



Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«МИРЭА - Российский технологический университет»



кафедра Аналитической химии имени Алимарина И.П.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Преподаватель:

кандидат химических наук, ассистент

Мартынов Леонид Юрьевич

Москва 2019 г.

Лекция 1

Введение. Классификация физико-химических методов анализа.

Электрохимические методы анализа.

Потенциометрия (ионометрия)

Структура курса

- Длительность ~ 50 ак. часов
- 8 лекций (неделя I, 1.5 ак. ч.)
- 8 семинаров (неделя I, 1.5 ак. ч.)
- 8 лабораторных работ (неделя II, 3 ак. ч.)
- 2 контрольные работы
- 2 коллоквиума
- в конце курса – **зачёт и экзамен!**

Цель курса

Цель данного курса лекций - ознакомление с принципами физико-химических (инструментальных) методов анализа, чтобы ориентироваться в их возможностях, и на этой основе ставить конкретные задачи специалистам - химикам и понимать смысл полученных результатов анализа.

Курс не сможет охватить все аспекты Физико-химических методов анализа, он сможет заложить основу для дальнейшего изучения предмета и использования его на практике

Задачи курса

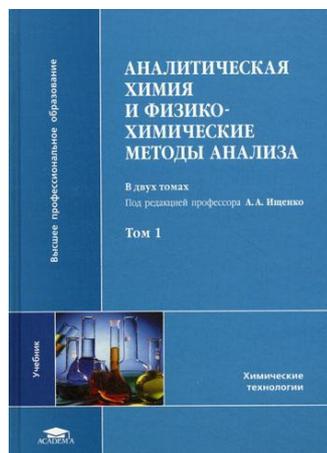
- обобщить и систематизировать знания и представления о фундаментальных законах и основных методах исследования физико-химических свойств и структуры веществ;
- установить область и границы применимости различных физико-химических методов в химии;
- изучить общие лабораторные и специальные методы исследования различных объектов, рассмотреть принципы работы современной аналитической аппаратуры;
- обучить основам постановки эксперимента и обработки материалов исследования;

Литература

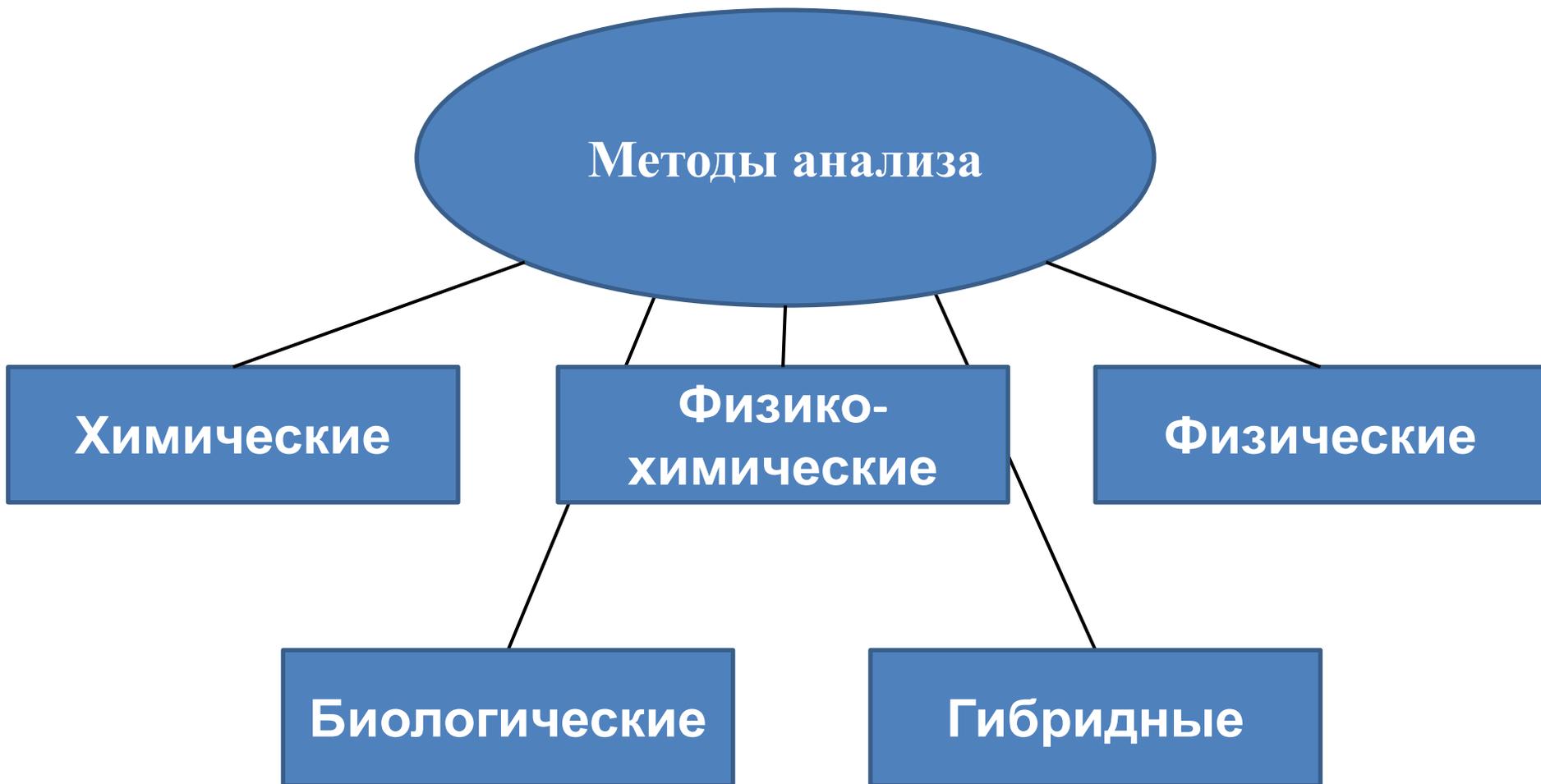
1. **Аналитическая химия и физико-химические методы анализа.** В 2 т. Т. 1,2 :учеб. для студ. учреждений высш. образования / [Ю.М. Глубоков и др.]; **под ред. А. А. Ищенко.** — 3-е изд., стер. — М. : Издательский центр «Академия», 2014. — 352 с. + 416 с.
2. **Кристиан Г. Аналитическая химия : в 2 томах.** / Г. Кристиан; пер. с англ. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. — (Лучший зарубежный учебник). Т.1, 2. — 623 + 504 с.: ил.
3. **Методические разработки кафедры** (*«Практическое руководство по Электрохимическим методам анализа», «Сборник вопросов и задач по электрохимическим методам анализа»* и др.

4. **Лекции!!!**

5. **Интернет**



Классификация методов анализа



ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Электро- химические методы анализа (ЭМА)

- Ионметрия
(Потенциометрия)
- Вольтамперометрия
(Полярография)
- Кулонометрия
- Кондуктометрия

Оптические (спектральные) методы анализа

- Спектрофотометрия
- Флуориметрия
- Рефрактометрия
- Поляриметрия
- Атомно-абсорбционная и атомно-эмиссионная

Хроматографические методы

Классификация электрохимических методов анализа (ЭХМА)

- *в зависимости от измеряемого электрического параметра*

Измеряемый параметр	Обозначение, размерность	Название метода
Потенциал	$E, \text{В} (I_{\text{внешн.цепи}} = 0)$	Потенциометрия (Ионометрия, рН-метрия)
Сила тока	$I, \text{А} (I = f(E))$	Вольтамперометрия (Полярография)
Электропроводность	$\chi, \text{См/см}$	Кондуктометрия
Количество электричества	$Q, \text{Кл} (I = \text{const или } E = \text{const})$	Кулонометрия

Классификация ЭХМА

- *в зависимости от источника электрической энергии*

Методы, основанные на протекании
электродной реакции

Равновесные
без наложения
внешнего
(постороннего) тока
(потенциометрия)

Неравновесные
с наложением внешнего
(постороннего)
потенциала
(вольтамперометрия,
кулонометрия и т.д.)

Методы, не связанные с
протеканием
электродной реакции
(кондуктометрия)

- *в зависимости от способа применения*

Прямые

Косвенные

Инверсионные

Основные понятия электрохимии

ЭХМА основаны на реакциях на электродах, протекающих в электрохимической ячейке.

Электрод — это электрический проводник, имеющий электронную проводимость (проводник 1-го рода) и находящийся в контакте с ионным проводником (проводник 2-го рода) — электролитом

Электрохимическая ячейка — система, состоящая как минимум из двух электродов, погружённых в раствор электролита (исследуемый раствор).

Типы электрохимических ячеек: *гальванический элемент; электролитическая ячейка; кондуктометрическая ячейка.*

Реакции окисления и восстановления в эл.хим.яч. протекают на разных электродах, т.е. пространственно разделены

Анод (+) — электрод, на котором происходит окисление (отдача e^-)

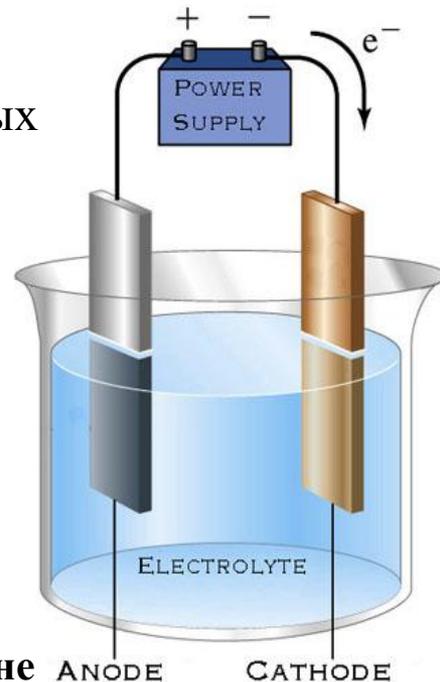
Катод (-) — электрод, на котором происходит восстановление (присоединение e^-)

Электрической характеристикой электрохимической ячейки является *электродвижущая сила (ЭДС):*

$$ЭДС = E_{\text{кат}} - E_{\text{ан}}$$

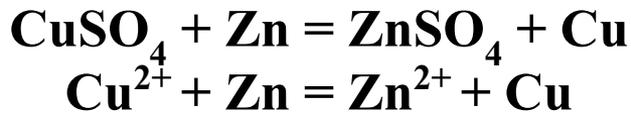
ЭДС > 0 — реакция самопроизвольная

ЭДС < 0 — реакция с подачей энергии извне



Гальванический элемент Даниэля-Якоби

Рассмотрим окислительно-восстановительную реакцию в гальваническом элементе:



На границах раздела фаз металл-раствор протекают следующие процессы:

анодный процесс $\text{Zn} - 2e \leftrightarrow \text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$

катодный процесс $\text{Cu} \leftrightarrow \text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$

