор покажет исчезновение сигнала).

В этот момент сопротивление ячейки ( $R_x$ ) так относится к постоянному сопротивлению (R), как сопротивление плеча реохорда ( $R_a$ ) относится к сопротивлению плеча ( $R_b$ )

$$- \quad - \quad , \text{ отсюда } R_x = \frac{R \cdot R_a}{R_b} , \quad (17)$$

Отношение  $\frac{R_a}{R_b}$  равно отношению длин плеч реохорда  $\frac{L_a}{L_b}$ , подставив эти значения в формулу (17), получим

$$R_x = \frac{R \cdot L_a}{L_b} , \quad (18)$$

где  $R_x$  - сопротивление ячейки, Ом;  
 R - постоянное сопротивление, Ом;  
 $R_a, R_b$  - сопротивление плеч реохорда, Ом;  
 $L_a, L_b$  – длины плеч реохорда, см.

Определив ( $R_x$ ), легко рассчитать электрическую проводимость раствора.

Питание измерительного моста осуществляется переменным током низкой частоты. Метод впервые был применен Кольраушем, использовавшим

переменный ток. Постоянный ток нежелателен, так как вызывает электролиз раствора.

В кондуктометрических измерениях определенное значение имеет подбор ячейки.

Ячейка для кондуктометрического анализа представляет собой стеклянный сосуд, в который впаяны платиновые электроды, покрытые платиновой чернью. Конструкция измерительных ячеек весьма разнообразна.

В прямой кондуктометрии обычно применяют ячейки с жестко закрепленными в них электродами. В методах кондуктометрического титрования наряду с ячейками этого типа часто используют так называемые погружные электроды, позволяющие проводить титрование в любых сосудах, в которых можно разместить электроды.

При изменении формы ячейки, объема раствора электрическая проводимость ячейки меняется вследствие того, что электрический ток проходит по всему объему раствора, а не только через его часть, находящуюся между электродами. Для учета влияния ячейки в расчетные формулы вводят константу ячейки ( $K$ ), определяемую экспериментально.

Это очень важная характеристика ячейки. Она зависит от площади электродов, расстояния между ними, от формы сосуда и объема раствора, проводящего ток. Константу сосуда находят экспериментально по удельной электрической проводимости стандартных растворов с хорошо известными значениями удельной электропроводности ( $\kappa$ ) в широкой области температур и концентраций. Обычно в качестве стандартных используют водные растворы хлорида калия (0,1Н и 0,01Н КСl).

### 4.3 Прямая кондуктометрия

Методы прямой кондуктометрии основаны на том, что в области разбавленных и умеренно концентрированных растворов электрическая проводимость растет с увеличением концентрации электролита (исследуемого раствора).

В прямой кондуктометрии концентрацию вещества в анализируемом растворе определяют по результатам измерений удельной электропроводности этого раствора. При обработке данных измерений используют два метода:

- расчетный метод;
- метод калибровочного графика.

Прямая кондуктометрия используется для определения концентрации раствора по калибровочному графику. Для построения калибровочного графика измеряют электропроводность (или сопротивление) серии стандартных растворов и строят по этим точкам калибровочный график зависимости электропроводности от концентрации.

Затем измеряют электропроводность анализируемого раствора и по графику определяют его концентрацию. Ввиду того, что на электропроводность

влияет температура, определение следует вести в термостатированных ячейках. Малая селективность кондуктометрического метода является одним из существенных ограничений.

#### 4.4 Кондуктометрическое титрование

Широко применяемым кондуктометрическим методом анализа, является кондуктометрическое титрование. Электропроводность раствора при известных условиях пропорциональна концентрации электролита и зависит от характера электролита, его температуры и концентрации растворенного вещества. Пользуясь методом титрования, основанным на измерении электропроводности, можно с достаточной точностью построить кондуктометрические кривые титрования.

При кондуктометрическом титровании происходит химическое взаимодействие определяемого вещества с титрантом; в процессе этой реакции изменяется электропроводность анализируемых растворов, что фиксируется в результате ее постоянного измерения.

Необходимо, чтобы используемые при этом реакции сопровождались заметным изменением электропроводности.

Резкое изменение электропроводности дает излом кривой титрования, что облегчает установление конечной точки титрования и связанное с этим определение точки эквивалентности.

При кондуктометрическом титровании в ячейку с электродами помещают анализируемый раствор, ячейку ставят на магнитную мешалку и титруют соответствующим титрантом (в соответствии с рисунком 10 в). Титрант добавляют равными порциями.

После добавления каждой порции титранта замеряют электропроводность и строят кривую титрования в координатах L-V (в соответствии с рисунком 11).

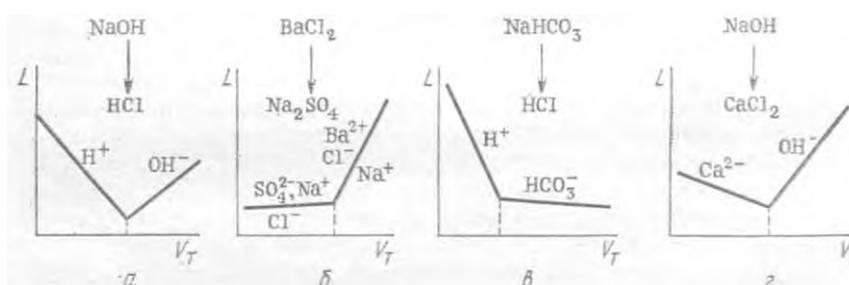


Рисунок 11 - Кривые кондуктометрического титрования

Кривые кондуктометрического титрования отражают изменение электрической проводимости раствора при титровании. Кривая кондуктометрического титрования чаще всего строится в координатах (L – V) добавленного титранта, но может быть построена и координатах (α – V) или (R – V).

Точка эквивалентности находится графическим методом по точке перегиба кривой титрования, при этом необходимо, чтобы наблюдалось линейное изменение электрической проводимости до и после точки эквивалентности.

Кондуктометрическим методом могут быть анализированы сложные смеси, как, например, смесь сильной и слабой кислот, смесь хлоридов и бромидов. В этих случаях на кондуктометрических кривых титрования получаются два перегиба, соответствующие двум точкам эквивалентности.

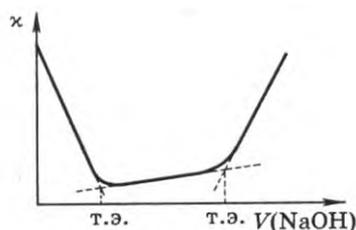


Рисунок 12 Кондуктометрическое титрование смеси 0,1М HCl и 0,1М CH<sub>3</sub>COOH 1М раствором NaOH

Первая точка эквивалентности соответствует количеству оттитрованной более сильной кислоты или менее растворимого осадка, а разность объёмов в обеих точках эквивалентности соответствует количеству оттитрованной слабой кислоты или более растворимого осадка.

Различные ионы в растворах имеют отличающиеся друг от друга подвижности. Наиболее высокой подвижностью обладают ионы H<sup>+</sup> (319,8) и ионы OH<sup>-</sup> (198,3). Это объясняется способностью указанных ионов двигаться при наложении разности потенциалов, переходя от одной молекулы к другой. Остальные ионы двигаются в растворе с сольватной оболочкой, в связи, с чем их скорость движения замедлена и подвижность снижена. От подвижности ионов зависит электропроводность раствора: чем выше подвижность ионов, тем больше электропроводность раствора.

Кривые кондуктометрического титрования отражают изменение электрической проводимости раствора при титровании. Кривая кондуктометрического титрования чаще всего строится в координатах (L – V) добавленного титранта или (R – V).

Точка эквивалентности находится графическим методом по точке перегиба кривой титрования, при этом необходимо, чтобы наблюдалось линейное изменение электрической проводимости до и после точки эквивалентности.

#### 4.5 Практическое применение кондуктометрического метода анализа

Измерение электропроводности воды является наиболее эффективным методом контроля качества. Этот показатель качества используется при

контроле дистиллированной воды, технической воды в так называемых тонких химических или фармацевтических производствах, в технологии водоочистки и при оценке загрязненности сточных вод. Кондуктометрические датчики с успехом применяются в автоматизированных схемах контроля производства в некоторых отраслях химической текстильной пищевой промышленности. Разработана методика кондуктометрического определения малых количеств углерода ( $10^{-2}$ - $10^{-3}\%$ ) в сталях и металлах. Методы прямой кондуктометрии используют для контроля качества молока, различных напитков и пищевых продуктов. Простота и высокая точность кондуктометрических измерений, возможность использования полученных данных в автоматизированных схемах контроля вызывают большой интерес к этому методу и в настоящее время. Однако прямые кондуктометрические измерения весьма чувствительны к влиянию примесей, особенно примесей кислотно-основного характера в связи с резким различием подвижностей ионов  $H^+$  и  $OH^-$  по сравнению с подвижностями других ионов.

Обширную область применения имеет кондуктометрическое титрование. Сильные минеральные кислоты в водном растворе ( $HClO_4$ ,  $HCl$ ,  $HNO_3$  и др.) титруются щелочью при больших и достаточно малых концентрациях (до  $10^{-4}$  моль/л). Так же титруются сильные основания ( $NaOH$ ,  $KOH$  и др.) сильными кислотами. Легко титруются муравьиная, уксусная и другие кислоты средней силы. Кривые кондуктометрического титрования ряда органических кислот (янтарной, адипиновой и др.) при титровании слабым основанием имеют более резко выраженный излом в точке эквивалентности, чем кривые титрования сильным основанием. Эти кислоты титруют раствором аммиака, причем в реакцию вступают оба протона. Слабые основания могут титроваться сильными и слабыми кислотами. Легко титруются, например, этанол амины растворами уксусной кислоты.

