

**РУКОВОДСТВО ПО ПРОВЕДЕНИЮ
СЕМИНАРСКИХ ЗАНЯТИЙ
ПО «ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМ МЕТОДАМ АНАЛИЗА»**

Методические указания

Иваново
2012

Министерство образования и науки Российской Федерации

Ивановский государственный химико-технологический университет

**РУКОВОДСТВО ПО ПРОВЕДЕНИЮ СЕМИНАРСКИХ ЗАНЯТИЙ
ПО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМ МЕТОДАМ АНАЛИЗА**

Методические указания

Составители: Н.В. Чернявская
А.И. Лыткин
С.В. Душина
Под ред. М.И. Базанова

Иваново 2012

Составители: Н.В. Чернявская, А.И. Лыткин, С.В. Душина; под ред. М.И. Базанова

УДК 543.06 (07) + 543.2 (07)

Руководство по проведению семинарских занятий по физико-химическим методам анализа: метод. указания /сост.: Н.В. Чернявская, А.И. Лыткин, С.В. Душина; под ред. М.И. Базанова; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. -Иваново, 2010 - 68с.

Методические указания составлены в соответствии с программой курса «Физико-химические методы анализа» химико-технологических вузов, содержат краткие теоретические сведения об основных наиболее распространенных физико-химических методах анализа, рассматривают примеры и решения задач и могут быть использованы студентами, обучающихся по системе бакалавриата по направлениям 240100, 221700, 260100, 240700, 241000.

Рецензент

доктор химических наук, профессор В.В. Кузнецов
(Ивановский государственный химико-технологический университет)

1.1. Абсорбционная спектроскопия

1.1.1. Теоретические основы абсорбционной спектроскопии

Любое вещество поглощает электромагнитные колебания с определенными длинами волн. Одни вещества поглощают колебания с длинами волн от 400 до 760 нм (видимый свет) – такие вещества являются окрашенными. Поглощение может происходить и в других областях электромагнитного спектра. В аналитической химии широко используется также ультрафиолетовая (200 – 400 нм) и инфракрасная (800 – 25000 нм) области спектра. Поглощение света веществами избирательно, а его интенсивность пропорциональна концентрации. Таким образом, на этой основе может быть осуществлен их качественный и количественный анализ.

Основные величины, характеризующие светопоглощение

Мерой количества излучения принято считать его **интенсивность (I)**, которая по физическому смыслу представляет количество энергии излучения, падающее на единицу поверхности в единицу времени.

Какова бы ни была интенсивность падающего света, вещество при данных условиях поглощает всегда одну и ту же долю энергии, т.е. отношение интенсивности падающего и прошедшего света при данных условиях постоянно.

При прохождении через раствор световой поток с начальной интенсивностью I_0 частично поглощается веществом ($I_{\text{погл}}$), а часть его отражается от границ раздела ($I_{\text{отр}}$), часть рассеивается ($I_{\text{расс}}$). Оставшаяся часть проходит через раствор (I). Таким образом, интенсивность падающего светового потока выражается уравнением:

$$I_0 = I + I_{\text{погл}} + I_{\text{отр}} + I_{\text{расс}} . \quad (1.1)$$

Обычно потерями излучения вследствие рассеяния можно пренебречь, а потери за счет отражения – компенсировать, тогда:

$$I_0 = I + I_{\text{погл}} . \quad (1.2)$$

Для **количественной оценки поглощения** используют пропускание (T) или поглощение (P):

$$T = I / I_0 ; \quad (1.3)$$

$$P = 1 - T . \quad (1.4)$$

Обычно величина T выражается в долях и изменяется от 0 до 1.

На практике чаще используют величину оптической плотности (A), которая представляет собой отрицательный десятичный логарифм пропускания:

$$- \lg T = \lg I_0 / I = A . \quad (1.5)$$

Теоретически величина оптической плотности может меняться от 0 до ∞ , однако рабочим диапазоном является область 0,05 – 2,0 единиц оптической плотности.

1.1.2. Закон светопоглощения

Основным законом светопоглощения является закон Бугера-Ламберта-Бера:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon l c}, \quad (1.6)$$

где l – толщина поглощающего слоя раствора;

c – концентрация раствора;

ε – молярный коэффициент поглощения - величина, зависящая от природы вещества, температуры, растворителя и от длины волны падающего света.

Если концентрация вещества выражена в моль/л, а толщина слоя в см, то коэффициент ε называется молярным коэффициентом поглощения. Его величина может находиться в пределах от 0 до 10^5 , чем больше ε , тем ниже предел обнаружения вещества данным методом. Значение ε индивидуально для каждого вещества и не зависит от его концентрации.

С учетом выражения (1.5) уравнение (1.6) преобразуется в уравнение:

$$A_\lambda = \varepsilon_\lambda \cdot l \cdot c \quad (1.7)$$

Из уравнения (1.7) следует, что оптическая плотность прямо пропорциональна концентрации вещества, поглощающего свет.

Физический смысл ε становится ясным, если принять $l = 1$ см и $c = 1$ моль/л, тогда $A = \varepsilon$. Следовательно, молярный коэффициент поглощения равен оптической плотности одномолярного раствора при толщине светопоглощающего слоя 1 см.

Закон Бугера-Ламберта-Бера справедлив для монохроматического излучения. Для соблюдения закона необходимо также, чтобы при изменении концентрации вещества в растворе или других условий (рН, температуры и т.п.) не происходило химических превращений (гидролиз,

ассоциация, полимеризация, комплексообразование и т.п.), т.е. чтобы сорт поглощающей свет частицы был постоянным.

Важным дополнением к закону Бугера-Ламберта-Бера является закон аддитивности оптической плотности. При наличии в растворе нескольких окрашенных веществ, не взаимодействующих между собой, каждое из них будет давать свой вклад в экспериментально определяемую оптическую плотность:

$$A = A_1 + A_2 + A_3 + \dots + A_n, \quad (1.8)$$

где A_1, A_2, A_3, A_n – оптические плотности веществ 1, 2 ... n.