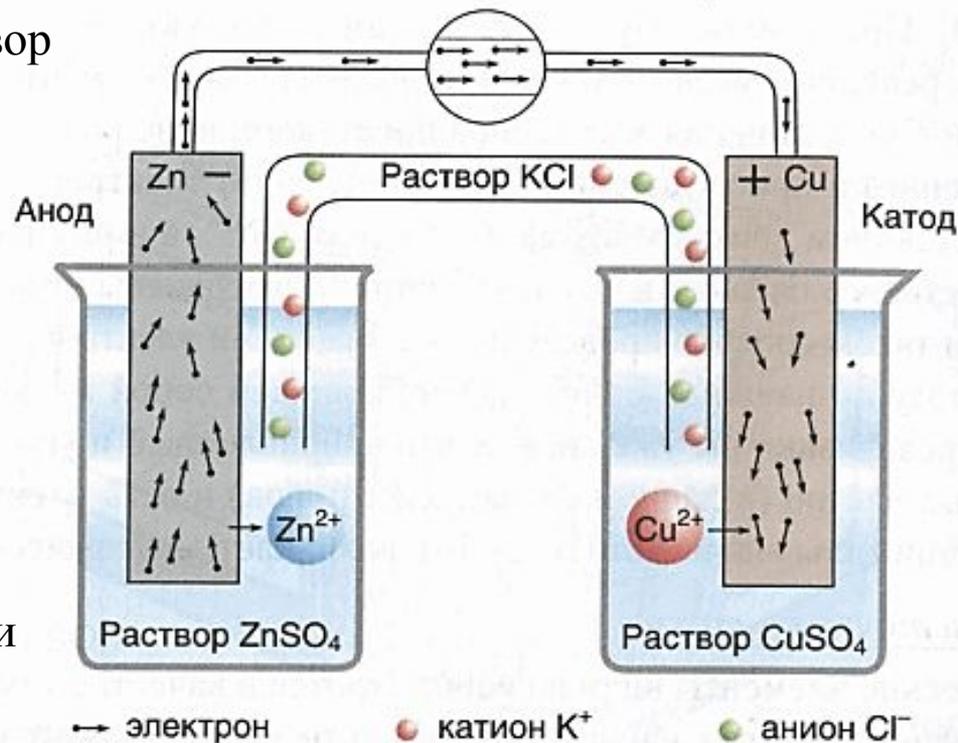
На каждой из границ раздела фаз — Cu/Cu^{2+} и Zn/Zn^{2+} — образуется двойной электрический слой. Обусловленная им разность потенциалов называется

Гальвани-потенциалом

Стандартная Э.Д.С. элемента Даниэля-Якоби

$$E^{\circ}(\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}) = -0,760 \text{ В}$$

$$E^{\circ}(\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}) = +0,340 \text{ В}$$



$$\text{ЭДС} = E^{\circ}(\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}) - E^{\circ}(\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}) = 0,340 - (-0,760) = 1,100 \text{ В}$$

Уравнение Нернста

Потенциал любого электрода зависит от активности (концентрации) ионов, которые участвуют в электродной реакции, в соответствии с уравнением Нернста:

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$$

где n – количество электронов, участвующих в электродной реакции;

R – универсальная газовая постоянная ($R = 8,314 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$);

T – абсолютная температура, град. Кельвина;

F – число Фарадея = $N_A \cdot e^-$ ($F = 96485 \text{ Кл/моль}$);

E^0 – стандартный электродный потенциал редокс системы, В;

\ln – натуральный логарифм, равный $2,303 \cdot \log_{10}$

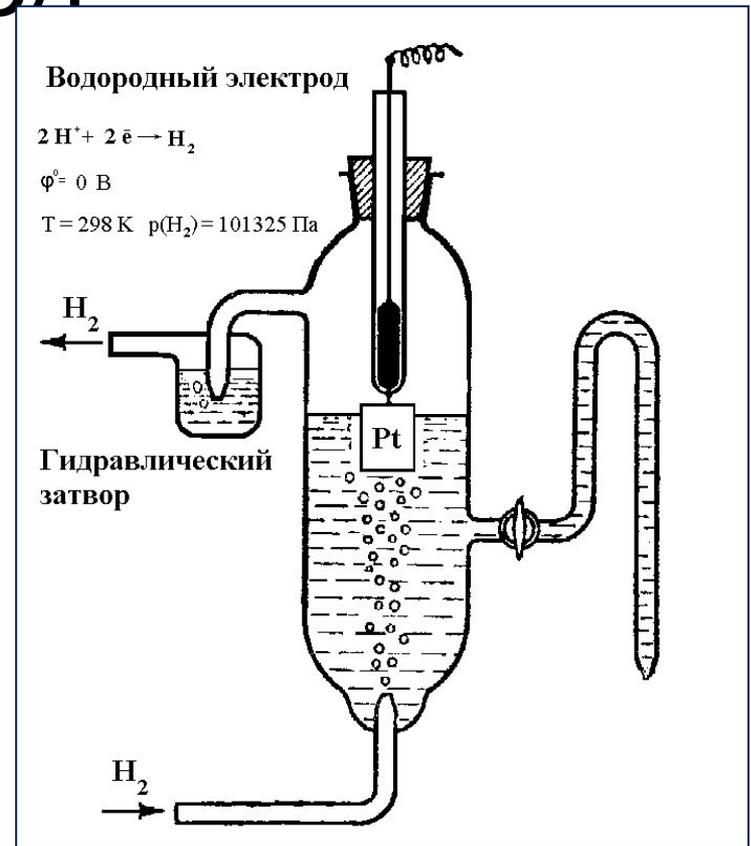
a_{Ox} , a_{Red} – активность окисленной и восстановленной форм редокс системы

При нормальной температуре ($T = 298,15 \text{ К}$) с учетом численных значений постоянных величин уравнение Нернста может быть преобразовано следующим образом:

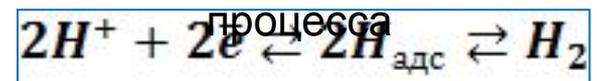
$$E = E^0 + \frac{0,0592}{n} \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$$

Стандартный водородный электрод

- Состоит из **платиновой пластинки**, покрытой слоем мелкозернистой платины – **платиновой чернью**
- Пластина частично погружена в раствор, содержащий ионы водорода H^+ (раствор нелетучей кислоты - H_2SO_4 или $HClO_4$)
- К пластинке подают чистый газообразный водород H_2 под постоянным давлением
- Платиновая пластинка служит для адсорбции молекулярного водорода и диссоциации его на атомы, а также является проводником первого рода, поставляющим в систему свободные электроны
- Значение возникающего электродного потенциала зависит от природы металла, концентрации ионов металла в растворе, температуры
- **Стандартные условия:** концентрация (активность) одноимённого иона (ионов водорода) $a=1$ моль/л, температура $T=298,15K$ ($25^\circ C$), давление 101325 Па



Уравнение электродного



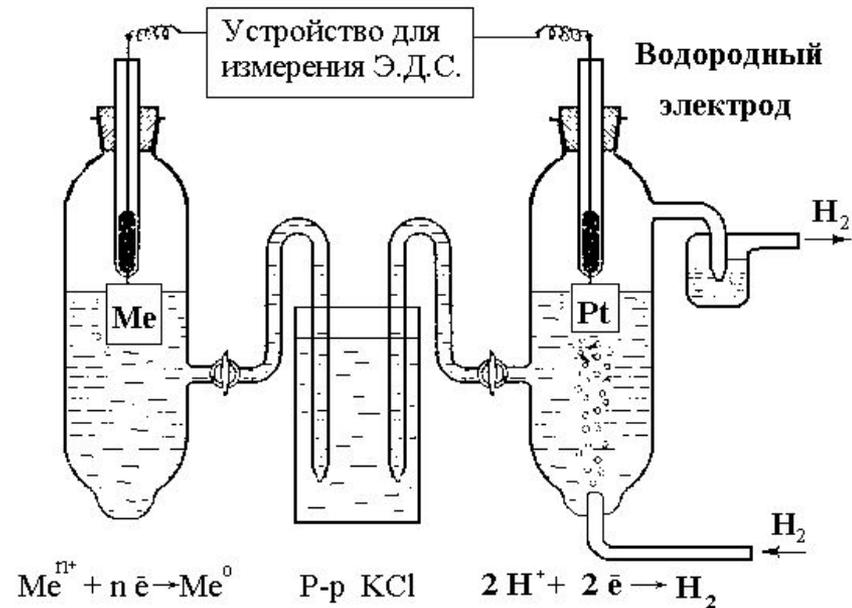
Принято, что при любых температурах стандартный потенциал водородного электрода равен нулю

$$\frac{\phi_{H^+}^0}{H_2} = 0$$

Измерение относительного потенциала электрода

- Для экспериментального измерения стандартного потенциала $\varphi_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}^0$ составляют гальванический элемент из стандартного водородного и исследуемого металлического электродов
- Исследуемый электрод погружают в раствор его соли с концентрацией ионов металла, равной 1 моль/л
- Для обеспечения электрического контакта между электродами помещают соединительный сосуд, который заполняют насыщенным раствором хлорида калия (у него одинаковая подвижность катионов и анионов)
- В зависимости от природы измеряемого электрода водородный электрод может быть как анодом, так и катодом
- В любом случае

$$\text{Э. Д. С.} = \varphi_{\text{кат}} - \varphi_{\text{ан}}$$



$$\varphi_{\text{Me}^0/\text{Me}^{n+}} = |\text{Э.Д.С.} - \varphi_{\text{H}_2/2\text{H}^+}|$$

Измерение электродного потенциала

При стандартных условиях

$$\text{Э. Д. С.} = \varphi_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}^0$$

Классификация электродов

Электрод – это система состоящая из двух и более ионо- и электропроводящих фаз, на границах которой происходит переход от электронной проводимости к ионной, или наоборот.

электроды

- Обратимые
- Необратимые

электроды

- Первого рода
- Второго рода

электроды

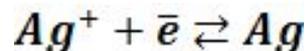
- Окислительно-восстановительные
- Ионообменные

электроды

- Сравнения
- Индикаторные
- Вспомогательные

Обратимые и необратимые электроды

- На обратимых электродах при изменении направления тока протекает та же реакция, но в обратном направлении
- Пример: серебряная пластинка, находящаяся в растворе нитрата серебра



- На необратимых электродах при перемене направления тока возникает новый химический процесс
- Пример: серебряная пластинка, находящаяся в растворе кислоты; в зависимости от направления тока во внешней цепи на электроде происходит восстановление катионов водорода $2H^+ + 2\bar{e} \rightarrow H_2$ или окисление атомов серебра $Ag \rightarrow Ag^+ + \bar{e}$

Индикаторные и электроды сравнения

По принципу применения электроды делят на индикаторные и электроды сравнения

- **Индикаторными** называют электроды, потенциал которых однозначно меняется с изменением концентрации определяемых ионов (например, электроды $\text{Ag} | \text{Ag}^+$; $\text{Cu} | \text{Cu}^{2+}$; $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+}$; $(\text{Pt})\text{H}_2 | \text{H}^+$; $\text{Pt} | \text{X}, \text{H}_2\text{X}, \text{H}^+$ и др.).
- Индикаторный электрод должен быть обратимым по отношению к определяемым ионам
- **Электродами сравнения** называют такие электроды, потенциал которых известен, точно воспроизводим и не зависит от концентрации определяемых ионов, т. е. остается постоянным во время измерений
- Применяемые на практике электроды сравнения должны быть легки в эксплуатации

Окислительно-восстановительные электроды (Электроды нулевого рода)

- **Редокс-электроды** – электроды, в которых процессы получения и отдачи электронов происходят не на поверхности электрода, а только в растворе электролита
- Состоят из инертного металла (платиновая пластина), погруженного в раствор смеси веществ, содержащей химический элемент в различных степенях окисления; такой раствор называют окислительно-восстановительной системой
- Платиновая пластина не участвует в реакции, а является переносчиком электронов между окисленной и восстановленной формами вещества:



- Пример: золотой, платиновый, графитовый электроды;
- С помощью таких электродов определяют электрохимические потенциалы окислительно-восстановительных реакций.