Практическое значение имеет кондуктометрическое титрование солей аммония и других слабых оснований растворами щелочей и титрование солей слабых кислот. Методом кондуктометрического титрования определяют многие катионы и анионы. Нитратом серебра титруют хлорид, бромид, иодид, цианид, тиоцианат, оксалат, ванадат, тартрат, салицилат и некоторые другие анионы. Титрованием в среде 90%-го спирта определяют  $Cl^-$  в природных водах при содержании порядка 10 мкг. Содержание  $I^-$  и  $Cl^-$  в смеси может быть определено без предварительного разделения. Титрование ацетатом или хлоридом бария применяют для определения сульфата, хромата, карбоната, оксалата, цитрата и других анионов обычно при добавлении в анализируемый раствор спирта. Сульфаты таким методом определяют в природных водах и аналогичных объектах.

Кондуктометрическое титрование раствором ЭДТА применяется для определения  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  и других катионов. Некоторые смеси катионов могут быть проанализированы прямым кондуктометрическим титрованием без предварительного химического разделения. Например, ионы  $Fe^{3+}$  могут быть определены в присутствии  $Zn^{2+}$ ,

$\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  и других катионов. Кондуктометрическим титрованием можно определить общую жесткость воды.

В методе высокочастотного титрования может быть использована практически любая химическая реакция: кислотно-основного взаимодействия, осаждения и т.д. в водном и неводном растворе. Кривые высокочастотного титрования имеют такой же вид, как и кривые обычного кондуктометрического титрования. Концентрационная область титрования слабых кислот и оснований высокочастотным методом остается примерно такой же, как и в обычном кондуктометрическом титровании.

Широкие возможности для развития новых методов анализа открывает использование неводных растворителей. Высокочастотное титрование проводят в ледяной уксусной кислоте, диметилформамиде, смесях диоксан-вода, ацетон-вода и других смешанных растворителях. Образование малорастворимых сульфата бария, галогенидов серебра и других осадков составляет основу определения анионов в природных водах и промышленных стоках методом высокочастотного титрования.

Кондуктометрические методы характеризуются высокой экспрессностью, простотой и доступностью измерительных приборов, удобством работы и достаточной точностью. Ценной особенностью кондуктометрических методов является возможность проведения автоматического и дистанционного анализа. Основным достоинством метода высокочастотного титрования является возможность анализа любых агрессивных сред, так как электроды с анализируемым раствором не соприкасаются. Электроды можно поместить, например, с наружной стороны трубопровода, по которому протекает жидкость, и получать, таким образом, информацию о составе раствора в любой момент времени. Методом высокочастотного титрования с успехом могут быть проанализированы различного рода мутные растворы, взвеси, эмульсии, окрашенные растворы и т. д.

## **4.6 Лабораторно-практические работы**

### **4.6.1 Лабораторно-практическая работа «Кондуктометрическое титрование»**

#### Цель работы:

- изучить суть кондуктометрического титрования и его особенности.
- Виды кондуктометрического титрования;
- определить порядок проведения титрования и нахождение конечной точки титрования;
  - сравнить метод прямой кондуктометрии и кондуктометрического титрования, его область применения и точность метода.

#### Оборудование:

- методическое пособие «Кондуктометрический метод анализа»;

- учебник Васильев В.П. Физико-химические методы анализа 2т;
- учебник В.Д.Пономарев Аналитическая химия 2т;
- учебник Барковский В.Ф. Основы ФХМА.

Компетентности:

ОК-1. Понимать сущность и социальную значимость своей будущей профессии.

ОК-6. Работать в коллективе и в команде, эффективно общаться с коллегами, руководством, потребителями.

При выполнении практической работы студентами самостоятельно составляется конспект по теме «Кондуктометрическое титрование». Для выполнения задания каждому студенту индивидуально предоставляется соответствующий учебный материал и учебная литература: методическое пособие «Кондуктометрический метод анализа»; учебник Васильев В.П. Физико-химические методы анализа 2т; учебник В.Д.Пономарев Аналитическая химия 2т; учебник Барковский В.Ф. Основы ФХМА.

При составлении конспекта руководствуйтесь следующими вопросами:

1. На чем основано кондуктометрическое титрование. Зависимость электропроводности, от какой величины, дает возможность использовать кондуктометрическое титрование в хим. анализе. Как устанавливается точка эквивалентности в кондуктометрическом титровании.

2. Каким образом, и в каких координатах строятся кривые кондуктометрического титрования. Как определяется точка эквивалентности на кривых кондуктометрического титрования.

3. Как выглядит кривая титрования смеси двух или нескольких веществ. Зарисуйте её себе в тетрадь (в соответствии с рисунком 12) данного методического пособия и укажите, каким компонентам смеси соответствуют полученные точки эквивалентности.

4. Обратите внимание, как на кривой титрования определяется точка эквивалентности, если нет четкого перегиба кривой.

5. Поясните, от чего зависит характер кривой кондуктометрического титрования.

6. Перечислите виды кривых кондуктометрического титрования. Начертите кривые кондуктометрического титрования в тетрадь (в соответствии с рисунком 13) данного методического пособия и дайте им подробную характеристику с помощью учебника Пономарева В.Д. Аналитическая химия 2т (страница 232).

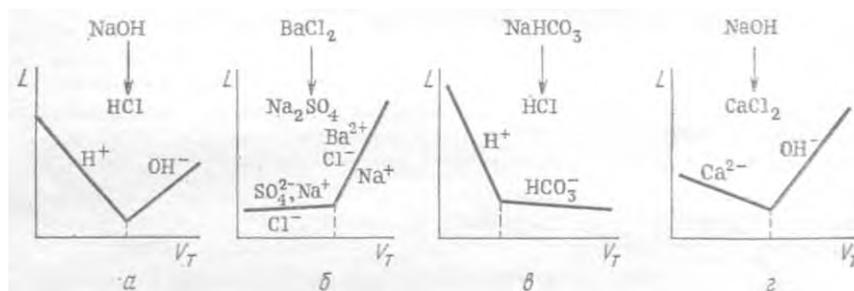


Рисунок 13 - Кривые кондуктометрического титрования

7. Какие виды кондуктометрического титрования существуют. Какие реакции лежат в основе каждого из этих видов кондуктометрического титрования. Охарактеризуйте эти методы.

8. Сделайте описание установки, используемой для кондуктометрического титрования из учебника Барковского В.Ф. Основы ФХМА (рисунок 6.6, страница 97, §2). Каков принцип действия такой установки и каковы правила работы на ней.

В заключение сделайте вывод о достоинствах и недостатках кондуктометрического титрования. Приходилось ли вам во время практики использовать данный метод в работе при выполнении различных анализов.

#### 4.6.2 Лабораторно-практическая работа «Высокочастотное титрование»

##### Цель работы:

- изучить теоретические основы высокочастотного титрования и рассмотреть их применение на практике;
- познакомиться с титрованием в неводных растворах;
- приобретение навыков в самостоятельном составлении конспекта.

##### Оборудование:

- методическое пособие «Кондуктометрический метод анализа»;
- учебник Васильев В.П. Физико-химические методы анализа 2т;
- учебник Барковский В.Ф. Основы ФХМА.

##### Компетентности:

ОК-1. Понимать сущность и социальную значимость своей будущей профессии.

ОК-6. Работать в коллективе и в команде, эффективно общаться с коллегами, руководством, потребителями.

Внимательно прочтите весь материал данной темы, а затем ответьте на вопросы.

Ответы должны быть подробными. Работу следует выполнять в лекционных тетрадях.

Вопросы для составления самостоятельного конспекта:

1. Какие виды ячеек применяют в высокочастотном титровании. Зарисуйте их в тетрадь (в соответствии с рисунком 14) данного пособия.

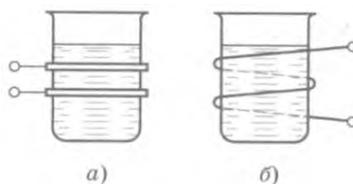


Рисунок 14 - Ячейки для высокочастотного титрования

а- емкостная; б- индуктивная.

2. При применении высокочастотных токов электрохимические процессы на электродах не протекают, чем тогда определяется зависимость между силой тока и напряжением.

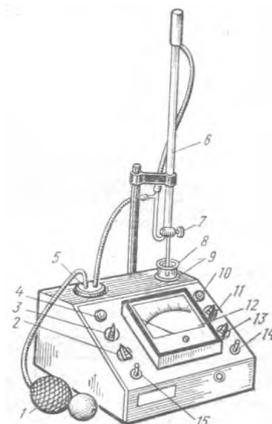
3. Ответьте, каким образом и на что влияют возникающие в ходе титрования химические изменения.

4. Охарактеризуйте кривую высокочастотного титрования, в каких координатах она вычерчивается. Как на кривой определяется точка эквивалентности.

5. Найдите в учебнике и начертите в тетрадь кривую высокочастотного титрования, укажите на ней точку эквивалентности.

5. Сравните, имеют ли кривые высокочастотного титрования такой же вид, как и кривые кондуктометрического титрования.