С учётом уравнения (1.7) для одной и той же длины волны и толщины слоя получим:

$$A = l (\epsilon_1 c_1 + \epsilon_2 c_2 + \dots + \epsilon_n c_n). \quad (1.9)$$

Таким образом, при данной длине волны оптическая плотность смеси компонентов равна сумме оптических плотностей отдельных компонентов. Уравнение (1.9) положено в основу анализа многокомпонентных систем.

1.1.3. Спектр поглощения

Зависимость величины светопоглощения (T , A , ϵ или их логарифмов) от характеристики падающего света (длины волны λ , частоты или волнового числа ν) называют спектром поглощения. Способ изображения спектра зависит от поставленной задачи и свойств изучаемой системы.

Очень часто спектр поглощения представляют в виде графика $A = f(\lambda)$. Это простейший способ, так как значения A и λ можно фиксировать из показаний прибора. В автоматических спектрофотометрах зависимость оптической плотности от длины волны записывается автоматически.

Спектры поглощения в видимой и ультрафиолетовой областях спектра представляют собой кривую с одним или двумя, реже тремя максимумами (рис. 1.)

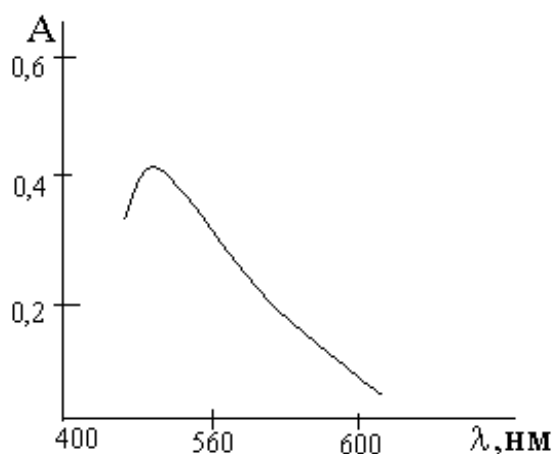


Рис. 1. Спектр поглощения $\text{Fe}(\text{SCN})_3$

Спектр поглощения является фундаментальной характеристикой вещества, т.к. он связан со строением молекулы. Основными характеристиками спектра, представляющими наибольший интерес с точки зрения аналитической химии, являются:

- 1) число максимумов (полос поглощения) и их положение по шкале длин волн (или частот);
- 2) интенсивность (высота) максимумов;
- 3) форма (ширина) полос поглощения.

Положение максимумов по шкале длин волн (рис. 2) зависит от механизма возбуждения молекулы: полосы в инфракрасной части спектра связаны с возбуждением вращательных и колебательных уровней энергии, полосы в видимом и ультрафиолетовом участках спектра – возбуждением главным образом электронных уровней.

Не все переходы в молекуле осуществляются на практике. Разрешенные переходы определяются так называемыми правилами отбора, указывающими, какие комбинации термов возможны и какие невозможны. Число полос будет, очевидно, определяться числом разрешенных переходов.

Из развиваемых представлений следует, что воспринимаемый на глаз цвет вещества является результатом возбуждения электронных уровней и электронных переходов в молекуле. Однако современная теория пока не всегда дает возможность предсказывать положение максимума с необходимой определенностью. Качественно можно ожидать, например, что чем более "рыхлой" является электронная оболочка, тем меньше энергии требуется для возбуждения и, следовательно, тем более длинноволновой будет полоса поглощения. В соответствии с этим фториды бесцветны, если бесцветен катион, а многие бромиды и иодиды

окрашены (железа, висмута и др.); окрашенных сульфидов имеется больше, чем оксидов и т.д.

Форма максимума количественно характеризуется его полушириной (δ) - расстоянием по оси длин волн между половинными значениями максимального молярного коэффициента поглощения (рис. 2).

В подавляющем большинстве случаев спектры окрашенных соединений в растворе характеризуются довольно широкими полосами поглощения. Это связано с наложением колебательно-вращательных переходов на электронный переход, а также с сильным влиянием молекул растворителя на энергетические уровни.

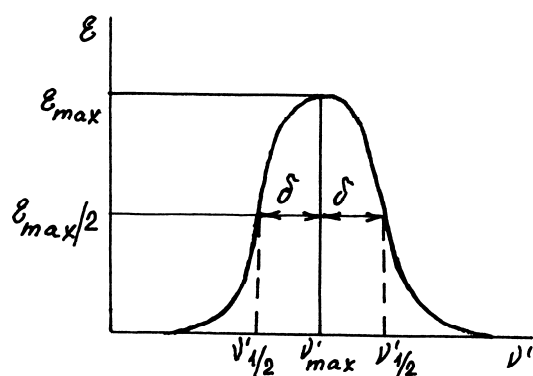


Рис. 2. Полоса поглощения

Высота максимума (ϵ_{max}) (рис.2) зависит от вероятности электронного перехода. Чем больше вероятность перехода, тем выше максимум, т.е. тем больше величина молярного коэффициента поглощения ϵ . Наиболее вероятны разрешенные переходы, наименее вероятны – запрещенные.

В абсорбционной спектроскопии разрешенными являются:

1. Переходы от одного атома к другому (полосы переноса заряда). Часто эти полосы связаны с переносом электрона с р-орбитали лиганда на d-орбиталь центрального иона и наоборот. Более правильно говорить о переносе электрона между молекулярными орбиталями, локализованными у разных атомов. Интенсивные полосы в спектре, появившиеся в результате такого рода переходов, имеют молярный коэффициент поглощения порядка 10^4 и более. К ним относятся многие $\pi - \pi^*$ и $n - \pi^*$ переходы. Переносом заряда можно объяснить, например, интенсивную окраску ионов MnO_4^- и CrO_4^{2-} и многих других.

2. Переходы с изменением орбитального квантового числа на 1, т.е. $s \rightarrow p$, $p \rightarrow d$ и т.д. Это внутриатомные переходы, при которых не затрагивается связь между атомами. Данные переходы характеризуются значениями ϵ порядка $n \cdot 10^2$.

Запрещенными являются переходы без изменения орбитального квантового числа. Однако при определенных условиях запрещенные переходы иногда реализуются, но значение ϵ для них характеризуется величиной, редко превышающей 100.