Электроды первого рода

- Электроды 1-го рода – металл в контакте с раствором своей соли
- Восстановленной формой является металл, а окисленной – ионы этого металла
- Как правило, обратимы по катиону, т.е. их потенциал связан уравнением Нернста с активностью катиона
- Эти электроды являются основой конструкций большинства гальванических элементов
- Примеры: элемент Даниэля-Якоби, амальгамные электроды
- В амальгамных электродах восстановленная форма – раствор металла в ртути (амальгама), окисленная форма – ион металла
- Пример амальгамного электрода – кадмиевый электрод (применяется в элементе Вестона, который используется в составе международных и национальных эталонов для точных измерений):



- Газовые электроды: водородный, кислородный, хлорный и другие

Электроды второго рода

- Электроды 2-го рода – металл, покрытый слоем его труднорастворимой соли, и погружённый в раствор, содержащий анионы этой соли
- Окисленной формой является труднорастворимая соль, восстановленной формой – металл и анион соли
- Обратимы по аниону, т.е. их потенциал является функцией активности аниона (связан уравнением Нернста с активностью аниона)
- **Примеры:** электроды сравнения (хлорсеребряный, каломельный), используют в качестве электродов сравнения и для определения произведения растворимости солей

Связь электрода 1-го и 2-го рода на примере Серебряного и Хлорсеребряного электродов:

Серебро электрохимически взаимодействует со своим ионом: $\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}$.

Уравнение Нернста для этого процесса: $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + 0,059 \cdot \lg a_{\text{Ag}^+}$

Произведением растворимости хлорида серебра $\text{IP}_{\text{AgCl}} \cdot a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} = \text{IP}_{\text{AgCl}} \Rightarrow a_{\text{Ag}^+} = \frac{\text{IP}_{\text{AgCl}}}{a_{\text{Cl}^-}}$.

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + 0,059 \cdot \lg \frac{\text{IP}_{\text{AgCl}}}{a_{\text{Cl}^-}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + 0,059 \cdot \lg \text{IP}_{\text{AgCl}} - 0,059 \cdot \lg a_{\text{Cl}^-}, \text{ и}$$

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + 0,059 \cdot \lg \text{IP}_{\text{AgCl}} = E_{\text{хсэ}}^\circ, \quad \text{получим} \quad E_{\text{хсэ}} = E_{\text{хсэ}}^\circ - 0,059 \cdot \lg a_{\text{Cl}^-}$$

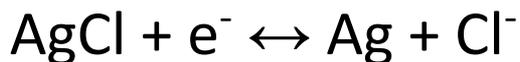
обозначив

Хлорсеребряный электрод

- Представляет собой серебряную проволоку, покрытую слоем AgCl , опущенную в насыщенный раствор KCl , находящийся в сосуде с микрощелью для контакта с исследуемым раствором



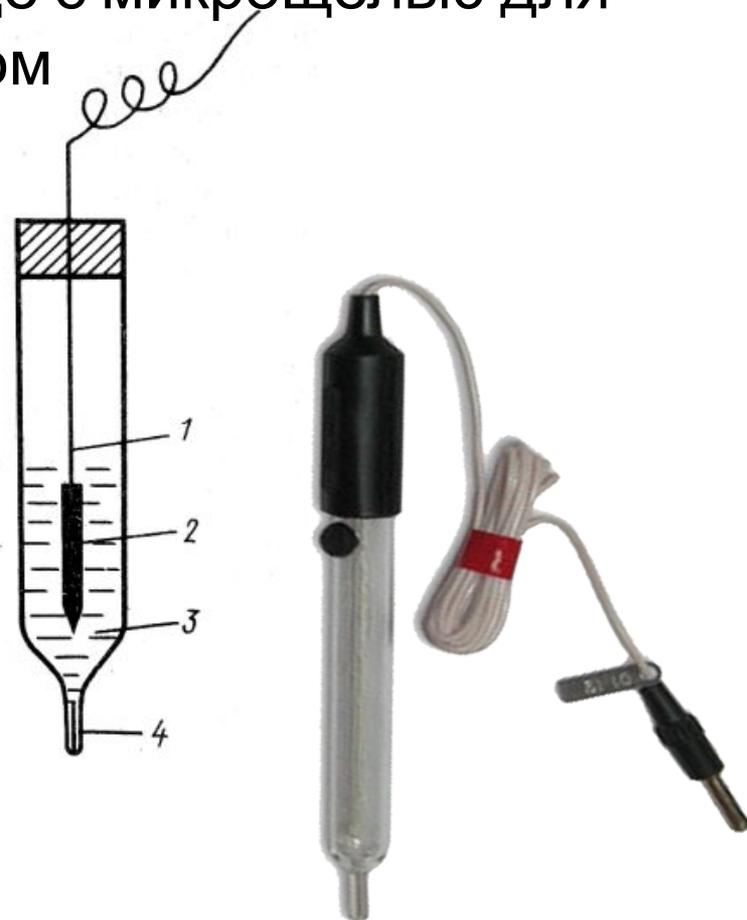
Электродная реакция:



При $25\text{ }^\circ\text{C}$ потенциал насыщенного ХСЭ составляет **0,22234 В**

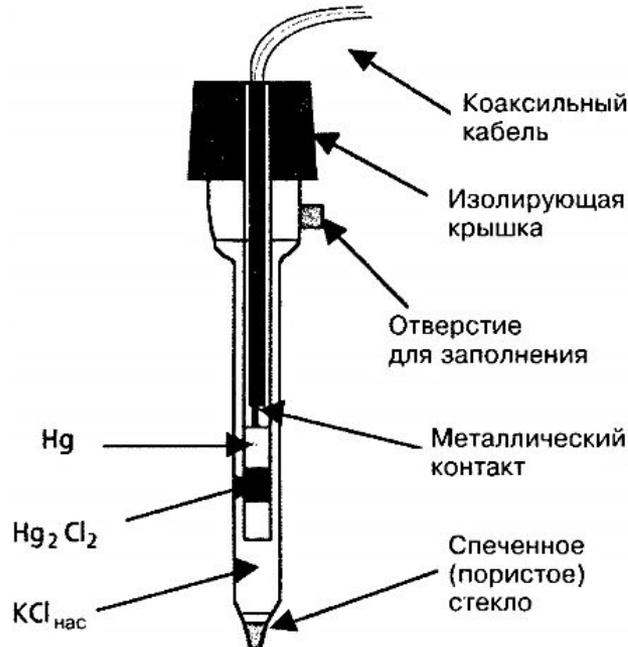
Хлорсеребряный электрод

- 1- серебряная проволока
- 2 – слой AgCl
- 3- раствор KCl
- 4- микрощель



Каломельный электрод

- Представляет собой смесь Hg и Hg_2Cl_2 , помещенную в сосуд, в дно которого впаяна платина, приваренная к медному проводнику
- С целью изоляции на медную проволоку надевают стеклянную трубочку, которую припаивают к сосуду и в которой проволоку закрепляют неподвижно
- Платина в каломельном электроде служит переносчиком электронов
- В сосуд наливают ртуть, так чтобы платина была ею покрыта
- На ртуть помещают пасту, полученную растиранием ртути с каломелью в насыщенном растворе KCl, а затем насыщенный раствор KCl
- Сосуд закрывают пробкой с отверстием для солевого мостика $(\text{Pt})\text{Hg}^\circ | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Cl}^-$
- Электродная реакция
$$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e^- \leftrightarrow 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$$
- Потенциал насыщенного каломельного электрода зависит только от температуры и **составляет 0.2412 В** при 25°C .



Ионометрия (потенциометрия)

Потенциометрия — электрохимический метод исследования и анализа в-в, основанный на измерении электродного потенциала E (ЭДС) электрохимической (гальванической) ячейки, т.е. разности потенциалов между двумя электродами (индикаторным электродом и электродом сравнения) от термодинамической активности a_i компонентов i электрохимической реакции в отсутствие тока ($I = 0$) во внешней цепи.

Методы потенциометрии

Редоксометрия

Ионометрия

Определение
термодинамических
величин

Потенциометриче
ское титрование

рН-метрия

Катионометрия

Анионометрия

Прямое

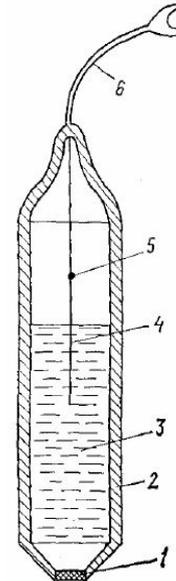
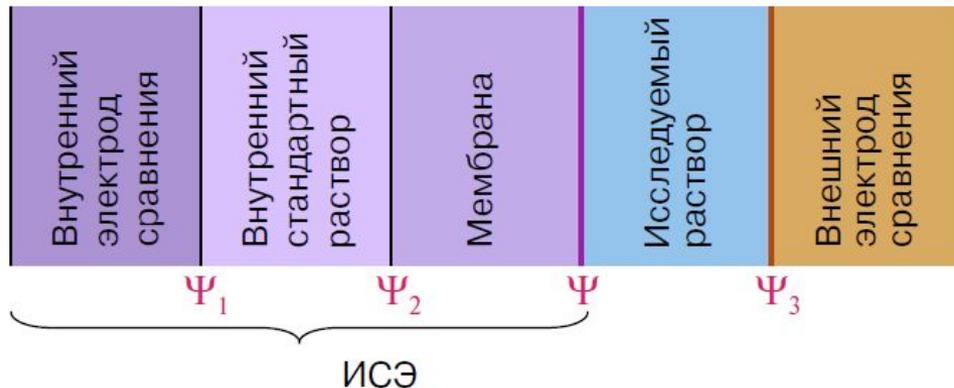
Дифференциальное