6. Рассмотрите установку для высокочастотного титрования (в соответствии с рисунком 15), её устройство и принцип действия. Зарисуйте установку в тетрадь и сделайте пояснение к рисунку. В каком случае применяется высокочастотное титрование.



## Рисунок 15 - Титратор ТВ-6Л1

7. Каковы основные преимущества высокочастотного титрования, перечислите их. Укажите недостатки высокочастотного титрования. Приведите примеры титрования в неводных растворах.

В заключение сравните высокочастотное титрование и обычное кондуктометрическое. Сделайте вывод о возможности широкого использования в практике аналитического контроля высокочастотного титрования. Приходилось ли вам во время практики наблюдать использование данного метода.

### **4.6.3 Лабораторно-практическая работа «Изучение устройства кондуктометра и методики измерения электропроводности электролитов»**

#### Цель работы:

-изучить устройство и принцип действия аппаратуры для кондуктометрического анализа.

#### Оборудование:

- плакат «Аппаратура кондуктометрического метода анализа»;
- учебник Барковский В.Ф. Основы физико-химических методов анализа. Москва. 1983г;
- учебник Васильев В.П. Физико-химические методы анализа. Москва 2002г;
- практикум по аналитической химии и ФХМА. Тикунова И.В. Москва. 2006г.

#### Компетентности:

ОК-1. Понимать сущность и социальную значимость своей будущей профессии.

ОК-6. Работать в коллективе и в команде, эффективно общаться с коллегами, руководством, потребителями.

Практическая работа выполняется в тетради для практических работ в колледже и сдается на проверку после окончания занятия. При выполнении данной работы вам необходимо будет сделать соответствующие рисунки.

Рассмотрите еще раз внимательно плакат с изображением аппаратуры кондуктометрического метода анализа или рисунок 10 данного методического пособия.

Используя предложенную литературу и наглядные пособия, письменно ответьте на следующие вопросы:

1. Какие электроды используются в кондуктометрических определениях.

Какова роль платинирования электродов и как оно проводится.

2. Каким током постоянным или переменным пользуются при определении электропроводности раствора и почему.

Еще раз рассмотрите по материалам лекции или учебника Барковский В.Ф. Основы ФХМА страница 94, каким образом проводится измерение электропроводности на приборе Кольрауша.

3. Опишите, что собой представляет электролитическая ячейка при кондуктометрических определениях. С какой целью и как определяется постоянная ячейки. Что характеризует эта величина. Для ответа воспользуйтесь учебным материалом практикума по ФХМА Тикунова И.В. страница 170 и материалом методического пособия.

Обратите внимание, что при кондуктометрических измерениях важное значение имеет качество воды, применяемой для работы. Необходимо использовать воду, перегнанную 2-3 раза и сохраняемую без доступа воздуха (для предотвращения насыщения её  $\text{CO}_2$ ). Удельная электропроводность такой воды должна быть не более  $2 \cdot 10^{-6} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ .

После определения константы ячейки и проверки электропроводности воды можно приступить к кондуктометрическим измерениям.

Для этого подробно ознакомьтесь с техникой выполнения работ на приборе Кольрауша и выполните соответствующее задание.

#### Техника выполнения измерений.

4. Зарисуйте в тетрадь схему прибора Кольрауша (в соответствии с рисунком 16) данного методического пособия и пользуясь материалом учебника Основы ФХМА Барковский В.Ф. (страница 94, рисунок 6.4), запишите все обозначения к этому рисунку.

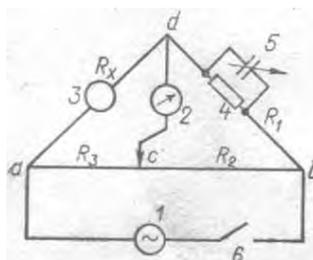


Рисунок 16 - Схема прибора Кольрауша

Устно рассмотрите, используя материал лекции и данный материал, каким образом происходит измерение электропроводности раствора.

Собрав мостик Кольрауша, присоединяют к нему сосуд для титрования, включают зуммер или генератор высокочастотных колебаний и ставят движок

реохорда на середину шкалы. Изменяя сопротивление магазина, добиваются минимальной слышимости звука в телефоне.

Передвигают движок реохорда и вновь добиваются минимума звука в телефоне. Отмечают эту точку как нулевую точку начала титрования. Определение нулевой точки начала титрования следует проводить несколько раз, передвигая движок реохорда попеременно то с одного, то с другого конца шкалы.

В случае, если расхождение между нулевыми точками велики, следует проверить схему и применяемые приборы. При длине шкалы 1 м допустимое расхождение в отсчетах составляет 1-2 мм при обычных измерениях и до 0,5 мм при точных работах.

Из всех результатов измерений вычисляют среднее значение нулевой точки. Затем добавляют в сосуд для титрования определенный объем реагента (не больше 0,5-1мл), тщательно перемешивают раствор и вторично находят по реохорду точку, соответствующую минимуму звука в телефоне.

Добавляют вторую порцию реагента и проводят новое измерение и т. д. Все измерения следует проводить только после тщательного перемешивания раствора. Результаты измерений заносят в таблицу следующей формы (показано в таблице 2)

Таблица 2 – данные результатов измерений

Общий объем реагента, мл.	1 измерение		2 измерение		Среднее значение 1000-ℓ/ℓ
	ℓ	1000-ℓ/ℓ	ℓ	1000-ℓ/ℓ	
V <sub>1</sub>					
V <sub>2</sub>					
V <sub>3</sub>					

Общая длина мостика ab (в соответствии с рисунком 16) обычно составляет 100 или 1000 делений, а ℓ= ac (в соответствии с рисунком 16).

Для закрепления материала, выполните следующие самостоятельные задания.

Задание.

При кондуктометрическом титровании селенита натрия Na<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> нитратом серебра получены следующие отсчеты (а) по мостику (полная длина шкалы равна 1000).

Значение (а) равно значению (ас) или (ℓ) (в соответствии с рисунком 16).

V,мл	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,1	1,2	1,4	1,6	1,7	1,8	1,9	2,0
а	494	500	506	512	518	524	529	534	538	552	578	610	640

Построить график титрования в координатах  $(1000-\ell / \ell - V)$  и найти точку эквивалентности.

Для выполнения работы необходимо:

-составить и заполнить таблицу (показано в таблице 2), используя данные задания;

-сделать необходимые расчеты и занести их соответственно в составленную таблицу;

-сделать соответствующие записи в тетрадь.

Примечание: При пользовании гальванометром в качестве нуль-прибора определение точки эквивалентности можно вести иначе. Находят нулевую точку без добавления титруемого раствора, а затем передвигают движок измерительного мостика так, чтобы гальванометр показал большее отклонение.

Ведут титрование, не меняя положения движка мостика и отмечая только после каждой добавки величину отклонения гальванометра  $\Delta$ . Строят график в координатах  $\Delta-V$ , затем по перегибу кривой находят значение точки эквивалентности. Такой метод работы проще и быстрее, но требует наличие гальванометра переменного тока или гальванометра с выпрямителем. Таки же путем ведется работа при высокочастотном титровании.

Для быстрого вычисления дроби  $1000-\ell / \ell$  удобно пользоваться таблицами.

После окончания работы внимательно проверьте, все ли задания вы выполнили и сдайте работу на проверку.

### Дополнительное задание

Используя материал лабораторного практикума Аналитическая химия Васильев В.П. Москва 2004г, составьте описание принципа действия и порядка работы любой из этих установок (в соответствии с рисунками 17, 18, 19). Сделайте в тетради рисунок выбранной вами установки, запишите обозначения (пояснения) к этому рисунку.

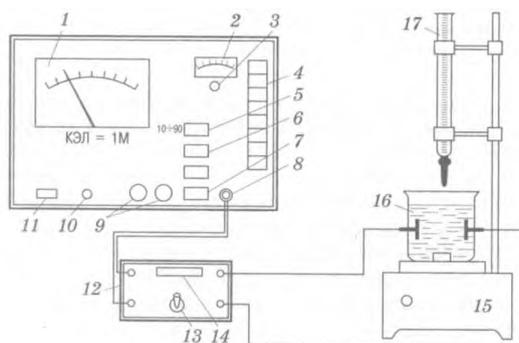


Рисунок 17 - Установка кондуктометрического титрования в комплекте с кондуктометром КЭЛ-1М

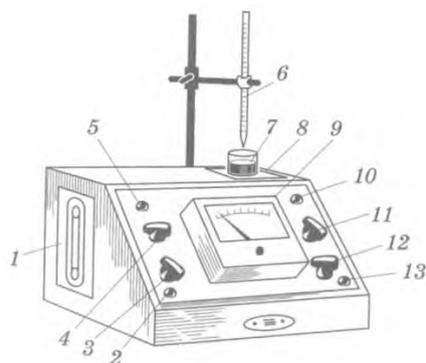


Рисунок 18 - Внешний вид высокочастотного титратора ТВ-6Л

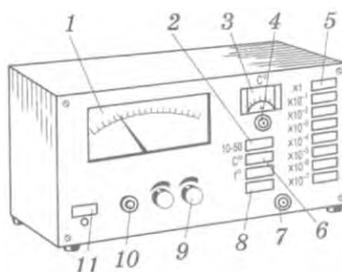


Рисунок 19 - Преобразователь кондуктометра КЭЛ-1М

### Дополнительная задача

Для определения концентрации HF используют зависимость удельной электропроводности  $\kappa$  от содержания кислоты в растворе:

$C_{\text{HF}}$ , моль/дм <sup>3</sup>	0,004	0,007	0,015	0,03	0,06	0,121	0,243
$\kappa \cdot 10^4$ , ом <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup>	2,5	3,8	5,0	8,0	12,3	21,0	36,3

Построить по этим данным калибровочный график в координатах  $\kappa$ - $C_{\text{HF}}$  и с его помощью определить концентрацию фтористоводородной кислоты, если её удельная электропроводность равна:

Варианты	1	2	3	4	5
$\kappa \cdot 10^4$ , ом <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup>	3,2	9,2	14,4	20,1	28,2.