1.1.4. Выбор оптимальных условий количественного анализа для спектрофотометрии

а) Выбор рабочей длины волны.

Оптимальную длину волны выбирают с помощью спектров поглощения в координатах $A - \lambda$. Выбирают длину волны, обеспечивающую следующие условия: 1) достаточно большое светопоглощение данным веществом; 2) высокую чувствительность рецептора к данному виду излучения; 3) воспроизводимость результатов при небольших отклонениях в длине волны.

б) Выбор размера кюветы.

Уравнение закона Бугера-Ламберта-Бера показывает, что чем больше толщина слоя, тем больше оптическая плотность и, следовательно, тем более чувствительным будет определение при прочих равных условиях. Однако с увеличением толщины слоя (длины оптического пути) возрастают потери на рассеяние света, особенно при работе с растворами. Кюветы с толщиной слоя большей, чем 5 см, для фотометрии растворов обычно не применяются. Если позволяют условия, лучше выбрать кювету с толщиной слоя 1 см.

в) Расчет концентрации определяемого вещества для приготовления анализируемого раствора.

Концентрация определяемого вещества в конечном растворе должна быть такой, чтобы оптическая плотность раствора находилась в пределах $A = 0,2 \div 0,8$. Доказано, что оптимальное значение оптической плотности равно 0,44. В этом случае относительная погрешность определения концентраций на всех типах приборов будет минимальной. Тогда значение оптимальной концентрации определяемого вещества в растворе находят из уравнения:

$$C_{opt} = \frac{0,44}{\epsilon \cdot l}. \quad (1.10)$$

Например, молярный коэффициент поглощения комплекса никеля с диметилглиоксимом равен $1,3 \cdot 10^4$. При толщине поглощающего слоя в 1 см значение оптимальной концентрации равно:

$$C_{\text{отт}} = \frac{0,44}{1,3 \cdot 10^4 \cdot 1} = 3,4 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Зная требуемую концентрацию окрашенного вещества, рассчитывают навеску образца, необходимую для фотометрического определения.

1.1.5. Основные узлы приборов абсорбционной спектроскопии

Несмотря на многообразие и различную степень сложности приборов абсорбционной спектроскопии, все они имеют несколько основных узлов, назначение которых одинаково для приборов любого типа. Таких узлов четыре: источник излучения (возбуждения), монохроматизатор, абсорбционная ячейка и приемник излучения (рецептор).

Источник излучения. Его тип зависит от области спектра, которая используется в анализе. В видимой области это обычно лампа накаливания, дающая излучение с длиной волны 350 – 1000 нм. В УФ – области используются водородная и ртутная лампы; первая дает сплошной спектр в диапазоне 200 – 400 нм, вторая – линейчатый спектр с линиями строго определенной длины волны – 254; 302; 334 нм и др. Ртутная лампа часто используется для калибровки прибора. В ИК – области источники возбуждения дают собственное излучение лишь после накаливания их при пропускании электрического тока. Чаще всего применяется штифт Нернста – столбик, спрессованный из оксидов редкоземельных элементов, или глобар – столбик из карборунда (SiC). В современных приборах для этой цели используются стержни из специальной керамики.

Монохроматизатор служит для выделения узкого участка из сложного потока излучения. Простейшим монохроматизатором являются светофильтры – это стеклянные пластинки, окрашенные в тот или иной цвет. Это так называемые абсорбционные светофильтры. Они поглощают большую часть спектра и пропускают излучение с длинами волн в сравнительно узком интервале – 30 ÷ 50 нм (полоса пропускания). Интерференционные светофильтры более эффективны, их полоса пропускания составляет 5 ÷ 10 нм. В паспорте любого фотометрического прибора приводятся характеристики прилагаемых светофильтров.

Более совершенными монохроматизаторами являются призмы. Материал для изготовления призм выбирается в зависимости от области спектра, в которой проводят измерения. В приборах, предназначенных для работы в видимой области, применяются призмы из стекла, в УФ области

– из кварца, а для ИК – области призмы изготавливаются из NaCl, KCl, AgCl, LiCl, CaF₂ и др.

Наконец, в качестве монохроматизаторов используются также дифракционные решетки. Приборы с дифрешетками значительно дороже, однако с их помощью достигается высокая степень монохроматичности и, следовательно, более высокая точность. Кроме того, дифракционные решетки можно применять в тех областях спектра, для которых трудно подобрать материал для призм.

Приемником излучения в абсорбционной спектроскопии могут использоваться глаз (визуальные методы) или фотоэлементы (фотоэлектрические методы). В инфракрасной области рецепторами являются термпары, болометры и т.д.

Абсорбционная ячейка представляет собой кювету, в которую помещается анализируемый раствор или газ. Выбор материала для кювет также зависит от области спектра, в которой проводятся измерения.

Наиболее распространенными в абсорбционной спектроскопии приборами являются фотоэлектроколориметры (ФЭК) и спектрофотометры (СФ). Основное различие между ними заключается в типе монохроматизатора: у ФЭКов их роль выполняют разного рода светофильтры, а у спектрофотометров – призмы и дифрешетки. Приборы второй группы дороже по стоимости, но обеспечивают измерения в более широком спектральном интервале и дают большую точность измерений. Основной моделью отечественных фотоэлектроколориметров является в настоящее время прибор типа КФК, имеющий также ряд модификаций. Более совершенные модели приборов на основе КФК имеют микропроцессорную систему обработки информации (КФК-2МП), устройство для термостатирования кювет (МКМФ-02) и термопечатающее устройство для выхода результатов измерения на бумажную ленту (КФК-3). С оптической схемой и порядком работы КФК каждый студент ознакомится при выполнении лабораторных работ.

1.1.6. Приемы и методы, используемые в фотометрических измерениях

После того, как выбрана реакция для фотометрического анализа, рассчитана навеска и определены условия фотометрирования, необходимо выбрать способ определения концентрации анализируемого вещества.

Существует несколько методов, позволяющих определить содержание веществ. Выбор способа зависит от требований точности и скорости проведения анализа, от наличия приборов, а также от ряда других факторов. Все методы можно разделить на две группы – визуальные и инструментальные.