По второй
производной

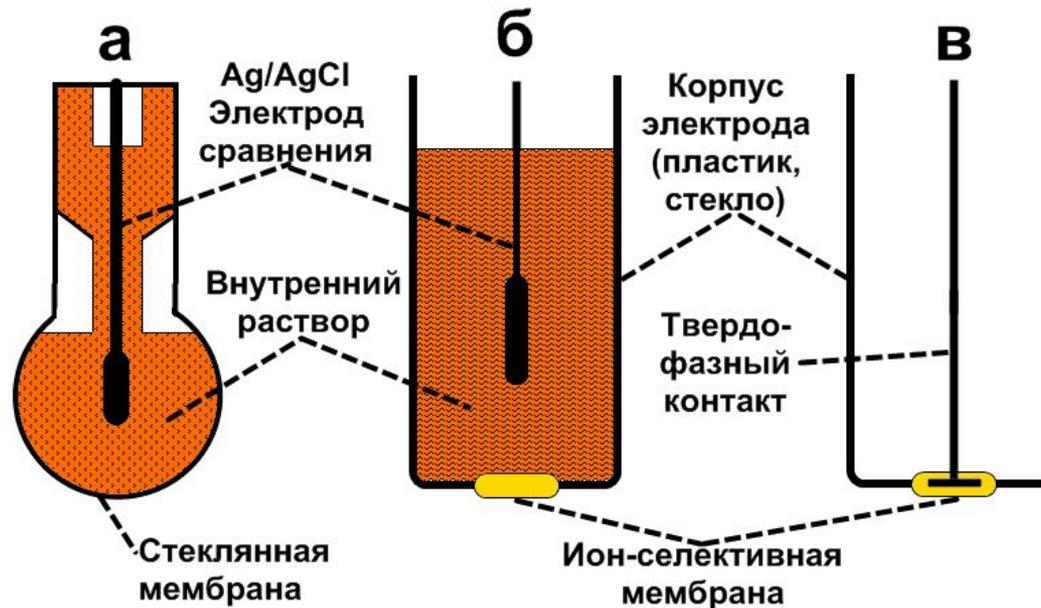
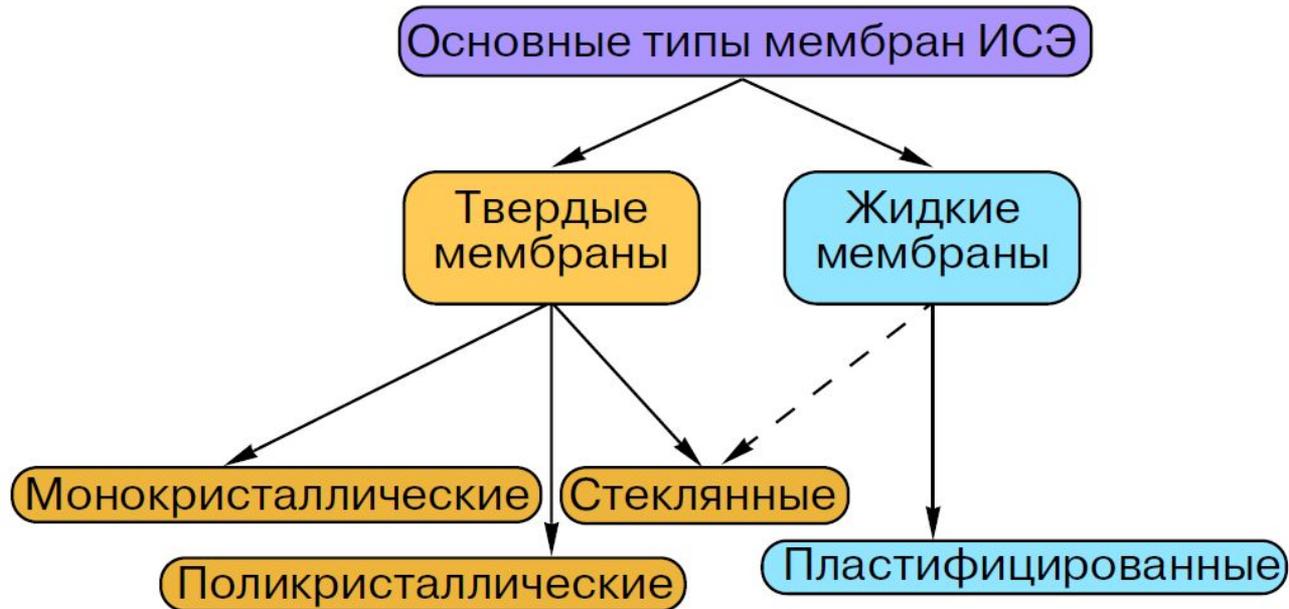
Ионообменные (ионоселективные) электроды

Ионоселективные электроды (ИСЭ) – это сенсоры, потенциал которых линейно зависит от логарифма активности определяемого иона в растворе.

- В основе работы таких электродов лежат ионообменные реакции, протекающие на границах мембран с растворами электролитов
- Могут быть обратимыми как по катиону, так и по аниону
- Принцип действия: мембрана, селективная по отношению к некоторому иону (т.е. способная обмениваться этим ионом с раствором) разделяет два раствора с различной активностью этого иона; разность потенциалов, устанавливающаяся между двумя сторонами мембраны, измеряют с помощью двух электродов
- Применяют для измерения концентраций ионов



- 1 – мембрана
- 2 – корпус электрода
- 3 – внутренний раствор (0,1 М растворы определяемого иона и хлорида калия)
- 4 – внутренний Ag/AgCl полуэлемент
- 5 – место припоя
- 6 – экранированный провод



Ион-селективные электроды: а – стеклянный электрод; б – электрод с кристаллической мембраной; в – твердотельный электрод с кристаллической мембраной.

СТЕКЛЯННЫЙ ЭЛЕКТРОД

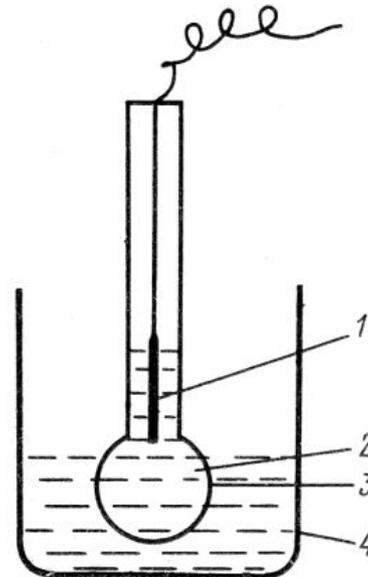


Фриц Габер
(1868-1934)

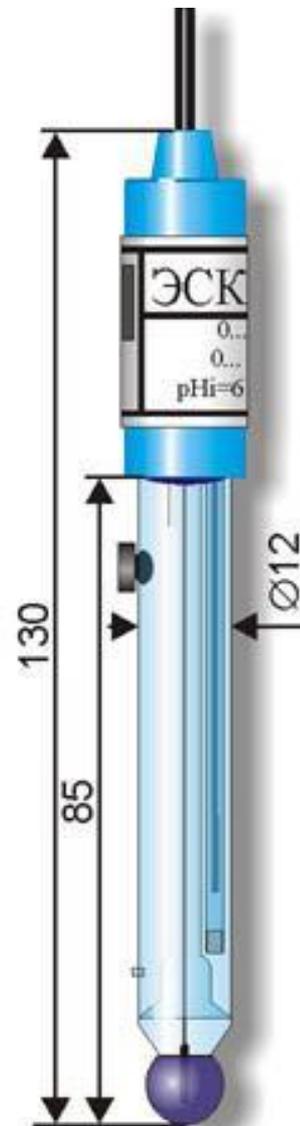
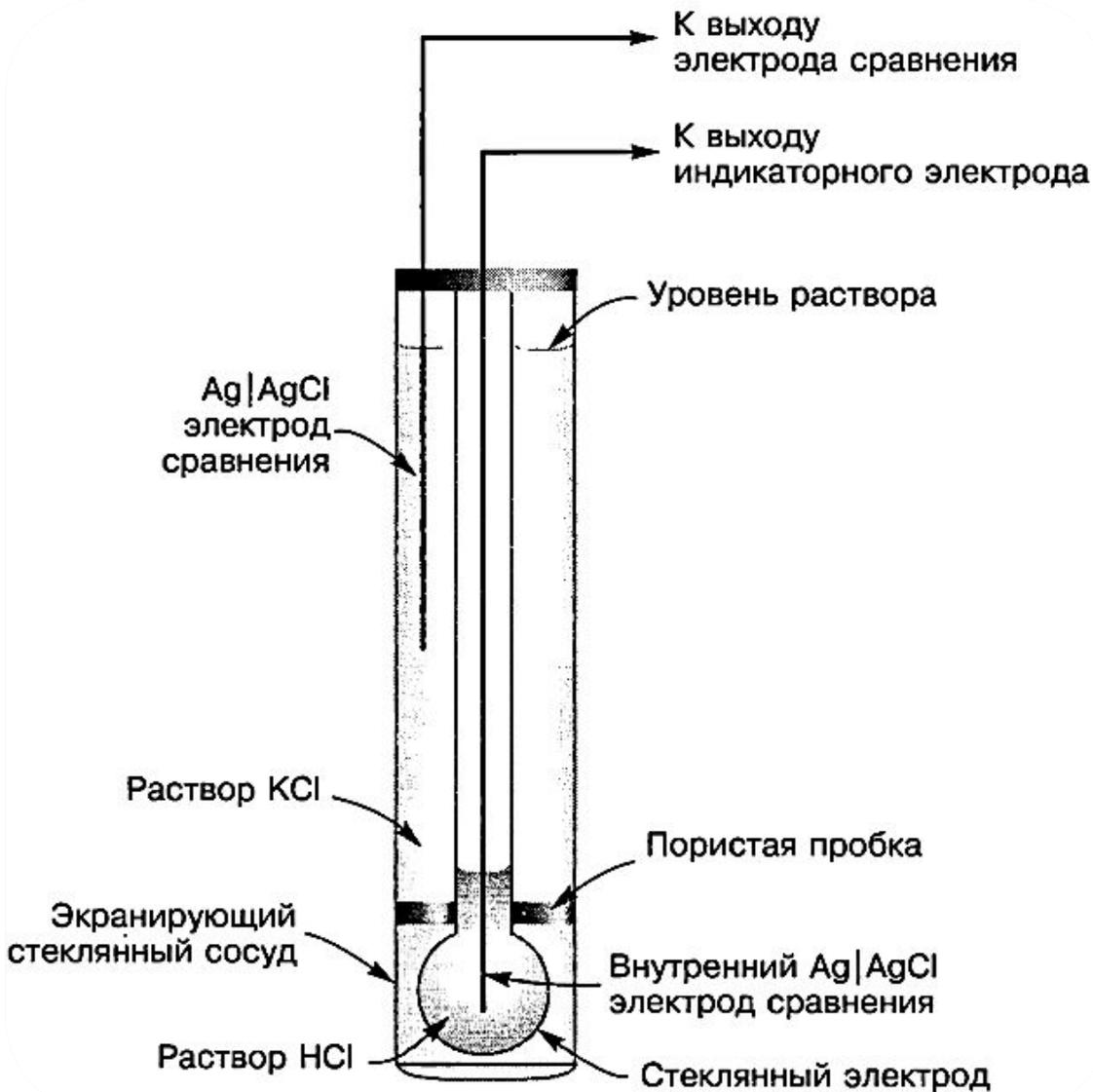
Стекланный электрод

- Важнейший представитель группы ионоселективных электродов
- Выполнен в виде трубки, оканчивающейся тонкостенным шариком из специального сорта токопроводящего стекла; шарик наполнен раствором HCl концентрацией 0,1 моль/л
- В раствор HCl погружен вспомогательный хлорсеребряный электрод, который служит внешним выводом к одному из полюсов прибора для измерения потенциала
- Стекланный электрод помещают в исследуемый раствор с неизвестной концентрацией определяемых ионов, в который помещают также электрод сравнения (хлорсеребряный или каломельный); электрод сравнения присоединяют к другому полюсу

- 1 – внутренний электрод
2 – внутренний раствор (0,1М
раствор HCl)
3 – стеклянная мембрана
4 – сосуд с исследуемым
раствором