Работу выполнить в тетради для практических работ и сдать на проверку преподавателю.

#### **4.6.4 Практическая работа «Расчет основных величин кондуктометрии и построение калибровочного графика по данным кондуктометрических измерений»**

##### Цели работы:

- научиться на практике применять знания полученные при изучении теоретических основ метода;
- развивать навыки и умения в решении аналитических задач;
- решение задач следует сопровождать подробными математическими вычислениями.

Для успешного выполнения практической работы необходимо повторить теоретический материал этого метода, воспользовавшись данным методическим пособием, раздел «Кондуктометрический метод анализа, подраздел 3.1 Теоретические основы метода».

Можно воспользоваться конспектом лекции по соответствующей теме.

Выпишите себе в тетрадь для практических работ основные расчетные формулы этого материала, так как они вам пригодятся для выполнения последующих заданий.

Дайте объяснение всем величинам, входящим в эти уравнения. Обратите внимание на единицы измерения данных величин.

Внимательно посмотрите в подразделе 3.3 «Прямая кондуктометрия» каким образом и в каких координатах строится калибровочный график по данным кондуктометрических измерений. Помните, что концентрация раствора в формулу эквивалентной электропроводности, подставляется только в моль-эквивалентах вещества (г-экв).

Решение задач следует сопровождать исчерпывающими объяснениями и подробными математическими вычислениями.

Калибровочные графики необходимо выполнять на миллиметровке и аккуратно крепить их к соответствующей задаче. Помните, что на графике необходимо указывать номер задачи и полученный результат.

#### **Решение задач на расчет удельной, эквивалентной электрической проводимости**

После внимательного изучения примера решения задачи, запишите её в тетрадь для практических работ.

##### Пример 1

Определить электропроводность 1Н раствора KCl в сосуде для титрования, если площадь электродов  $1,25 \text{ см}^2$ , расстояние между ними 0,84 см, а температура раствора  $20^\circ \text{ C}$ .

Решение.

Для того чтобы определить электропроводность раствора, нам необходимо воспользоваться следующими формулами (19); (20); (21) из подраздела 3.1 «Теоретические основы метода».

$$R = \frac{\rho \cdot l}{S}, \quad (19)$$

$$\kappa = \quad (20)$$

$$L = \quad , \quad (21)$$

где  $L$  – электропроводность раствора, См;  
 $R$  – сопротивление раствора, Ом;  
 $\rho$  – удельное сопротивление раствора (коэффициент);  
 $l$  – расстояние между электродами, см;  
 $S$  – площадь электродов, см<sup>2</sup>;  
 $\kappa$  – удельная электропроводность, См/см.

Для определения электропроводности  $L$  в формуле (21) нам необходимо знать величину сопротивления раствора  $R$ , которую мы можем рассчитать по формуле (19).

В этой формуле нам неизвестна величина удельного сопротивления  $\rho$ . Эту величину находят из формулы (20), как обратную удельной электропроводности  $\kappa$ . Величина удельной электропроводности является табличной величиной.

1. Находим величину удельного сопротивления в формуле (20). Для этого по таблице «Предельная электропроводность ионов в водных растворах» смотрим удельную электропроводность ( $\kappa$ ) 1Н раствора КСl при 20°C Она равна 0,09778 См/см. Подставляем это значение в формулу (20) и находим удельное сопротивление.

$$\rho = \frac{1}{0,09778} = 10,23.;$$

2. Найденное значение удельного сопротивления подставляем в формулу

(19) и определяем сопротивление раствора

$$R = 10,23 \times \frac{0,84}{1,25} = 6,87 \text{ Ом.}$$

3. Рассчитываем величину электрической проводимости по формуле (21)

$$L = \frac{1}{6,87} = 0,145 \text{ См.}$$

Ответ задачи: электропроводность  $L = 0,145 \text{ См.}$

### Решение задач на построение калибровочного графика по данным кондуктометрических измерений

Для более точного построения калибровочного графика и успешного решения задачи необходимо приготовить: миллиметровку, линейку и простой карандаш.

#### Пример 2

Навеску органического соединения массой 1,021 мг подвергли пиролизу в определенных условиях. Газообразные продукты распада, пропустили в кондуктометрическую ячейку, содержащую раствор нитрата ртути. Сопротивление раствора в ячейке в результате этого выросло на  $\Delta R_x$ .

Таким же превращениям подвергли стандартные образцы, измерили величины  $\Delta R$  и получили следующие данные:

m, мг	0,230	0,250	0,270	0,290	0,310
$\Delta R \cdot 10^6$ , Ом	460	495	525	555	

Вычислить массовую долю (%) серы в органическом соединении, если  $\Delta R_x = 550 \cdot 10^6 \text{ Ом.}$

#### Решение

1. Строим на миллиметровке калибровочный график в координатах  $\Delta R$ -m, (в соответствии с рисунком 20). Обратите внимание на то, что при построении калибровочного графика даны значения  $\Delta R$ , а не R. Это значит, что на графике  $\Delta R$  откладывается между двумя близ лежащими значениями (m).

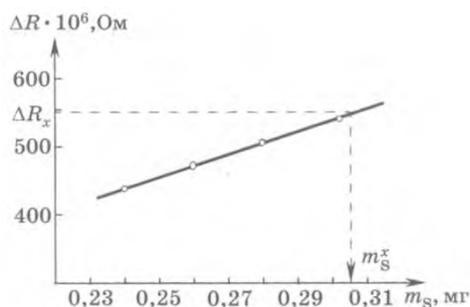


Рисунок 20 - Калибровочный график для определения серы

2. По графику находим  $m_s = 0,305$  мг, соответствующую величине  $\Delta R_x$ , и рассчитываем массовую долю (%) серы в органическом соединении.

3. Вся навеска органического соединения по условию задачи - 1,021 мг, а масса серы, найденная по графику – 0,305мг.

Составляем пропорцию и рассчитываем массовую долю серы (%) в органическом соединении

$$\begin{aligned} 1,021\text{мг} &- 100\% \\ 0,305\text{мг} &- x \%. \end{aligned}$$

из пропорции находим (x)

$$x = \frac{0,305 \cdot 100}{1,021} = 29,87\%.$$

Ответ задачи: Содержание серы в органическом веществе 29,87 %.

Задачи для самостоятельного решения.

#### Задача 1

Определить эквивалентную электропроводность  $\text{BaCl}_2$ , если сопротивление 0,01Н раствора его равно 231,3 Ом. Площадь электродов  $0,865 \text{ см}^2$ , а расстояние между ними 0,258 см.

#### Задача 2

Сопротивление 0,05Н раствора  $\text{NaCl}$  в ячейке равно 93,5 Ом. Площадь электродов  $2,0 \text{ см}^2$ , расстояние между ними 1,0 см. определить удельную и эквивалентную электропроводность раствора.

#### Задача 3

Сопротивление 10%-ного раствора серной кислоты равно 0,324 Ом. Найти удельную и эквивалентную электропроводности, если площадь электродов  $5,25 \text{ см}^2$ , расстояние между ними 0,65 см, плотность раствора  $1,07 \text{ г/см}^3$ .

#### Задача 4

Рассчитать эквивалентную электропроводность 0,1Н раствора, если сопротивление этого раствора равно 374,18 Ом; расстояние между электродами 0,3 см; площадь электродов 1,5 см<sup>2</sup>.

#### Задача 5

Чему равна электропроводность 0,05Н раствора KNO<sub>3</sub>, если его эквивалентная электропроводность равна 109,9 См<sup>-1</sup>.г-экв<sup>-1</sup>.см<sup>2</sup>. Площадь электродов 5 см<sup>2</sup>, а расстояние между ними 2см.

#### Задача 6

В навеске органического соединения массой 2,229г кислород количественно перевели в СО<sub>2</sub>. Диоксид серы растворили в электролитической ячейке, наполненной разбавленным раствором щелочи, и определили электропроводность поглотительного раствора L<sub>x</sub> = 300 См.

Таким же превращениям подвергли стандартные растворы, измерили соответствующие величины L и получили следующие данные:

m O <sub>2</sub> в образце, мкг	200	400	600	800	1000
L, См	80	150	220	285	355

Построить калибровочный график и вычислить массовую долю (%) кислорода в органическом соединении.

### **4.6.5 Практическая работа «Построение кривых кондуктометрического титрования»**

#### Цель работы:

- научиться строить кривые титрования по данным кондуктометрических определений;
- научиться находить точку эквивалентности на кривых кондуктометрического титрования;
- развивать навыки и умение в решении аналитических задач.

Для успешного выполнения практической работы необходимо повторить теоретический материал этого метода. Для этого необходимо поработать с материалом данного методического пособия, подразделом 3.4 «Кондуктометрическое титрование». Можно воспользоваться конспектом лекции по соответствующей теме.

Вспомните, как строятся кривые титрования в других методах анализа. Обратите внимание, в каких координатах строятся кривые кондуктометрического титрования и как определяется точка эквивалентности.