Визуальные методы – метод стандартных серий, метод колориметрического титрования, метод разбавления и т.д. – применяются для ориентировочных анализов и оправдывают себя при серийных определениях. Они не дают высокой точности, погрешность достигает 15 – 20 %, но просты, доступны в любых условиях, отличаются быстротой выполнения и не требуют подчинения закону Бугера-Ламберта-Бера.

Инструментальные методы основаны на измерении оптической плотности с использованием приборов.

Определение концентрации анализируемого вещества в растворе может производиться различными методами:

1. С помощью молярного коэффициента поглощения (метод молярного свойства).

Измеряют оптическую плотность исследуемого раствора и вычисляют концентрацию определяемого вещества по формуле:

$$c_x = A_x / \varepsilon \cdot l \quad (1.11)$$

Молярный коэффициент поглощения ε берут из справочника или определяют в тех же условиях, измеряя оптическую плотность для серии стандартных растворов и в дальнейшем усредняя эти величины:

$$\varepsilon = A_{ст} / l \cdot c_{ст} \quad (6.12)$$

2. С помощью одного стандартного раствора.

Измеряют оптическую плотность стандартного раствора $A_{ст} = \varepsilon l c_{ст}$, затем – анализируемого раствора $A_x = \varepsilon l c_x$, далее выражают величину ε из первого и из второго уравнений и приравнивают оба выражения:

$$\frac{A_{ст}}{l \cdot c_{ст}} = \frac{A_x}{l \cdot c_x} \quad (6.13)$$

Следовательно,
$$c_x = c_{ст} \frac{A_x}{A_{ст}} \quad (6.14)$$

Ограничения указанных методов связаны с трудностями приготовления эталонных растворов и обязательным подчинением анализируемой системы закону Бугера-Ламберта-Бера, по крайней мере, в области исследуемых концентраций.

3. С помощью градуировочного графика.

Готовят не менее трех стандартных растворов с различной концентрацией определяемого элемента и измеряют их оптические плотности. По этим данным строят градуировочный график в координатах $A - c$ (рис. 3).

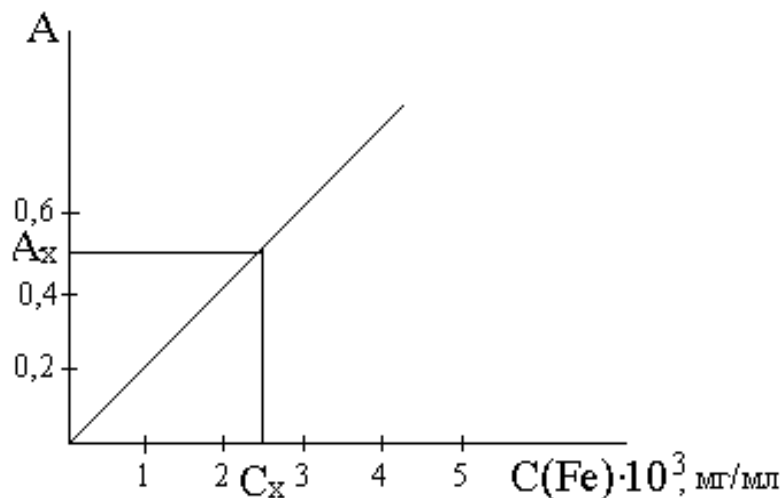


Рис. 3. Градуировочный график для определения железа в виде $Fe(SCN)_3$

Затем измеряют оптическую плотность исследуемого раствора (A_x) и по градуировочному графику находят концентрацию элемента в анализируемом растворе. Рассчитывают количество вещества в пробе, учитывая все произведенные разбавления. Обязательное условие метода – построение градуировочного графика и измерение стандартных и анализируемого растворов должно проводиться в одних и тех же условиях. Ограничения метода связаны с трудностями приготовления эталонных растворов и учетом влияния так называемых "третьих" компонентов, т.е. компонентов, которые находятся в пробе, сами не определяются, но на результат могут влиять.

4. Метод добавок.

Заключается он в следующем. Измеряют оптическую плотность исследуемого раствора:

$$A_x = \epsilon \cdot l \cdot c_x \quad (6.15)$$

Затем в другую колбу берут то же количество исследуемого вещества и добавляют известное количество стандартного раствора определяемого вещества. Измеряют оптическую плотность полученного раствора:

$$A_{x+ст} = \epsilon \cdot l \cdot (c_x + c_{ст}) \quad (6.16)$$

Составляют соотношение:

$$\frac{A_x}{A_{x+cm}} = \frac{c_x}{c_x + c_{cm}}, \quad (6.17)$$

тогда

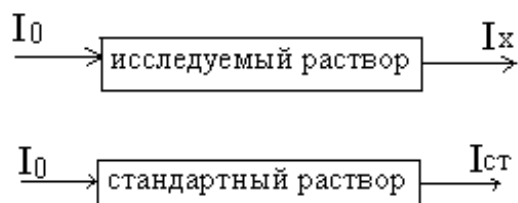
$$c_x = c_{cm} \frac{A_x}{A_{x+cm} - A_x}.$$

Метод добавок возможен также в графическом варианте (см. учебник [1] с.80).

Этот метод применяют при анализе растворов сложного состава, так как он позволяет автоматически учесть влияние "третьих" компонентов.

5. Метод дифференциальной фотометрии.

Этим методом пользуются для достаточно концентрированных растворов, когда оптическая плотность велика ($A > 1,3$) и разбавить раствор нельзя ввиду возможного изменения состава окрашенных частиц. Кроме того, всякое дополнительное разбавление увеличивает погрешность определения. Применение метода дифференциальной фотометрии позволяет сохранить, а иногда и увеличить точность определения по сравнению с обычной фотометрией. Один из вариантов метода заключается в следующем. В одну кювету помещают исследуемый раствор, в другую – стандартный раствор определяемого вещества (раствор сравнения).