Комбинированные электроды для измерения рН: готовая ячейка

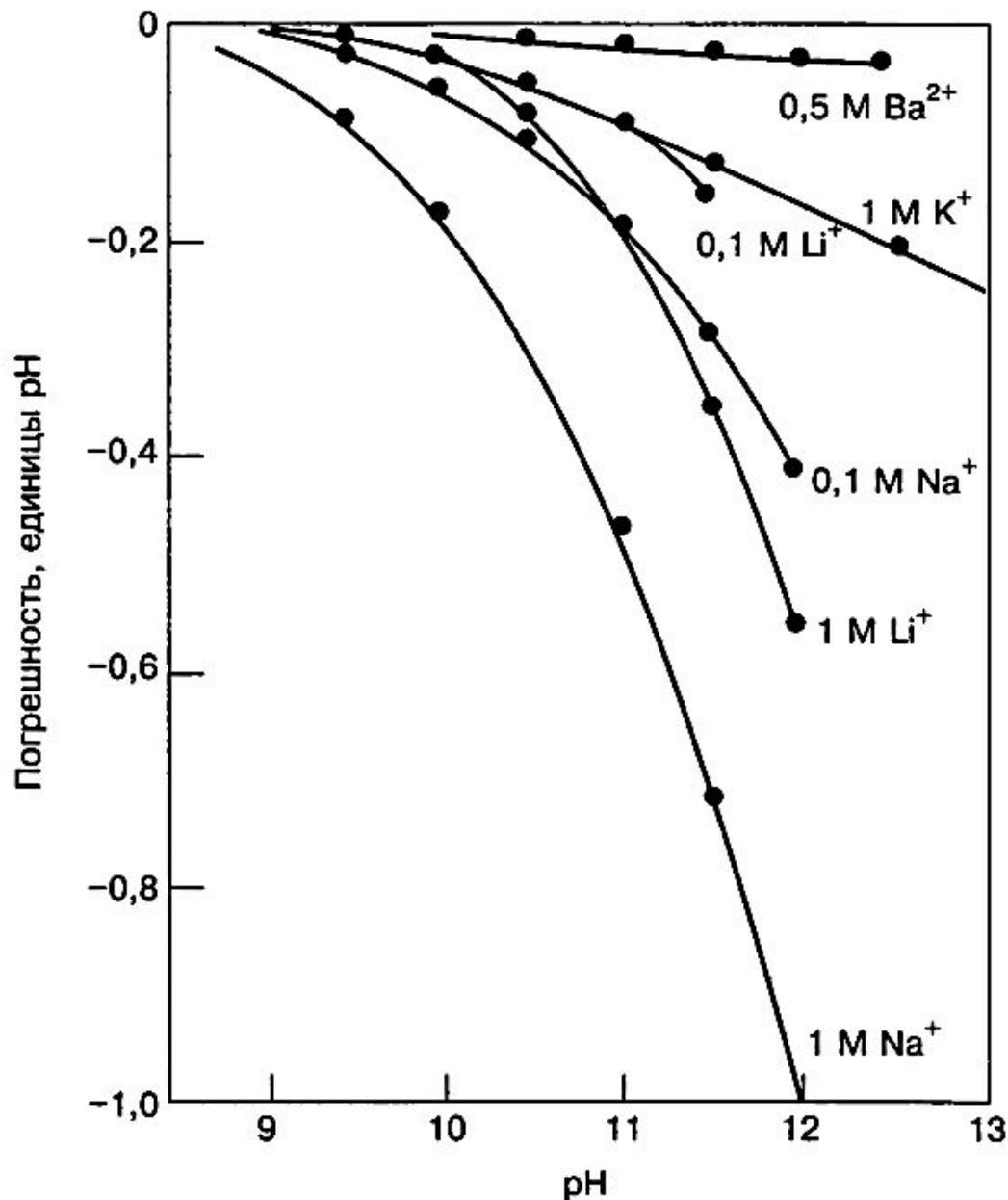


Щелочная и кислотная погрешность

- При измерении рН с помощью стеклянного электрода возникает два типа погрешностей (отклонение от теоретического отклика):
- Первый из них называется **щелочной погрешностью**. Она обусловлена способностью мембраны реагировать наряду с протонами на присутствие других катионов. По мере снижения активности протонов эти ионы становятся потенциал определяющими.
- Второй тип погрешности определения рН с помощью стеклянного электрода — **кислотная погрешность**. Она обусловлена тем, что потенциал мембраны зависит от активности контактирующей с ней воды. При активности воды, равной единицы, потенциал электрода описывается уравнением Нернста. Но в очень кислых растворах активность воды меньше единицы (заметное количество расходуется на сольватацию протонов) и поэтому при измерении рН возникает положительная погрешность. Подобного типа погрешность возникает также из-за уменьшения активности воды при высокой концентрации растворенных солей или при добавлении неводного растворителя, например, этанола.

Рис. 13.8

Погрешность измерения рН с помощью электрода, изготовленного из стекла Corning 015, в сильнощелочных растворах, содержащих различные катионы [L. Meites and L. C. Thomas, *Advanced Analytical Chemistry*. Copyright© 1958, McGraw-Hill, New York]. С разрешения McGraw-Hill Book Company



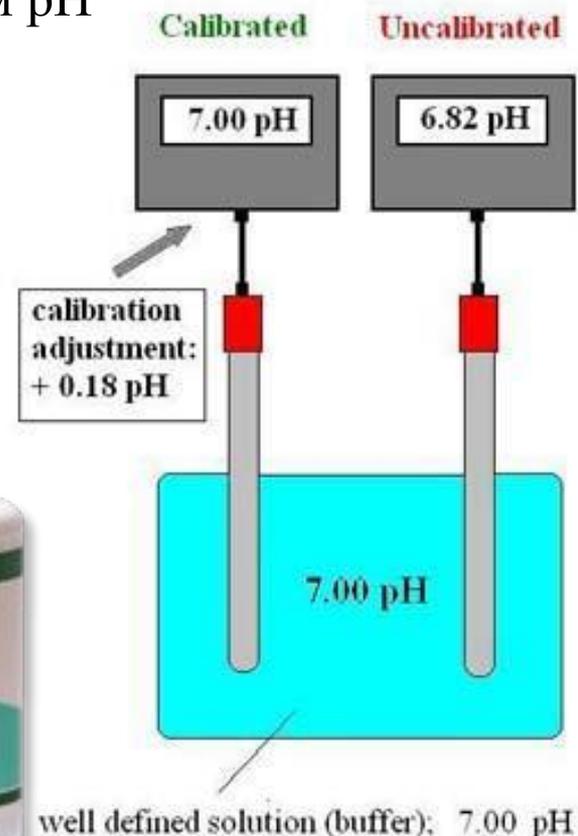
Калибровка электродов

- Стандартный потенциал для каждого электрода имеет свою величину. Со временем эта величина меняется
- Электроды нужно периодически калибровать
- Стекланный электрод перед каждым измерением pH калибруется по стандартным буферным растворам с точно известным pH

Буферные смеси, рекомендуемые для градуирования стеклянного электрода

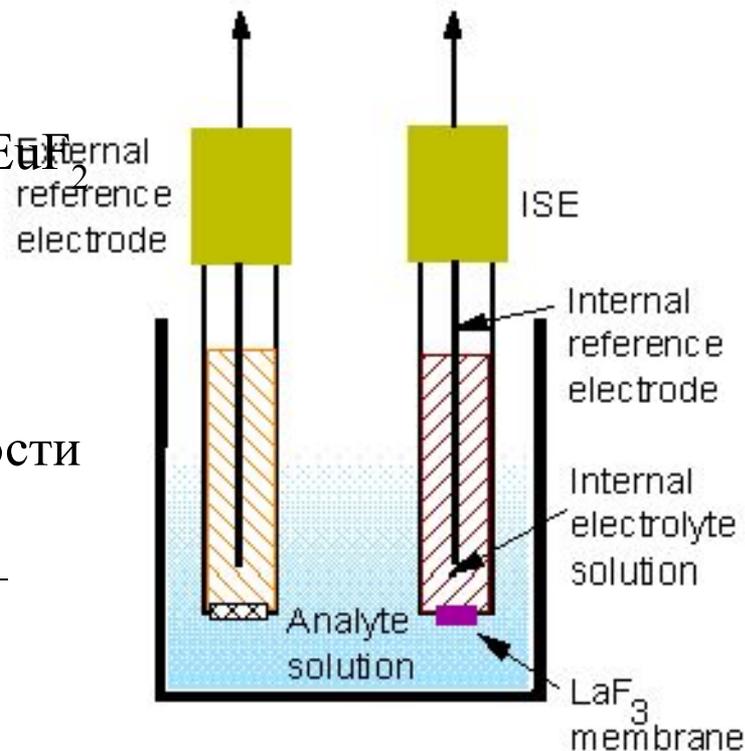
(согласно ГОСТ 8.134-98)

Состав буферной смеси	pH (25 ⁰ C)
Гидротартрат калия (насыщенный раствор)	3,557
KHC ₄ H ₄ O ₆ (0,05 M)	3,776
Гидрофталат калия (0,05 M)	4,004
KH ₂ PO ₄ +NaHPO ₄ (0,025 M)	6,863
KH ₂ PO ₄ (0,008695 M) + NaH ₂ PO ₄ (0,0343 M)	7,415
Na ₂ B ₄ O ₇ (0,01 M)	9,183
NaHCO ₃ +Na ₂ CO ₃ (0,025 M)	10,014
Ca(OH) ₂ (насыщенный при 20 ⁰ C раствор)	12,431



Фторид-селективный электрод

- Определяемый ион: фторид-анион F^-
- Материал мембраны: монокристалл $LaF_3 + EuF_2$
- Диапазон измерения, моль/л: $10^{-5} - 10^{-1}$
- Диапазон pH: 4.5.- 8.0
- Рабочая температура, °C: 5 – 50
- Существенно мешают определению активности фторид-ионов только катионы, образующие комплексные соединения с фторид-ионами – Al^{3+} , Fe^{3+} , Ce^{4+} , Si^{4+} , Li^+ , Th^{4+} .