После внимательного изучения примера решения задачи, запишите её в тетрадь для практических работ.

### Пример 1

Навеску  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  массой 0,1389 г растворили и раствор довели до метки в колбе на 50 мл. При высокочастотном титровании 10 мл полученного раствора трилоном Б (ЭДТА) получили следующие результаты:

$V_{\text{ЭДТА}}$ , мл	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0	12,0
Показания прибора	61,0	51,5	42,0	32,0	31,5	40,0

Построить кривую титрования и по результатам титрования, вычислить титр трилона Б по никелю.

Решение:

Строим кривую титрования в координатах «показания прибора -  $V_{\text{ЭДТА}}$ » (в соответствии с рисунком 21) и определяем объём титранта  $V_{\text{ЭДТА}}$  в точке эквивалентности, затраченный на титрование аликвоты раствора соли никеля.  $V_{\text{ЭДТА}} = 9$  мл. Вычисляем условный титр раствора ЭДТА по никелю.

$$T_{\text{трБ/Нi}} = \frac{m_{\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} \times M_{\text{Ni}} \times V_{\text{ал}}}{M_{\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} \times V_{\text{ЭДТА}}} = \frac{0,1389 \times 58,70 \times 10,0}{280,87 \times 50,0 \times 9,0} = 0,0006451 \text{ г/мл} .$$

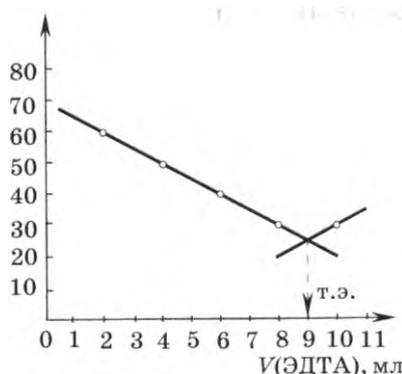


Рисунок 21 - Кривая высокочастотного титрования никеля

Попробуйте решить эту задачу по действиям:

1. Определить титр соли никеля, зная массу соли и объём в котором она растворена;
2. Найти нормальность раствора соли никеля исходя из формулы

$$N = \frac{T \cdot 1000}{\text{Э}} , \quad (22)$$

где  $N$  – нормальность раствора, г-эв/дм<sup>3</sup>;

$T$  – титр раствора, г/см<sup>3</sup>;

$\text{Э}$  – эквивалент определяемого вещества, г.

3. Затем, исходя из закона эквивалентов ( $N_1 \cdot V_1 = N_2 \cdot V_2$ ) определить нормальность раствора ЭДТА;

4. После чего можно найти титр трилона Б по никелю.

Для вычисления молярной массы соли никеля, самого никеля и эквивалентов необходимо воспользоваться таблицей Менделеева.

Обратите внимание, как на кривой титрования определяется точка эквивалентности, если нет четкого перегиба кривой.

Решение задач следует сопровождать исчерпывающими объяснениями и подробными математическими вычислениями. Кривые титрования необходимо выполнять на миллиметровке и аккуратно крепить их к соответствующей задаче. Помните, что на кривой титрования необходимо указывать полученный объём в точке эквивалентности и координаты, в которых построена кривая. На графике обязательно указывается номер соответствующей задачи.

Зачетные задачи для самостоятельного решения.

Для самостоятельного выполнения задач, необходимо у преподавателя получить номер варианта. При решении задач необходимо помнить, что точка эквивалентности находится графическим методом по точке перегиба кривой титрования.

### Задание 1

При титровании 50 мл соляной кислоты раствором NaOH получены следующие данные (показано в таблице 3). Построить график титрования в координатах  $L - V_{NaOH}$ . Определить точку эквивалентности. Рассчитать нормальность соляной кислоты.

Таблица 3 – Данные для самостоятельного решения задач

$V_{NaOH}$ , мл	Электропроводность раствора $L10^3$ ( $Om^{-1}$ ), для вариантов				
	1 вариант $N_{NaOH} 0,01$	2 вариант $N_{NaOH} = 0,1$	3 вариант $N_{NaOH}=0,623$	4 вариант $N_{NaOH}= 1,012$	5 вариант $N_{NaOH}= 1,503$
0	1,50	-	4,49	-	8,72
2	1,09	1,42	3,00	4,05	-
4	0,672	0,85	1,52	1,93	2,88
6	0,633	0,70	1,50	2,35	2,72
8	0,991	1,15	2,25	3,27	-
10	1,35	1,62	3,04	-	5,52

### Задание 2

При титровании 50 мл раствора, содержащего NaOH и  $NH_4OH$ , 0,01N HCL получили следующие данные (показано в таблице 4)

Таблица 4 - Данные для самостоятельного решения задач

Электропроводность, $L 10^3$ ( $Om^{-1}$ ), для вариантов	
---	--

$V_{\text{HCL}}$ , мл	1	2	3
0	6,30	5,68	6,60
1	5,41	4,46	5,93
2	4,52	3,20	5,30
3	3,62	-	4,68
4	3,71	3,00	4,05
5	4,79	3,84	-
6	5,85	4,68	4,45
7	6,93	5,50	5,70
8	9,00	7,00	7,80
9	12,08	10,80	12,02
10	15,13	14,55	16,20

Построить график титрования, определить точки эквивалентности и рассчитать концентрацию ( $\text{г/дм}^3$ ) NaOH и  $\text{NH}_4\text{OH}$  в исследуемом растворе (первая точка эквивалентности соответствует оттитровыванию NaOH, вторая – сумме NaOH и  $\text{NH}_4\text{OH}$ ).

### Задание 3

При титровании раствора  $\text{BaCl}_2$  0,2000 Н  $\text{H}_2\text{SO}_4$  получили следующие данные по шкале высокочастотного прибора (показано в таблице 5)

Таблица 5 - Данные для самостоятельного решения задач

$V \text{H}_2\text{SO}_4$ , мл	Показания прибора для вариантов		
	1	2	3
2,0	62,0	68,3	71,4
4,0	43,0	50,5	55,1
6,0	29,5	34,5	39,2
8,0	22,0	28,0	31,2
10,0	19,2	21,5	24,6

Построить график титрования и определить содержание  $\text{BaCl}_2$  в ( $\text{г}$ ) в исследуемом растворе.

### Задание 4

Навеску  $m$  смеси слабых оснований растворили в безводной уксусной кислоте и оттитровали кондуктометрическим методом 0,2000 М раствором хлорной кислоты.

Данные для решения вариантов (показаны в таблице 6).

Таблица 6 - Данные для самостоятельного решения задач

Варианты	Состав смеси	$m$ , г
1	n – Нитроанилин	0,0920
2	Диэтиламин + дифениамин	0,2134

3	Диэтиламин + n-нитроанилин + мочеви́на	0,1425
4	Диэтиламин + n-хлоранилин + дифениламин + ацетамид	0,1512

Результаты титрования показаны на графике (в соответствии с рисунком 22 а и б). Определить процентное содержание компонентов в смеси.

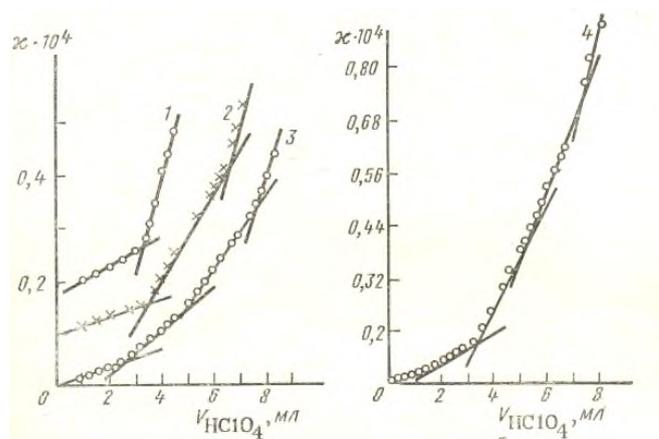


Рисунок 22 - Графики кривых титрования к заданию 4 а, б  
Дополнительное задание к практической работе

### Пример

Навеску технического фенола массой 2,604 г после обработки раствором NaOH перенесли в мерную колбу на 100 мл и довели водой до метки. При высокочастотном титровании пробы объемом 1мл 0,1180 М HCl получили следующие результаты (рис.14)

Вычислить массовую долю (%) фенола в образце, если  $V_1$ - объём раствора HCl, израсходованный на нейтрализацию свободной щелочи.

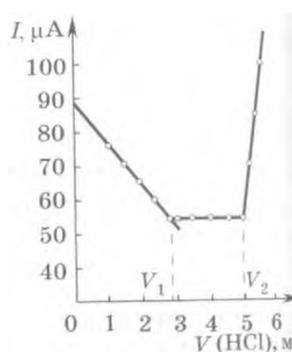


Рисунок 23 - Кривая высокочастотного титрования фенола.

Если анализируются сложные смеси, то на кривой титрования получаются два перегиба, соответствующие двум точкам эквивалентности (в соответствии с рисунком 23).

Первая точка эквивалентности соответствует количеству оттитрованной более сильной кислоты или менее растворимого осадка, а разность объёмов в обеих точках эквивалентности соответствует количеству оттитрованной слабой кислоты или более растворимого осадка.

Решение.