Запишем выражение для T в первой и второй кювете:

$$\frac{I_x}{I_0} = T_x \quad ; \quad \frac{I_{cm}}{I_0} = T_{cm}. \quad (6.18)$$

Отношение $T_x/T_{ст} = T_{отн}$ - есть относительный коэффициент пропускания, $-\lg T_{отн} = A_{отн}$ - относительная оптическая плотность. Тогда

$$A_{отн} = -\lg \frac{T_x}{T_{ст}} = -\lg T_x + \lg T_{ст} = A_x - A_{ст}. \quad (6.19)$$

$$A_{отн} = \varepsilon \cdot l \cdot c_x - \varepsilon \cdot l \cdot c_{ст} = \varepsilon \cdot l \cdot c_x - \text{const} . \quad (6.20)$$

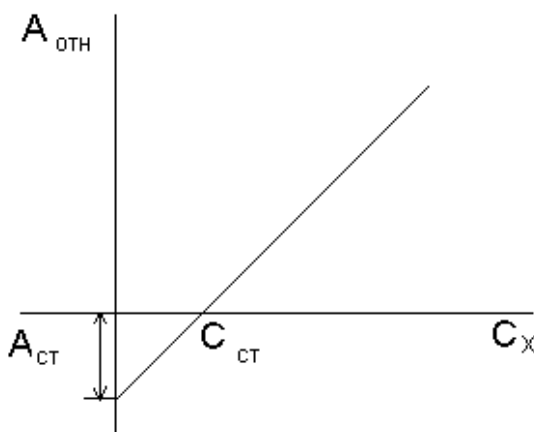


Рис.4. Градуировочный график для дифференциальной фотометрии

Следовательно, градуировочный график, построенный в координатах "относительная плотность – концентрация определяемого вещества", будет представлять собой прямую, отсекающую некоторый отрицательный отрезок на оси ординат, соответствующий оптической плотности стандартного раствора, помещенного в кювету сравнения (рис. 4).

Для построения графика берут как минимум 4 стандартных раствора. Первый из них – с наименьшей концентрацией – помещают в кювету сравнения и измеряют значения $A_{отн}$ трех последующих растворов (см. учебник [1] с.81 и лабораторный практикум [2] с.194).

1.1.7. Фотометрическое определение смеси двух окрашенных веществ

Если в растворе находятся одновременно два окрашенных вещества, то во многих случаях можно без предварительного разделения определить содержание каждого из них, используя те или иные приемы.

Выбор способа определения зависит от спектров поглощения индивидуальных компонентов смеси. Поэтому анализ всегда начинают с того, что готовят растворы индивидуальных веществ, входящих в состав смеси, и снимают кривые светопоглощения, которые помещают на одном графике. Общий вариант расположения кривых по отношению друг к другу приведен на рис. 5.

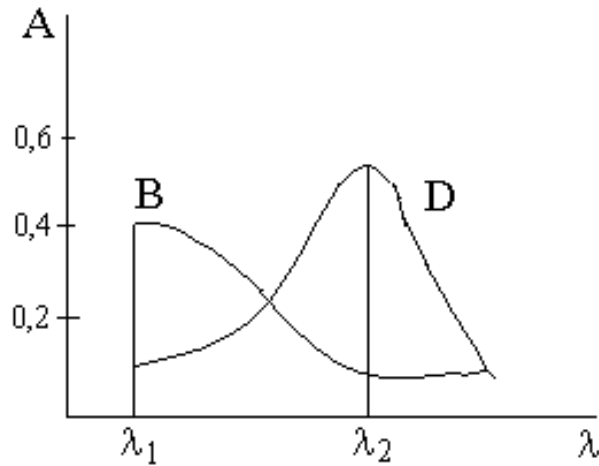


Рис. 5. Спектры поглощения веществ В и D

Выбирают две длины волны, соответствующие максимальной положительной разнице (λ_1) и максимальной отрицательной разнице (λ_2) в светопоглощении веществ В и D. При этих длинах волн измеряют оптические плотности раствора, содержащего смесь В и D – A_1 и A_2 – и составляют систему уравнений:

$$\begin{aligned} A_1 &= A_{\lambda_1}(B) + A_{\lambda_1}(D) = \varepsilon_{\lambda_1}(B)c(B)l + \varepsilon_{\lambda_1}(D)c(D)l; \\ A_2 &= A_{\lambda_2}(B) + A_{\lambda_2}(D) = \varepsilon_{\lambda_2}(B)c(B)l + \varepsilon_{\lambda_2}(D)c(D)l. \end{aligned} \quad (1.21)$$

Для решения этой системы необходимо знать $\varepsilon(B)$ и $\varepsilon(D)$ при двух длинах волн – λ_1 и λ_2 . Их определяют экспериментально, для чего готовят стандартные растворы отдельных компонентов и измеряют их оптические плотности при λ_1 и λ_2 . Затем вычисляют молярные коэффициенты поглощения веществ В и D по формулам:

$$\varepsilon_{\lambda_1} = \frac{A_{cm}(\lambda_1)}{lc_{cm}} \quad \text{и} \quad \varepsilon_{\lambda_2} = \frac{A_{cm}(\lambda_2)}{lc_{cm}}. \quad (1.22)$$

Найденные значения подставляют в систему уравнений (1.21), решая которую находят $c(B)$ и $c(D)$.

В некоторых случаях в спектрах поглощения можно выделить участки, в которых поглощает только один компонент из двух, а светопоглощением второго можно пренебречь ($A < 0,05$). Тогда возможен графический путь для нахождения концентраций компонентов смеси.

Примером такого случая может служить определение дихромат- и перманганат-ионов при совместном присутствии, а также определение железа в присутствии никеля (описания этих работ приведены в лабораторном практикуме [2] и методических указаниях [3]). Наконец, в самом простом случае кривые светопоглощения двух веществ нигде не накладываются друг на друга, и тогда задача решается с помощью метода градуировочного графика (примером является работа "Определение железа и никеля при совместном присутствии" [2,3]).

1.2. Нефелометрия и турбидиметрия

Методы нефелометрии и турбидиметрии предназначены для анализа суспензий или мутных сред. Если через кювету, наполненную суспензией, пропускают свет, то часть его будет отражена, часть поглощена, а часть рассеяна взвешенными частицами во всех направлениях.