Буферный раствор общей ионной силы (БРОИС, англ. TISAB)

Для обеспечения постоянства ионной силы (а также величины pH) анализируемого раствора к нему добавляют кондиционирующие растворы в соотношении 1:1. При определении фторид-ионов таким раствором является - **TISAB**:

Состав TISAB 1M NaCl + ацетатная буферная смесь pH=5 + цитрат-ионы ($\sim 10^{-3}$ M) для связывания Al^{3+} и Fe^{3+} в комплексы



Электроды с (поли)кристаллическими мембранами

- Практическое значение имеет ионселективный электрод с мембраной из сульфида серебра, пригодный для измерения концентрации (активности) и Ag^+ - и S^{2-} -ионов.
- Ag_2S является превосходным электродно-активным веществом и обладает малой растворимостью ($K_s \sim 10^{-51}$ моль³·л⁻³), высокой устойчивостью к окислителям и восстановителям, низким электрическим сопротивлением.
- Серебро этим электродом может быть определено в интервале от 1 до 10^{-7} М, а в некоторых условиях и до 10^{-12} М и ниже. В столь же низких концентрациях могут быть определены и сульфид-ионы.
- На основе сульфида серебра можно изготовить множество других ионселективных мембран. Например, в результате прессования смесей порошков Ag_2S и галогенидов либо псевдогалогенидов серебра AgX ($X = Cl, Br, I, SCN$) получают мембраны, которые чувствительны не только к ионам Ag^+ и S^{2-} , но и X^- . В соответствии с уравнением гетерогенного равновесия активность ионов серебра на поверхности мембраны однозначно связана с активностью ионов X^- . Потенциал такого электрода определяется выражением:

$$\begin{aligned} E &= E_{const} + \frac{RT}{F} \ln a_{Ag^+} = \\ &= E_{const} + \frac{RT}{F} \ln \frac{K_L(AgX)}{a_{X^-}} = E'_{const} - \frac{RT}{F} \ln a_{X^-} \end{aligned}$$

Состав наиболее распространенных кристаллических мембран

Определяемый ион	Состав мембраны
Cl^-	AgCl или $\text{AgCl}+\text{Ag}_2\text{S}$
Br^-	AgBr или $\text{AgBr}+\text{Ag}_2\text{S}$
I^-	AgI или $\text{AgI}+\text{Ag}_2\text{S}$
SCN^-	$\text{AgSCN}+\text{Ag}_2\text{S}$
S^{2-}	Ag_2S
Ag^+	Ag_2S
Cu^{2+}	$\text{Cu}_{1,8}\text{Se}$ или $\text{CuS}+\text{Ag}_2\text{S}$
Pb^{2+}	$\text{PbS}+\text{Ag}_2\text{S}$
Cd^{2+}	$\text{CdS}+\text{Ag}_2\text{S}$

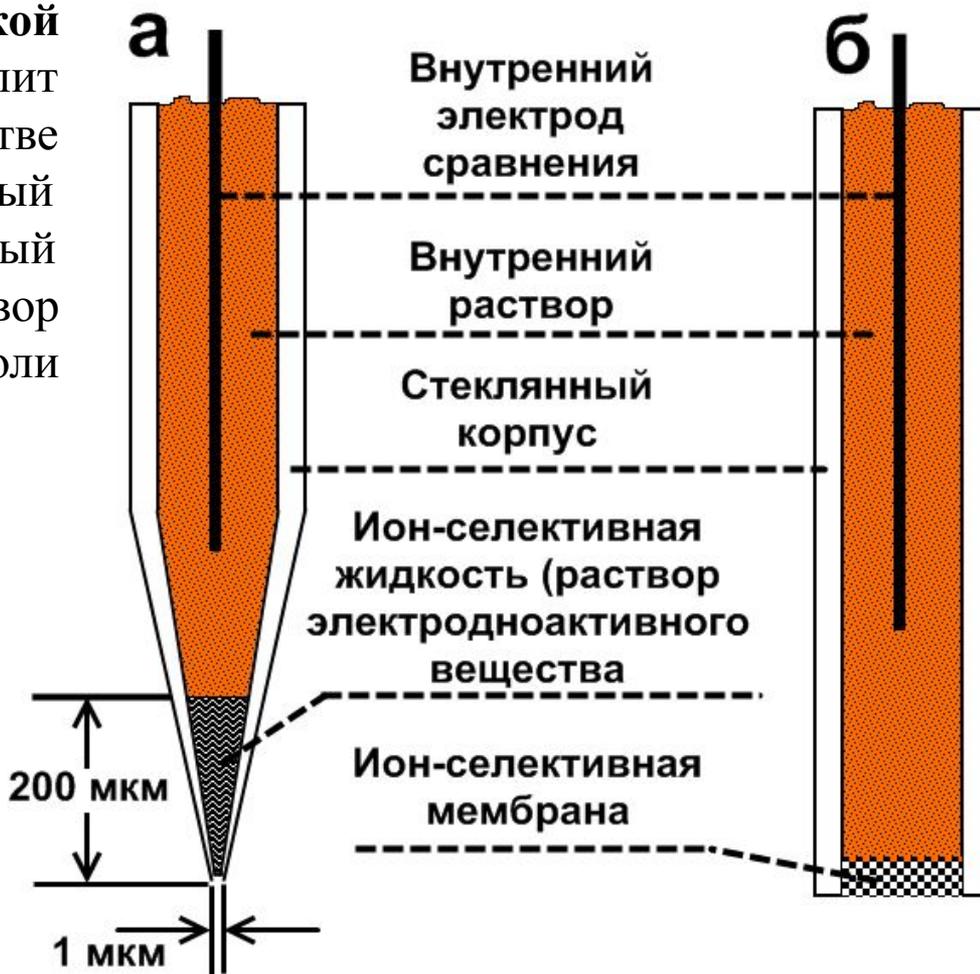
Жидкостные ионоселективные электроды

Конструкция электродов с жидкими мембранами аналогична конструкции твердых мембранных электродов, только вместо твердой мембраны в корпус электрода вклеена пористая гидрофобная мембрана из пластика, которая пропитывается

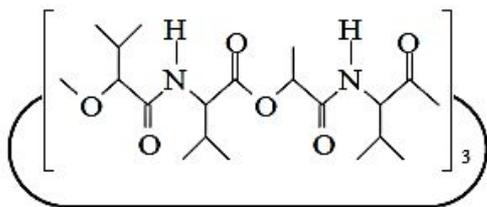
ионочувствительной органической жидкостью. Внутри электрода залит стандартный раствор. В качестве токоотвода используют хлор-серебряный полуэлемент. Внутренний стандартный раствор представляет собой 0,1 М раствор хлорида калия и 0,1 М раствор соли измеряемого иона.

Пример: Са-селективный электрод, содержит в качестве жидкого ионита кальциевую соль алкилфосфорной кислоты, растворенную в диалкилфенилфосфонате:

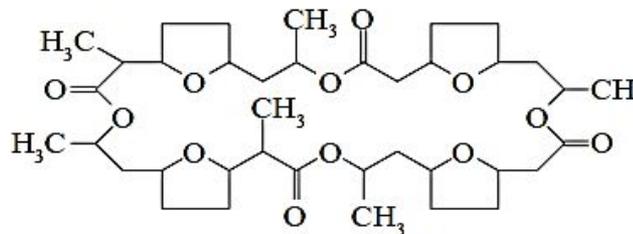
$$E = E^0_{\text{мембр}} - 0,0291 \lg a_{\text{Ca}^{2+}}$$



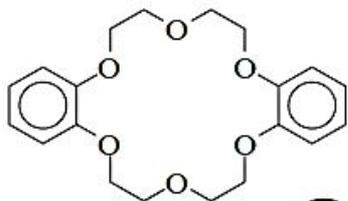
Ионофоры, применяемые в ИСЭ с жидкой мембраной



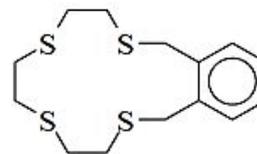
Валиномицин K^+



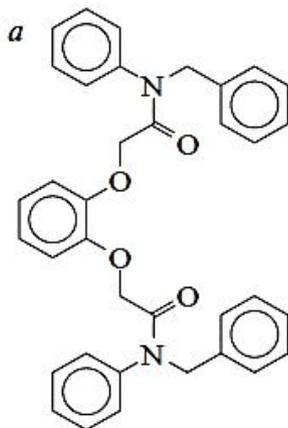
Нонактин NH_4^+



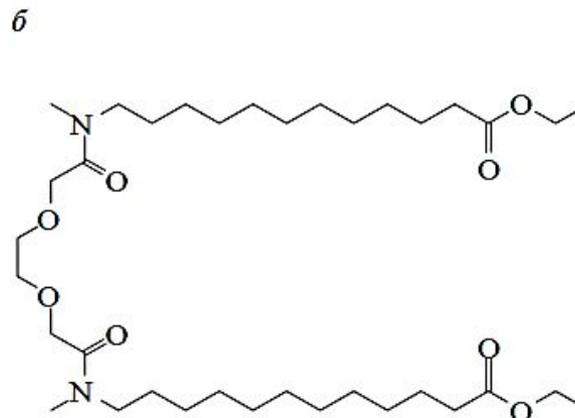
Дибензо-18-краун-6 K^+



Тиакраун-эфир Cu^{2+}



Ациклические диамиды



a) Na^+ *б)* Ca^{2+}

Уравнение Никольского-Эйзенмана

Мембрана ионоселективного электрода контактирует с растворами, содержащими определяемый ион. Активность (и концентрация) этого иона (a_i) во внутреннем растворе постоянна. Тогда для потенциала ионоселективного электрода ($E_{\text{и.с.э}}$) справедливо следующее уравнение:

$$E_{\text{и.с.э}} = k \pm \frac{0,059}{z_i} \lg a_i + E_{\text{диф}},$$

где k — постоянная, объединяющая все величины, независимые от активности a_i определяемого i -го иона в анализируемом растворе; знак «+» или «-» определяется знаком заряда i -го иона; z_i — заряд i -го иона; $E_{\text{диф}}$ — диффузионный потенциал на границе раздела анализируемый раствор—электролит внешнего электрода сравнения, зависящий от состава и концентрации раствора, а также от подвижности соответствующих ионов.