1. Исходя из выше сказанного, находим объём HCl, израсходованный на титрование фенола, для этого от  $V_2 - V_1$ . На графике (рис. 14) определяем  $V_1 = 2,8$  мл;  $V_2 = 5$  мл; Объём соляной кислоты, израсходованный на титрование фенола:  $5$  мл  $- 2,8$  мл =  $2,2$  мл.

2. Находим титр по определяемому веществу по формуле (22) Практической работы 2 данного методического пособия

$$T_{\text{HCl/Фенол}} = \frac{0,1180 \cdot 94}{1000} = 0,011092 \text{ г/мл.}$$

Эквивалент фенола ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ) равен его молю ( $M_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}} = 94,12$  г).

3. Определяем количество фенола, оттитрованное соляной кислотой ( $2,2$ мл)

$$0,011092 \text{ г/мл} \cdot 2,2 \text{ мл} = 0,0244024 \text{ г};$$

4. Это количество фенола содержалось во взятом объеме пробы на титрование ( $1$  мл), находим количество фенола в объеме мерной колбы  $0,0244024 \text{ г} \cdot 100 \text{ мл} = 2,44 \text{ г}$ .

5. Находим содержание фенола во всей навеске

$$x = \frac{2,44 \cdot 100}{2,604} = 93,7\%.$$

Ответ: массовая доля фенола-  $93,7\%$ .

Задача для самостоятельного решения

Навеску технического фенола массой  $m$  (г) перенесли в мерную колбу на  $50,0$  мл, растворили и довели водой до метки. При высокочастотном титровании  $10$  мл раствора  $0,05$  М раствором NaOH ( $K=1,413$ ) получили следующие результаты:

Таблица 7 - Данные для самостоятельного решения задачи

$V_{\text{NaOH}}$ , мл	Показания прибора для вариантов		
	1. $m = 0.2012\text{г}$	2. $m = 0.2108\text{г}$	3. $m = 0.1998\text{г}$
1,0	46	87	72

2,0	48	84	69
3,0	39	80	66
4,0	36	77	62,5
5,0	32	74	59,5
6,0	28	71	56,5
7,0	22	66	51,5
8,0	17	61	46,5
9,0	11	57	41,5
10,0	5	52	36,5

Построить кривую титрования и вычислить массовую долю (%) фенола в образце.

#### **4.7 Вопросы для подготовки к зачету по теме «Кондуктометрический метод анализа»**

1. На чем основан кондуктометрический метод анализа. Его сущность.
2. Перечислить величины характеризующие раствор, как проводник электричества. Какова зависимость между этими величинами. Дать им определение.
3. Дать определение эквивалентной электропроводности раствора, записать формулу для ее определения.
4. От чего зависит эквивалентная электропроводность раствора и чем определяется эта зависимость.
5. Как записывается эквивалентная электропроводность для бесконечно разбавленных растворов.
6. Чем определяется электропроводность раствора при кондуктометрических измерениях. Какова зависимость, лежащая в основе кондуктометрического анализа ( записать формулу и объяснить все величины входящие в нее ).
7. Какую величину и как измеряет кондуктометр, построенный по мостовой схеме.
8. Какая величина характеризует ячейку кондуктометрического анализа, что она учитывает.
9. Почему электропроводность ячейки не является постоянной величиной, что может изменить ее.
10. Какую величину и как измеряет кондуктометр, построенный по мостовой схеме.
11. Как определяется константа ячейки К.
12. Как определяется концентрация раствора в прямой кондуктометрии.
13. Какую величину и как измеряет кондуктометр, построенный по мостовой схеме.
14. Чем определяется характер кривых кондуктометрического титрования.
15. Перечислить основные типы кривых кондуктометрического титрования.
16. Какими преимуществами обладает кондуктометрическое титрование.

17. На чем основано кондуктометрическое титрование:

- а) осадительное,
- б) кислотно-основное,
- в) комплексометрическое,
- г) окислительно-восстановительное.

## 5 Полярографический метод анализа

### 5.1 Классическая полярография

Относится к вольтамперометрическим методам анализа. Вольтамперометрические методы основаны на зависимости величины тока, протекающего через ячейку, от значения потенциала, приложенного к электродам.

При линейном возрастании потенциал в определенный момент принимает значение, при котором начинается электрохимическая реакция восстановления или окисления вещества на электроде, вследствие чего происходит увеличение тока, протекающего через ячейку.

Метод анализа, основанный на этой зависимости, называют полярографией.

Различают классическую полярографию (в которой потенциал, подаваемый на электроды,  $E$  возрастает линейно).

Классический полярографический анализ проводят на специальных приборах – полярографах (в соответствии с рисунком 24).

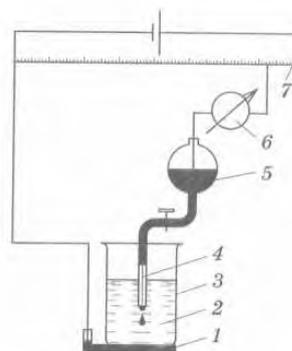


Рисунок 24 - Полярограф

1- слой ртути, являющийся анодом; 2- исследуемый раствор; 3- электролизер; 4- ртутный каплюющий электрод, катод; 5- резервуар со ртутью; 6- гальванометр; 7- реохорд.

При вытекании из капилляра ртуть образует висячие капли диаметром около 1 мм, периодически отрывающиеся от капилляра. При смене ртутных капель поверхность электрода постоянно обновляется, что гарантирует чистоту поверхности и отсутствие загрязнения восстановленными ионами. Особенностью является очень большое различие площадей поверхности электродов. Ртутный капельный электрод имеет малую поверхность, через которую при электрохимическом восстановлении проходят большие токи, вследствие чего он поляризуется.

Поверхность ртути на дне электролизера (1) (в соответствии с рисунком 24) в несколько тысяч раз больше поверхности капли катода. При прохождении

небольших по величине токов потенциал донной ртути остается постоянным, т.е. электрод не поляризуется.

При достижении определенного значения потенциала одного из электродов происходит электроокисление или электровосстановление веществ, сопровождаемое увеличением тока в цепи. Ток возрастает до определенного предела, зависящего от концентрации вещества и скорости диффузии ионов из глубины раствора к электроду.

Зависимость ток – потенциал (E-I) при графическом изображении (в соответствии с рисунком 25) имеет вид волны и называется вольт-амперной кривой или полярографической волной.

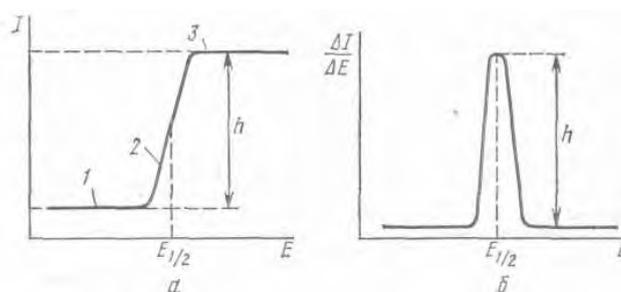


Рисунок 25 - Классическая (а) и дифференциальная (б) полярограмма:

1- уровень остаточного тока; 2- возрастание фарадеевского тока; 3- уровень диффузионного тока;  $E_{1/2}$  - потенциал полувольты; h- высота полувольты.

Полярографическая волна описывается потенциалом полувольты  $E_{1/2}$ , характеризующим способность веществ к электроокислению или к электровосстановлению, и значением диффузионного тока.

Уравнение полярографической волны

$$E = E_{1/2} - \frac{0,059}{n} \lg \frac{I}{I_D - I}, \quad (23)$$

где E – потенциал в данной точке восходящей части полярограммы, В;  
 $E_{1/2}$  – потенциал в точке при  $I = 1/2 I_D$ , В;  
 $I_D$  – предельный диффузионный ток, А.

Зависимость величины предельного диффузионного тока ( $I_D$ ) от концентрации определяемого вещества описывается уравнением Ильковича.

Уравнение Ильковича

$$I = KC; \quad K = 607nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}, \quad (24)$$

где  $n$  - число электронов, принимающих участие в реакции;  
 $D$  - коэффициент диффузии вещества;  
 $M$  - масса ртути, вытекающей из ртутного электрода, мг/с;  
 $t$  - время образования одной капли ртути, с.

## 5.2 Амперометрическое титрование

Амперометрическое титрование представляет собой разновидность полярографического метода анализа. Амперометрическое титрование проводится следующим образом: часть исследуемого раствора помещают в электролизер, снабженный индикаторным электродом и электродом сравнения. Между электродами устанавливают напряжение на 0,3-0,5В больше потенциала полуволны (или редокс-потенциала) исследуемого вещества и приступают к титрованию.

В процессе титрования отмечают показания гальванометра. На основании результатов строят кривую амперометрического титрования, откладывая на оси ординат показания гальванометра, а на оси абсцисс - объем титранта (в соответствии с рисунком 26).

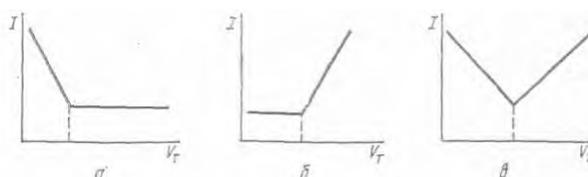


Рисунок 26 - Возможные формы кривых амперометрического титрования

а - электроактивно определяемое вещество; б- электроактивен титрант;  
в - электроактивны и вещество и титрант.

Точка перегиба соответствует объему титранта в точке эквивалентности. Содержание определяемого вещества вычисляют по объему титранта, израсходованному в точке эквивалентности.