В методе турбидиметрии измеряют интенсивность света, прошедшего через мутный раствор, другими словами, измеряют оптическую плотность суспензии. Основным законом светопоглощения является закон Бугера-Ламберта-Бера. В связи с этим методика турбидиметрических определений и приборы аналогичны методике и приборам обычных фотометрических определений.

В методе нефелометрии измеряют интенсивность света, рассеянного взвешенными частицами. Интенсивность потока рассеянного света подчиняется уравнению Рэлея:

$$I_r = I_0 \left[F \frac{NV^2}{\lambda^4 r^2} (1 + \cos^2 \beta) \right], \quad (1.23)$$

где I_r и I_0 – интенсивности соответственно рассеянного и падающего света;
 F – функция, зависящая от показателей преломления частиц в растворе;
 N – общее число рассеивающих частиц в данном объеме;
 V – объем частицы;
 λ – длина волны падающего света;
 r – расстояние до наблюдателя;
 β – угол между направлениями падающего и рассеянного света.

После объединения постоянных величин уравнение Рэлея можно записать в виде:

$$I_r = I_0 \cdot k \cdot \frac{NV^2}{\lambda^4}. \quad (1.24)$$

Из этого уравнения видно, что интенсивность рассеянного света прямо пропорциональна числу взвешенных частиц и среднему их объему и обратно пропорциональна длине волны падающего света.

При нефелометрических определениях сравнивают светорассеяние одинаково приготовленных суспензий одного и того же вещества на одном и том же приборе. Поэтому все величины, зависящие от типа выбранной суспензии (F , V) и от типа прибора (r , β , λ), остаются постоянными. Весьма существенно при приготовлении мутных растворов сохранять постоянный объем частиц V . Эта величина зависит от концентрации исходных растворов, порядка и скорости смешивания, температуры, времени существования суспензии, присутствия посторонних веществ, защитных коллоидов и т.д. Поэтому для обеспечения достаточной точности нефелометрических определений необходимо все указанные условия получения суспензий сохранять строго стандартизированными и одинаковыми.

Заменив в уравнении Рэлея число частиц N на концентрацию (c) вещества и объединив постоянные величины, получают:

$$I_r = I_0 \cdot k \cdot c; \quad I_r/I_0 = k \cdot c = T_{\text{каж}}, \quad (1.25)$$

где $T_{\text{каж}}$ – кажущийся коэффициент пропускания.

В отличие от коэффициента пропускания T , фигурирующего в законе Бугера-Ламберта-Бера, $T_{\text{каж}}$ связано с концентрацией вещества в мутном растворе прямо пропорциональной зависимостью.

Кажущаяся оптическая плотность $A_{\text{каж}} = -\lg T_{\text{каж}}$ или, с учетом (1.25):

$$A_{\text{каж}} = -\lg k - \lg c = \text{const} - \lg c. \quad (1.26)$$

Поэтому график, построенный в координатах $A_{\text{каж}} - c$, будет нелинейным. Для работы по методу градуировочного графика лучше использовать линейные зависимости в координатах $A_{\text{каж}} - (-\lg c)$ или $T_{\text{каж}} - c$.

На практике пользуются градуировочными графиками в различных координатах (рис. 6):

Метод градуировочного графика является основным приемом в нефелометрии.

Наиболее распространенным, но несколько устаревшим прибором для нефелометрических определений является нефелометр с визуальной регистрацией. Более современными являются абсорбциометры-нефелометры и фотоэлектроколориметр типа КФК.

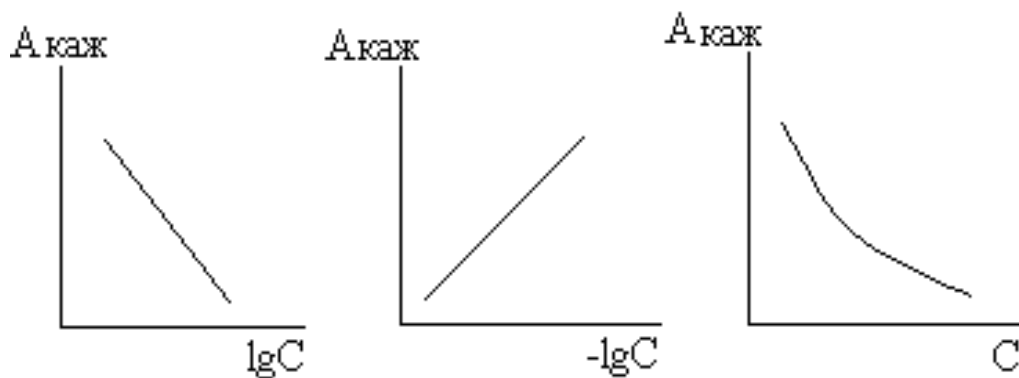


Рис. 6. Градуировочные графики для метода нефелометрии

Для турбидиметрических определений используются фотоэлектроколориметры типа КФО, устройство которых описано в [2,3], а также фотометр ЛМФ-72.М.1.

Методами нефелометрии и турбидиметрии могут быть определены различные ионы в растворе, например, Ba^{2+} и SO_4^{2-} , Ag^+ и Cl^- , Zn^{2+} , которые осаждаются соответственно в виде $BaSO_4$, $AgCl$, $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$.

Рассматриваемые методы нельзя отнести к числу самых чувствительных и точных физико-химических методов, однако они успешно используются в тех случаях, когда применение других методов по тем или иным причинам затруднено (отсутствуют цветные реакции и т.п.). К достоинствам методов нефелометрии и турбидиметрии можно отнести быстроту анализа и доступность приборов.

1.3. Решение типовых задач

1.3.1. Абсорбционная спектроскопия

Пример 1. Рассчитать минимально определяемую массу (мг) железа (III) по реакции с сульфосалициловой кислотой в аммиачной среде. Условия определения: кювета с толщиной слоя $l = 5$ см, объем окрашенного раствора V равен 5 мл, коэффициент молярного поглощения равен 4000; минимальная оптическая плотность, измеряемая прибором, составляет 0,01.