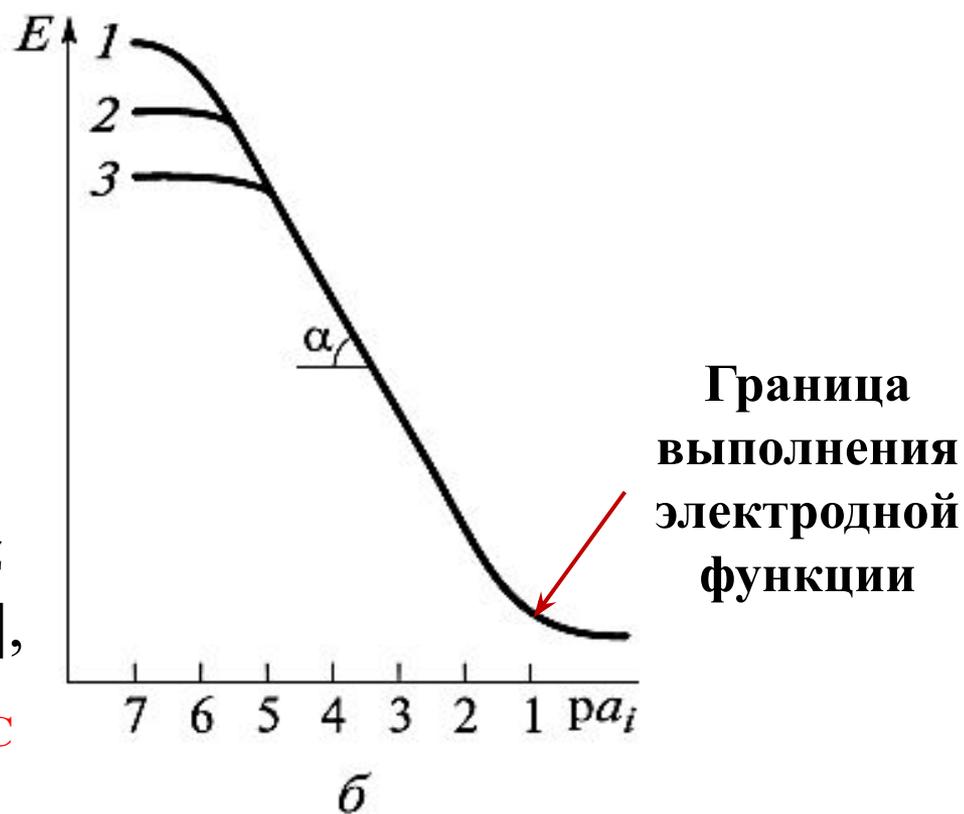
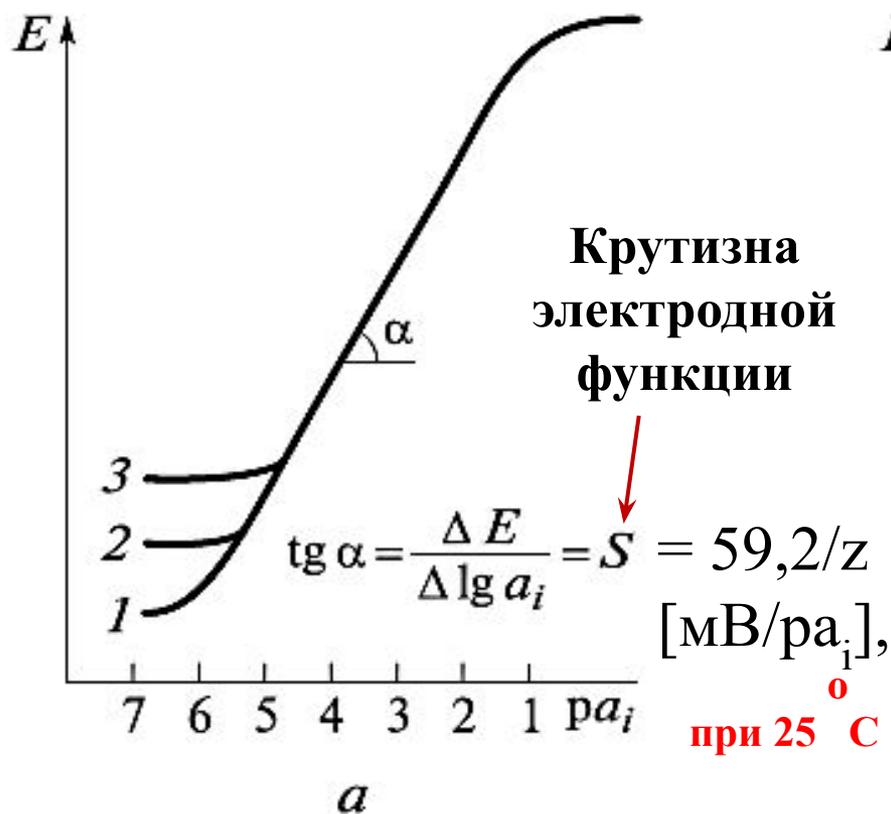
Если в анализируемом растворе присутствуют посторонние ионы (B, C, D, ...) с зарядами соответственно z_B, z_C, z_D, \dots , то выражение для потенциала ионоселективного электрода приобретает следующий вид

$$E_{\text{и.с.э}} = k' \pm \frac{0,059}{z_i} \lg \left(a_i + K_{i/B} a_B^{z_i/z_B} + K_{i/C} a_C^{z_i/z_C} + \dots \right),$$

где z_i — заряд основного (потенциалопределяющего) иона; a_i, a_B, a_C — активности определяемого (i) и посторонних (B, C, ...) ионов соответственно; $K_{i/B}, K_{i/C}$ — **потенциометрические коэффициенты селективности**; z_B, z_C — заряды посторонних ионов.

Основные электрохимические характеристики ИСЭ.

Электродная функция



Диапазон линейности электродной функции:

a — катионселективный электрод; *b* — анионселективный электрод; 1 — в отсутствие мешающих веществ; 2, 3 — в присутствии мешающих веществ (линия 3 соответствует большей концентрации мешающего компонента)

Потенциометрические коэффициенты селективности

- Коэффициенты селективности ионоселективных электродов $K_{i/j}$, где I и j соответствующие ионы отражают относительное влияние посторонних ионов на потенциалы ионоселективных электродов по сравнению с основными ионами.
- Пример: у фторидселективного электрода $K_{F^-/Cl^-} = 10^{-3}$, т.е. для достижения одинаковых значений потенциалов фторидселективного электрода активность Cl-иона должна быть в 1000 раз больше активности F-иона.
- Например, для бромидселективного электрода на основе мембраны из бромида серебра оценить влияние хлорид- и иодид-ионов можно следующим образом:



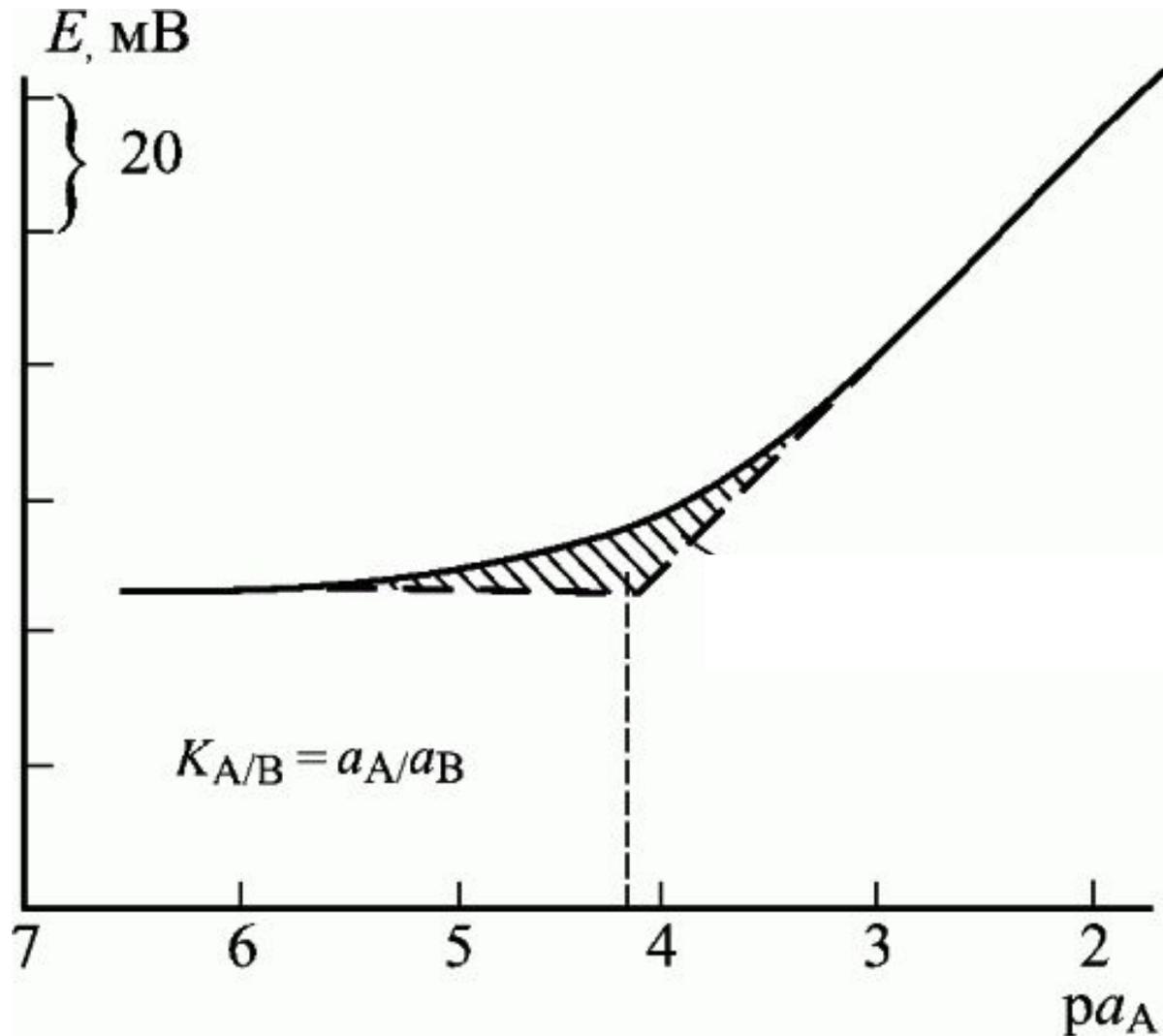
Константа равновесия этой реакции описывается уравнением

$$K_p = \frac{a(Br^-)a(Ag^+)}{a(X^-)a(Ag^+)} = \frac{K_s(AgBr)}{K_s(AgX)} \approx K_{Br^-/X^-},$$

где K_{Br^-/X^-} — коэффициент селективности, отражающий влияние постороннего иона (хлорида или иодида) на электродную функцию.

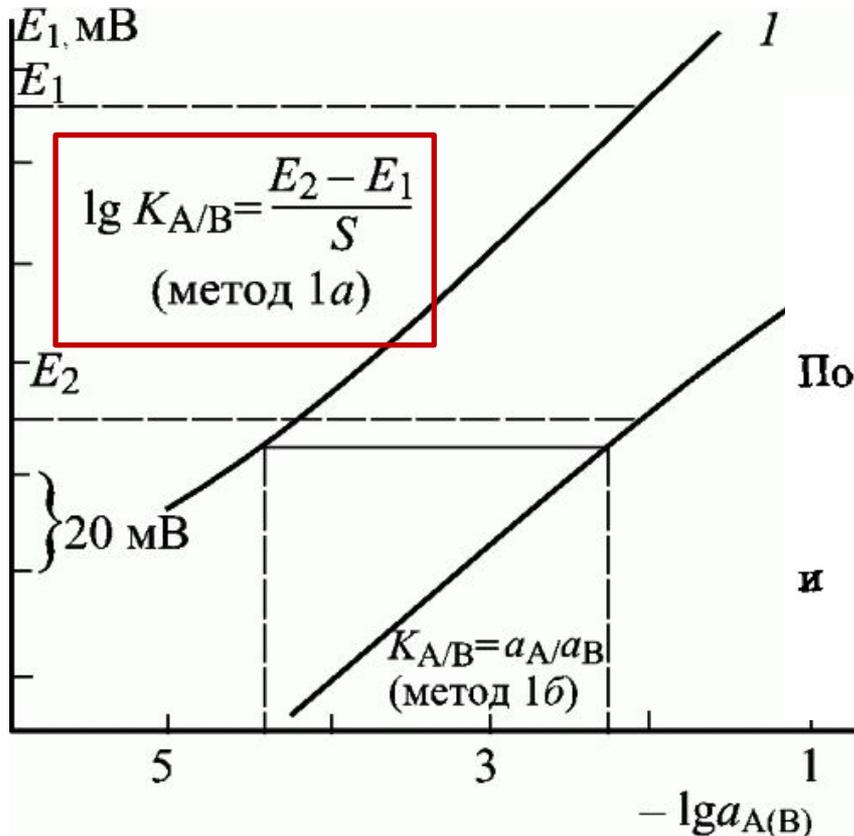
Экспериментальное определение коэффициентов селективности.

Метод смешанных растворов



Экспериментальное определение коэффициентов селективности.