### Домашнее задание:

-нарисуйте в тетрадь кривые амперометрического титрования и дайте характеристику каждой кривой амперометрического титрования и ответьте, от чего зависит форма кривой амперометрического титрования;

-с помощью учебника Барковский В.Ф. «Основы ФХМА» ответьте на вопрос,

какие электроды могут применяться в амперометрическом титровании;

-напишите, какие типы химических реакций используются в

амперометрическом титровании.

### 5.3 Практическая работа «Количественный полярографический анализ»

#### Цель работы:

-освоить решение задач различными методами, применяемыми в полярографическом анализе.

-научиться самостоятельно, выбирать соответствующий метод решения предложенной задачи.

Для выполнения практической работы необходимо повторить теоретический материал изучаемой темы. Для выполнения графиков в практической работе необходимо иметь линейку, карандаш, миллиметровку.

Полярография основана на измерении значения предельного диффузионного тока, протекающего в цепи за счет разряда ионов на электродах при достижении на одном из них необходимого потенциала.

В полярографии на электроды ячейки накладывают постепенно изменяющееся напряжение. Зависимость ток - потенциал ( $I - E$ ) при графическом изображении имеет вид волны и называется вольт-амперной кривой или полярографической волной.

Полярографическая волна описывается потенциалом полуволны  $E_{1/2}$ , характеризующим способность веществ к электровосстановлению или электроокислению, и значением диффузионного тока (высотой волны), зависящим от концентрации вещества в растворе. Прямая пропорциональная зависимость между этими величинами выражается уравнением Ильковича в формуле (24) данного методического пособия.

На этом уравнении основан количественный полярографический анализ. Чаще всего на практике используют не величину предельного тока, а пропорциональную ей высоту полярографической волны

$$h = K \cdot C \quad (25)$$

где  $h$  – высота полярографической волны, мм;

$K$  – коэффициент пропорциональности;

$C$  – концентрация анализируемого компонента, г/см<sup>3</sup>.

Количественное определение веществ полярографическим методом может быть проведено различными способами:

-расчетным (на применении уравнения Ильковича);

-методом градуировочного графика;

- методом стандартов;
- методом добавок.

### Расчетный метод

Метод заключается в том, что измеряют величину диффузионного тока, а также  $m$  и  $t$ . В уравнение Ильковича (24) подставляют полученные значения, величину коэффициента диффузии  $D$ , взятую из таблиц, и вычисляют концентрацию определяемого вещества

$$C = \frac{I}{605 \cdot n \cdot m^{\frac{2}{3}} \cdot t^{\frac{1}{6}} \cdot D^{\frac{1}{2}}}, \quad (26)$$

- где  $n$  - число электронов, принимающих участие в реакции;  
 $D$  - коэффициент диффузии вещества;  
 $M$  - масса ртути, вытекающей из ртутного электрода, мг/с;  
 $t$  - время образования одной капли ртути, с.

Метод применим, ограничено, т.к. коэффициенты диффузии известны для сравнительно небольшого числа ионов.

### Метод стандартных растворов

В этом методе в строго одинаковых условиях, снимают полярограммы стандартного и исследуемого растворов и из пропорции, основанной на уравнении в формуле (24) и рассчитывают неизвестную концентрацию  $C_x$ .

$$C_x = C_{cm} \frac{I_x V_{cm}}{I_{cm} V_x} \quad \text{или} \quad C_x = C_{cm} \frac{h_x V_{cm}}{h_{cm} V_x} \quad \text{или} \quad C_x = C_{cm} \times \frac{h_x}{h_{cm}}, \quad (27)$$

- где  $C_{ст}$  – концентрация стандартного раствора, г/дм<sup>3</sup>;  
 $h_x$  и  $h_{ст}$  – высота волны соответственно для анализируемого и стандартного раствора, мм;

Такое определение возможно только в том случае, когда известно, что между концентрацией и силой диффузионного тока имеется прямая пропорциональная зависимость. Если концентрация анализируемого раствора приблизительно известна, то готовят стандартный раствор, близкий по концентрации, причем состав и концентрация фона должны быть одинаковыми.

## Метод добавок

Снимают полярограмму для анализируемого раствора, затем в тот же электролизер добавляют стандартный раствор определяемого иона с известной концентрацией и снова снимают полярограмму. Обычно добавляют такой объём стандартного раствора, чтобы высота полярографической волны увеличилась вдвое.

В методе добавок автоматически учитывается влияние фона. Метод широко используется при анализе минералов, руд и других многокомпонентных объектов, когда трудно создать одинаковые условия для стандартных и исследуемых растворов.

## Метод калибровочного графика

Метод состоит в том, что получают полярограммы для нескольких стандартных растворов с известной концентрацией определяемых ионов, находят высоту волны и строят график в координатах I-C или h-C (рис.1,г.).

Затем получают полярограмму исследуемого раствора, определяют высоту волны и по градуировочному графику находят концентрацию определяемого иона в растворе. Метод дает точные результаты при условии строгой идентичности условий полярографирования стандартных растворов и пробы. Это наиболее трудоёмкий, но и наиболее точный метод количественной полярографии.

Внимательно изучив каждый из методов определения концентрации анализируемого компонента, разберите приведенные примеры решения задач и запишите их в тетрадь для практических работ.

### Пример 1

Вычислите молярность, нормальность, титр раствора  $\text{CuSO}_4$ , а также содержание  $\text{CuSO}_4$  в нем (в г), если высота полярографического пика тока на осциллополярограмме (дифференциальный режим работы прибора) составляет 74,0 мм для 3 см<sup>3</sup> анализируемого раствора и 35,0 мм для 2 см<sup>3</sup> 1 • 10<sup>-2</sup> М стандартного раствора.

### Решение

Определяем титр и нормальность стандартного раствора, исходя из приведенных формул (28,29,30)

$$q = M \cdot C, \quad (28)$$

$$T_{\text{ст}} = \frac{q}{V}, \quad (29)$$

$$N_{\text{ст}} = \frac{T \cdot 1000}{\mathcal{E}}, \quad (30)$$

где  $q$  – содержание вещества, г;

$M$  – молярная масса вещества, г/моль;

$T_{\text{ст}}$  – титр стандартного раствора, г/см<sup>3</sup>;

$N_{\text{ст}}$  – нормальность стандартного раствора, г-экв/дм<sup>3</sup>;

$\mathcal{E}$  – эквивалент вещества.

$$1) q = M \cdot C = 160 \cdot 10^{-2} = 1,6 \text{ г/дм}^3;$$

$$2) T_{\text{ст}} = \frac{q}{V} = \frac{1,6}{1000} = 0,0016 \text{ г/см}^3$$

$$3) \mathcal{E}_{\text{CuSO}_4} = 80 \text{ г/моль};$$

$$4) N_{\text{ст}} = \frac{T \cdot 1000}{\mathcal{E}} = \frac{0,001600 \cdot 1000}{80} = 0,02000 \text{ г-экв/дм}^3$$

Концентрацию исследуемого раствора ( $M$ ,  $N$ ,  $T$ ,  $q$ ) рассчитываем по формуле (27) для метода стандартных растворов.

5) рассчитываем молярность определяемого раствора

$$M = \frac{74 \cdot 2 \cdot 10^{-2}}{35 \cdot 3} = 0,0144 \text{ моль/дм}^3$$

6) рассчитываем титр определяемого раствора

$$T = \frac{74 \cdot 2 \cdot 1,6 \cdot 10^{-2}}{35 \cdot 3} = 0,002255 \text{ г/см}^3$$

7) рассчитываем нормальность определяемого раствора

$$N = \frac{74 \cdot 2 \cdot 0,0200}{35 \cdot 3} = 0,02819 \text{ Н}$$

8) рассчитываем содержание  $\text{CuSO}_4$  в исследуемом растворе

$$q_x = T_x \cdot V_x = 0,002255 \cdot 3 = 0,006765 \text{ г.}$$

Ответ:  $M = 0,0144$  моль/дм<sup>3</sup>;  $N = 0,02819$  г-экв/дм<sup>3</sup>;  $T = 0,002255$  г/см<sup>3</sup>;  $q_x = 0,006765$  г.

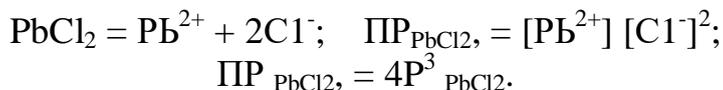
### Пример 2

При полярографировании насыщенного раствора  $\text{PbCl}_2$  (с аммонийным буферным раствором в качестве фона) высота полярографической волны свинца составила 30 мм. Стандартный 0,01 М раствор ацетата свинца имеет

высоту полярографической волны 18,9 мм. Определите произведение растворимости  $PbCl_2$ .

Решение

Уравнение диссоциации  $PbCl_2$  в насыщенном растворе над осадком



где P - растворимость вещества

Определяем концентрацию свинца в насыщенном растворе  $PbCl_2$

$$\begin{array}{l} 0,01 \text{ моль} - 18,9 \text{ мм} \\ \text{х моль} - 30,0 \text{ мм} \end{array} \quad \text{х} = \frac{30,0 \cdot 0,01}{18,9} = 1,587 \cdot 10^{-2}$$

моль/дм<sup>3</sup>

Определяем ПР  $PbCl_2 = 4(1,587 \cdot 10^{-2})^3 = 1,6 \cdot 10^{-5}$

Ответ:  $\text{ПР}_{PbCl_2} = 1,6 \cdot 10^{-5}$ .