Решение. Минимально определяемую концентрацию C_{\min} можно определить из уравнения:

$$c_{\min} = \frac{A_{\min}}{\varepsilon \cdot l},$$

подставив в него данные из условия задачи:

$$c_{\min} = \frac{0,01}{4000 \cdot 5} = 5,0 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Минимальную навеску железа находят по уравнению:

$$m = \frac{c \cdot V}{1000} \cdot M, \quad \text{где}$$

c – минимальная концентрация сульфосалицилатного комплекса железа, моль/л;

V – объем окрашенного раствора, мл;

M – молярная масса определяемого вещества, г/моль.

$$m(Fe) = \frac{5,0 \cdot 10^{-7} \cdot 5}{1000} \cdot 55,85 = 1,396 \cdot 10^{-7} \text{ г} = 1,396 \cdot 10^{-4} \text{ мг.}$$

Пример 2. Содержание Ti в образце стали определяли по светопоглощению его комплекса с H_2O_2 . Для маскировки железа добавили H_3PO_4 . После растворения 0,2500 г стали раствор разбавили до 100,0 мл. В три колбы вместимостью 50,0 мл поместили по 25,0 мл этого раствора и добавили: в первую колбу стандартный раствор, содержащий 0,50 мг Ti , растворы H_2O_2 и H_3PO_4 , во вторую – растворы H_2O_2 и H_3PO_4 , в третью – раствор H_3PO_4 (нулевой раствор). Растворы довели до метки и

фотометрировали два первых раствора относительно третьего. Получили значения оптической плотности:

$$A_{x+ст} = 0,650, \quad A_x = 0,250.$$

Рассчитать массовую долю (%) титана в стали.

Решение. В решении задачи будет использован метод добавок.

Находим концентрацию титана, добавленного в первую колбу со стандартным раствором:

$$c_{cm} = \frac{0,50}{50,0} = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ мг/мл},$$

где 0,50 – масса добавленного титана, мг;
50,0 – объем раствора, мл.

Вычисляем концентрацию титана в исследуемом растворе (колба № 1) по формуле:

$$c_x = c_{cm} \frac{A_x}{A_{x+cm} - A_x} ;$$

$$c_x = 1,00 \cdot 10^{-2} \frac{0,250}{0,650 - 0,250} = 6,25 \cdot 10^{-3} \text{ мг/мл}$$

Определяем массу титана во взятой навеске:

$$m = \frac{6,25 \cdot 10^{-3} \cdot 50,0 \cdot 100,0}{25,0} = 1,25 \text{ мг} = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ г}$$

и рассчитываем массовую долю (%):

$$\omega(Ti) = \frac{1,25 \cdot 10^{-3} \cdot 100}{0,2500} = 0,50 \% \text{ Ti.}$$

Пример 3. После соответствующей обработки навески стали массой 0,2000 г получили 100,0 мл раствора, содержащего ионы MnO_4^- и $Cr_2O_7^{2-}$, и измерили оптическую плотность этого раствора при светофильтрах $\lambda_1 = 540$ нм и $\lambda_2 = 440$ нм. Для построения градуировочных графиков в мерные колбы вместимостью 100,0 мл поместили 10,0; 15,0; 20,0 мл стандартного раствора перманганата (Т (Mn) = 0,00005494 г/мл) или дихромата (Т (Cr) = 0,001041 г/мл). Растворы в колбах доведены дистиллированной водой до метки и измерены их оптические плотности при тех же светофильтрах.

Рассчитать массовую долю (%) марганца и хрома в стали по следующим данным:

Параметр	Стандартные растворы						Исследуемый раствор
	KMnO ₄			K ₂ Cr ₂ O ₇			
V, мл	10,0	15,0	20,0	10,0	15,0	20,0	
A ₅₄₀	0,23	0,33	0,48	0	0	0	0,28
A ₄₄₀	0,09	0,12	0,17	0,47	0,73	0,97	0,70

Решение. Как показывают данные, при 540 нм свет поглощает только KMnO₄, а при 440 нм – как KMnO₄, так и K₂Cr₂O₇. Поэтому можно воспользоваться графическим способом решения.

Рассчитываем концентрации стандартных растворов после разбавления:

$$c_1(Mn) = \frac{T_{Mn} \cdot V_1}{100} = \frac{0,00005494 \cdot 10,0}{100} = 5,49 \cdot 10^{-6} \text{ г/мл};$$

$$c_2(Mn) = \frac{0,00005494 \cdot 15,0}{100} = 8,23 \cdot 10^{-6} \text{ г/мл};$$

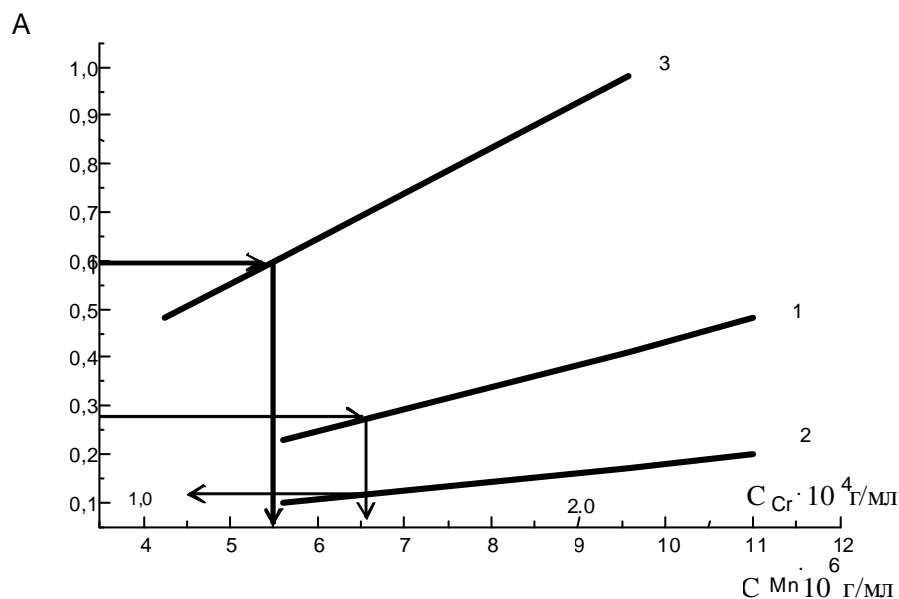
$$c_3(Mn) = \frac{0,00005494 \cdot 20,0}{100} = 10,98 \cdot 10^{-6} \text{ г/мл};$$