Метод бионных растворов



Метод 1а

$$E_1 = E_{const} + \frac{59,16}{z_i} \lg a_i \quad (\text{мВ}),$$

$$E_2 = E_{const} + \frac{59,16}{z_i} \lg K_{ij}^{pot} a_j \quad (\text{мВ}).$$

Поскольку по условию эксперимента $a_i = a_j$, то

$$E_2 - E_1 = \frac{59,16}{z_i} \lg K_{ij}^{pot},$$

$$\lg K_{ij}^{pot} = \frac{z_i(E_2 - E_1)}{59,16}.$$

Время отклика. Чувствительность ИСЭ

- *Время отклика* — это время достижения стационарного потенциала от момента погружения электрода в раствор. В зависимости от природы мембраны время отклика колеблется от нескольких секунд до нескольких минут. Для уменьшения времени отклика рекомендуется работать в перемешиваемых растворах.
- Предел обнаружения – наименьшая концентрация (активность) иона, при которой возникает отклик ИСЭ, т.е. происходит изменения потенциала на электродной функции. Обычно это величина порядка $10^{-6} - 10^{-5}$ М.
- ИСЭ на основе мембран с низким значением ПР, к прим. $\text{PR}(\text{Ag}_2\text{S}) = 10^{-51}$, обладает откликом к ионам серебра(I) в широком диапазоне концентраций (до 10^{-20} моль/л серебра(I) в комплексной форме), а также к сульфид-ионам.

Примеры использования современных ИСЭ

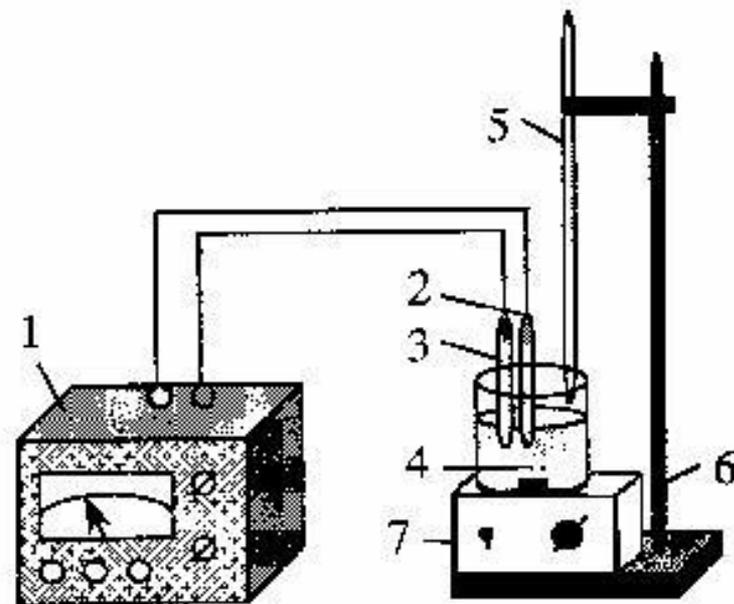
Определяемый ион	Интервал измерения, рС _α	Оптимальный интервал рН раствора	Мешающие ионы	Применение
Cl ⁻	0-4,3 _α	2-11 _α	S ²⁻ , I ⁻ , Br ⁻ , CN ⁻	Анализ пищевых продуктов, фарм. препаратов, мыл, пластиков, стекла, вод _α
Br ⁻	0-5,3 _α	2-12 _α	S ²⁻ , I ⁻ , CN ⁻	Титрование эпокси групп ·HBr _α
I ⁻	0-7,3 _α	3-12 _α	S ²⁻ , CN ⁻	- _α
F ⁻	0-6 _α	5-8 _α	ОН ⁻	Анализ вод, электролитических ванн, зубных паст, тканей, зубов и костей _α
SCN ⁻	0-5 _α	2-12 _α	I ⁻ , Cl ⁻ , сильные восстановители _α	- _α
CN ⁻	0-6 _α	11-13 _α	S ²⁻ , I ⁻	Анализ промышленных стоков, электролитических ванн, определение амигдалина _α
Cu ²⁺ _α	0-8 _α	3-7 _α	S ²⁻ , Ag ⁺ , Hg ²⁺ , Cl ⁻ , Br ⁻ , Fe ³⁺ _α	Анализ электролитических ванн, вод, пищевых продуктов, сточных вод, рудных концентратов, фунгицидов _α
Cd ²⁺ _α	1-7 _α	3-7 _α	Fe ³⁺ , Pb ²⁺ , Ag ⁺ , Hg ²⁺ , Cu ²⁺ _α	Анализ вод, промышленных отходов, электролитических ванн, бумаги и пигментов _α
Pb ²⁺ _α	1-7 _α	4-7 _α	Cd ²⁺ , Ag ⁺ , Hg ²⁺ , Cu ²⁺ , Fe ³⁺ _α	Анализ нефтяных продуктов, пищевых продуктов, загрязнений, воздуха, определение Pb с ЭДТА и SO ₄ ²⁻ раствором Pb ²⁺ _α
S ²⁻ _α	0-17 _α	13-14 _α	нет _α	Анализ промышленных отходов, продуктов бумажной и целлюлозной промышленности _α
Ag ⁺ _α	0-17 _α	2-9 _α	Hg ²⁺ _α	Титрование смеси галогенидов или цианидов раствором Ag ⁺ _α

Потенциометрическое титрование (Р. Беренд, 1883)

Потенциометрическое титрование - способ определения объема титранта, затраченного на титрование определяемого вещества в анализируемом растворе, путем измерения ЭДС (в процессе титрования) с помощью гальванической цепи, составленной из индикаторного электрода и электрода сравнения.

Преимущества Потенциометрического титрования

1. Исключает субъективные ошибки, связанные с визуальным установлением к.т.т.
2. Более чувствительные
3. Возможно определение в мутных и окрашенных растворах
4. Возможно дифференцировано (последовательно) определять смесь веществ
5. Возможность автоматизация процесса



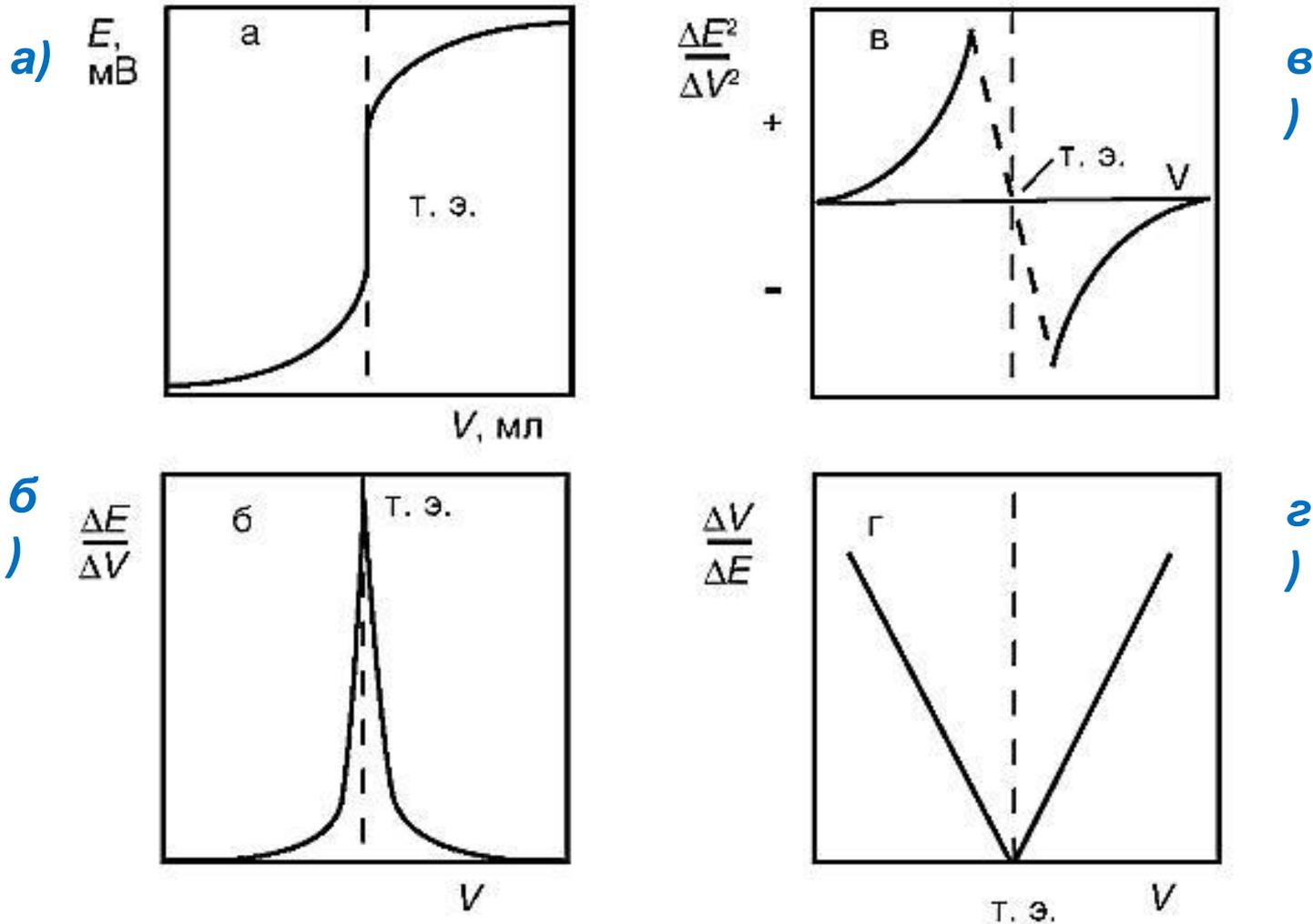


Потенциметрическое титрование

Варианты потенциометрического титрования

Тип титрования	Измеряемая величина	Электроды	Определяемые вещества
Протолитометрия	pH	pH-стеклянный, хингидронный	Кислоты, основания, соли
Редоксиметрия	E	Индифферентны е 0-го рода (платиновый)	Окислители, восстановители
Комплексонометрия	pMe	Me-селективные	Me ⁿ⁺ ; n > 1
Осаждение	pAg, pCl, pI, pBr	Ионоселективны е; ненасыщенные II рода; серебряный	Ионы, образующие осадки

Кривые потенциометрического титрования



а — обычная кривая, б — дифференциальная кривая, в — кривая титрования по

Применение потенциометрического титрования

Метод является универсальным, его можно применять для индикации конца титрования во всех типах титрования:

- кислотно-основном,
- окислительно-восстановительном,
- комплексиметрическом,
- осадительном,

а также и при титровании в **неводных средах**.

В качестве индикаторных используют стеклянный, ртутный, ион-селективные, платиновый, серебряный электроды, а в качестве электродов сравнения - каломельный, хлорсеребряный, стеклянный.

Точность определения методом потенциометрического титрования выше, чем в прямой потенциометрии: при **прямом потенциометрическом измерении** погрешность определения может составлять **2 – 10 %**, то при проведении **потенциометрического титрования - 0.5 – 1 %**.



**Спасибо за
внимание**



Стандартный гальванический элемент



Эдвард Вестон,
1892 году

В качестве стандартного элемента в потенциометрии используется

нормальный элемент Вестона

Электрохимическая цепь элемента Вестона имеет вид:



При его работе протекает электрохимическая реакция



Электродвижущая сила элемента Вестона может быть рассчитана по уравнению:

$$E = 1,01830 - 4,06 \cdot 10^{-5}(t - 20) - 9,5 \cdot 10^{-7}(t - 20)^2.$$