### Пример 3

При полярографировании стандартных растворов соли цинка определено

$C_{Zn^{2+}}$ , %.	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50
h, мм	8,0	14,0	22,0	28,0	37,0

Вычислите содержание цинка в анализируемом растворе методом калибровочного графика, если высота полярографической волны раствора 25,0 мм. Калибровочный график выполнить на миллиметровке

Решение

Строим на миллиметровке график зависимости высоты волны от содержания цинка (в %). Содержание цинка по графику равно 0,35%.

Ответ: Содержание цинка равно 0,35%.

### Задачи для самостоятельного решения

#### Задача 1

Определите предельный диффузионный ток, если при полярографировании раствора были получены следующие данные:

E, В. . .	0,40	0,50	0,55	0,60	0,65	0,70	0,75	0,80	1,00
I, мкА . .	0	0	3,0	5,0	10,0	30,0	35,0	37,0	38,0

Ответ: 0,37 мкА.

### Задача 2

Концентрация  $\text{Cd}^{2+}$  в стандартном растворе составляет  $10 \text{ мг/см}^3$ . Серия стандартных разведений, приготовленная добавлением фонового электролита и разбавлением до  $25 \text{ см}^3$ , показала следующие значения высоты волны:

$V_{\text{ст}}, \text{ см}^3$ .....	1,0	3,0	5,0	7,0	9,0	11,0
$h, \text{ мм}$ .....	8.0	24.0	40.0	56.0	72,0	88,0

Вычислите концентрацию  $\text{Cd}^{2+}$  в анализируемом растворе, если для анализа взято  $3,0 \text{ см}^3$  его, сделано разведение до  $25 \text{ см}^3$ , а полярографирование последнего раствора дало высоту волны  $64,0 \text{ мм}$ . Расчет провести по методу калибровочного графика и методу стандартных растворов.

Ответ:  $0,027 \text{ г/см}^3$ .

### Задача 3

Полярографирование  $10 \text{ см}^3$  раствора  $\text{ZnSO}_4$  дает высоту волны цинка  $19,7 \text{ мм}$ . После прибавления  $1 \text{ см}^3$  стандартного раствора с концентрацией  $\text{Zn}^{2+}$ , равной  $2,56 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$ , высота волны увеличилась до  $25,7 \text{ мм}$ . Рассчитайте концентрацию  $\text{Zn}^{2+}$  в анализируемом растворе (в  $\text{моль/дм}^3$ ) и концентрацию сульфата цинка (M, N, T и массовое содержание).

Ответ:  $5,9 \cdot 10^{-5}$  ( $\text{моль/дм}^3 \text{ Zn}^{2+}$ );  $5,9 \cdot 10^{-5}$  (M  $\text{ZnSO}_4$ );  $2,95 \cdot 10^{-5}$  (HZnSO<sub>4</sub>);  $T\text{ZnSO}_4 = 9,5 \cdot 10^{-6} \text{ г/см}^3$ ;  $9,5 \cdot 10^{-5} \text{ г}$  в  $10 \text{ см}^3$ .

### Задача 4

Вольтамперная кривая кадмия, снятая на ртутном капельном электроде на фоне аммонийной буферной смеси, имеет следующие данные:

$E, \text{ В}$ . . .	0.10	0,20	0,30	0,50	0,60	0,70	0,80	0.90	1,00
$h, \text{ мм}$ . . .	3.0,	3,0	3,5	4.5	25,0	45.0	46,0	47.0	47,0

Вычислите потенциал полуволны ( $E_{1/2}$ ) кадмия.

Ответ:  $-0,35 \text{ В}$ .

## **5.4 Зачетные задачи по теме «Полярографический метод анализа»**

### Задача 1

При амперометрическом титровании  $50 \text{ см}^3$  раствора, содержащего смесь  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $0,05 \text{ М}$   $\text{K}_2\text{CrO}_4$  при потенциале  $-0,8 \text{ В}$  получены следующие данные:

$V \text{ K}_2\text{CrO}_4, \text{ см}^3$	0	1	2	3	4	6	8	10	11	12	13
$I, \text{ мкА}$	90	70	50	30	10	10	10	10	35	60	85

Рассчитайте массы (г)  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  и их титры.

Ответ:  $m_{Pb}^{2+} = 0,0414$  г;  $T_{Pb}^{2+} = 0,000828$  г/см<sup>3</sup>;  $m_{Ba}^{2+} = 0,0411$  г;  $T_{Ba}^{2+} = 0,000822$  г/см<sup>3</sup>.

### Задача 2

Определите концентрацию (% ,Т,М)  $Fe^{2+}$  в растворе, если амперометрическое титрование 50 см<sup>3</sup> этого раствора 0,05 н.  $K_2Cr_2O_7$  (при  $E = +1,2$  В) дает следующие результаты:

V $K_2Cr_2O_7$ , см <sup>3</sup>	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
I, мкА	100	85	70	55	40	25	10	10	10

Ответ:  $C\% = 3,36 \cdot 10^{-3}\%$ ;  $T_{Fe^{2+}} = 3,36 \cdot 10^{-5}$  г/см<sup>3</sup>;  $M_{Fe^{2+}} = 6 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>

### Задача 3

Определите содержание (в %)  $Zn^{2+}$  в образце, если 0,5250 г его растворили в мерной колбе 50 см<sup>3</sup>, взяли пипеткой 10 см<sup>3</sup> приготовленного раствора и титровали при  $E = -1,3$  В на амперометрической установке 0,05 н.  $K_4[Fe(CN)_6]$ . Получили следующие результаты:

V $K_4[Fe(CN)_6]$	0	1	2	3	4	5	6	7	8
I, мкА	80	67	55	42	30	17	5	5	5

Ответ: 9.34%  $Zn^{2+}$

## **5.5 Вопросы к зачету по теме «Полярографический метод анализа»**

1. На какой зависимости основаны вольтамперометрические методы анализа .
2. Объясните сущность полярографического метода анализа.
3. Начертите схему простейшего полярографа и поясните принцип его действия. На какой зависимости основаны вольтамперометрические методы.
4. Укажите требования, предъявляемые к электродам в полярографическом анализе.
5. Укажите достоинства и недостатки ртутного каплюющего электрода.
6. Что такое полярограмма. Дайте характеристику и определение всем величинам, указанным на полярограмме.
7. Какой параметр полярограммы является качественной характеристикой вещества. От чего он зависит. На чем основан качественный анализ в полярографии.
8. Приведите и объясните уравнение полярографической волны.
9. Какая зависимость используется в количественной полярографии. Напишите уравнение Ильковича и поясните смысл входящих в него величин.

10. Дать определение фоновому раствору. Каково его назначение.
11. Какие существуют способы определения количества вещества в полярографии.
12. Какой вид имеет полярограмма в методе дифференциальной полярографии. Укажите преимущества этого метода.
13. В чем сущность амперометрического титрования. В каких координатах строится кривая амперометрического титрования и как определяется на ней точка эквивалентности.
14. Виды кривых в амперометрическом титровании.

После изучения раздела «Электрохимические методы анализа» необходимо подготовиться к контрольной работе по всем темам этого раздела.

Контрольная работа состоит из двух этапов: теоретический (ответы на вопросы); практический (решение задач).

## Заключение

Данное методическое пособие «Электрохимические методы анализа» составлено с целью оказания помощи студентам специальности 35.02.04 Технология комплексной переработки древесины в изучении учебного материала по дисциплине «Физико-химические методы анализа» и приобретении навыков практической работы.

Методическое пособие дает возможность самостоятельного изучения нового материала, закрепления полученных знаний лекционного материала, приобретения практических навыков в решении задач, составлении конспектов лекций по предложенным вопросам, пользуясь индивидуальными консультациями преподавателя.

В процессе изучения раздела «Электрохимические методы анализа» с помощью данного пособия студент может:

- выполнять практические и лабораторно-практические работы по индивидуальному графику;
- получать оценки за выполнение дополнительных заданий, предложенных в данном методическом пособии.

Пользуясь таким пособием, студент может работать по индивидуальному графику и закончить изучение этого раздела досрочно.

Методическое пособие дает возможность индивидуальной работы и студентам, пропустившим часть занятий при изучении тем раздела «Электрохимические методы анализа» по дисциплине Физико-химические методы анализа.

### Список использованных источников

- 1 Барковский В.Ф., Городенцева Т.Б., Топорова Н.Б. Основы физико-химических методов анализа. Учебник. -М., Высшая школа, 1983, С.245.
- 2 Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия. ФХМА. Учебник. -М., Высшая школа, 2003, С.552.
- 3 Васильев В.П. Аналитическая химия. ФХМА. 2т. Учебник. -М., Высшая школа, 1989, С.414.
- 4 Пономарев В.Д. Аналитическая химия. 2т. Учебник. -М., Высшая школа, 1982, С.287.
- 5 Ляликов Ю.С. Физико-химические методы анализа. Учебник. -М., Химия, 1980, С. 612.
- 6 Золотов Ю.А. Основы аналитической химии. 1, 2т. Учебник. -М., Высшая школа, 2000, С.487.
- 7 Крешков А.П. Основы аналитической химии. 2,3т. Учебник. -М., Химия, 1999, С.764.
- 8 Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В. Аналитическая химия. 1,2т. Учебник. -М., Химия, 1990, С.455.
- 9 Цитович И.К. Курс аналитической химии. Учебник. -М., Высшая школа, 1994, С. 321