$$c_1(Cr) = \frac{0,001041 \cdot 10,0}{100} = 1,04 \cdot 10^{-4} \text{ г/мл};$$

$$c_2(Cr) = \frac{0,001041 \cdot 15,0}{100} = 1,56 \cdot 10^{-4} \text{ г/мл};$$

$$c_3(Cr) = \frac{0,001041 \cdot 20,0}{100} = 2,08 \cdot 10^{-4} \text{ г/мл};$$

Строим градуировочные графики в координатах А – С, используя данные по светопоглощению перманганата при 540 нм (1) и 440 нм (2) и дихромата – при 440 нм (3).



Так как при 540 нм $A_{540}(\text{смеси}) = A_{540}(\text{KMnO}_4)$, то по градуировочному графику (1) находим: $C(\text{Mn}) = 6,6 \cdot 10^{-6}$ г/мл. Массовая доля (%) марганца в стали равна:

$$\omega(\text{Mn}) = \frac{6,6 \cdot 10^{-6} \cdot 100,0 \cdot 100}{0,2000} = 0,33 \%$$

При 440 нм $A_{440}(\text{смеси}) = A_{440}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) + A_{440}(\text{KMnO}_4)$. По градуировочному графику (2) находим $A(\text{KMnO}_4)$ при 440 нм, используя ранее найденное значение $C(\text{Mn}) = 6,6 \cdot 10^{-6}$ г/мл: вклад KMnO_4 в суммарную оптическую плотность раствора при 440 нм составляет 0,11. Вычисляем $A_{440}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = A_{440}(\text{смеси}) - A_{440}(\text{KMnO}_4) = 0,70 - 0,11 = 0,59$. По градуировочному графику (3) находим концентрацию хрома $C(\text{Cr}) = 1,30 \cdot 10^{-4}$ г/мл и рассчитываем массовую долю (5) хрома:

$$\omega(\text{Cr}) = \frac{1,30 \cdot 10^{-4} \cdot 100,0 \cdot 100}{0,2000} = 6,5 \%$$

Пример 4. Из навески стали массой 0,2542 г после соответствующей обработки получили 100,0 мл раствора, содержащего диметилглиомаксимат никеля. Оптическая плотность этого раствора относительно раствора сравнения, содержащего 6,00 мг Ni в 100,0 мл, равна 0,440. Для построения градуировочного графика взяли три стандартных раствора с содержанием 4,00; 8,00; 10,00 мг никеля в 100 мл и

получили при тех же условиях относительные оптические плотности соответственно: -0,240; 0,240; 0,460.

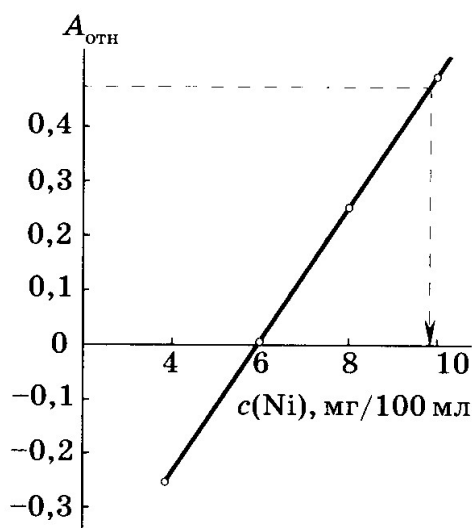
Вычислить массовую долю (%) никеля в стали.

Решение. Если $C_x > C_{\text{сравнения}}$, то $A_x > A_{\text{сравнения}}$ и $A_{\text{отн}} = A_x - A_{\text{сравнения}}$ положительна. При $C_x < C_{\text{сравнения}}$ относительная оптическая плотность отрицательна.

Строим градуировочный график в координатах значения относительных оптических плотностей – концентрации растворов никеля (см. рис).

По графику находим $C_x = 9,80$ мг Ni/100 мл, соответствующую $A_x = 0,440$, и рассчитываем массовую долю (%) никеля в стали:

$$\omega_{\text{Ni}} = \frac{9,80 \cdot 10^{-3} \cdot 100}{0,2542} = 3,86\%$$



Пример 5. Молярные коэффициенты светопоглощения моноэтиламина при 785 и 728 см^{-1} составляют $\epsilon_{785,1} = 1,67$ и $\epsilon_{728,1} = 0,0932$, а диэтиламина $\epsilon_{785,2} = 0,0446$ и $\epsilon_{728,2} = 1,17$.

Вычислить концентрацию (моль/л) моно- и диэтиламина в техническом триэтилаmine, если измеренные при тех же условиях значения оптической плотности при $l = 1,0$ см равны: $A_{785} = 0,525$, $A_{728} = 0,715$.

Решение. Оптические плотности смеси моно- и диэтиламина равны:

$$A_{785} = \epsilon_{785,1} \cdot c_1 + \epsilon_{785,2} \cdot c_2;$$

$$A_{728} = \epsilon_{728,1} \cdot c_1 + \epsilon_{728,2} \cdot c_2,$$

где c_1 и c_2 – концентрации моно- и диэтиламина.

Решаем систему уравнений относительно c_1 и c_2 :

$$c_1 = \frac{\epsilon_{785,2} A_{728} - \epsilon_{728,2} A_{785}}{\epsilon_{728,1} \epsilon_{785,2} - \epsilon_{728,2} \epsilon_{785,1}} ;$$

$$c_2 = \frac{\epsilon_{728,1} A_{785} - \epsilon_{785,1} A_{728}}{\epsilon_{728,1} \epsilon_{785,2} - \epsilon_{728,2} \epsilon_{785,1}} .$$

Вычисляем концентрацию моно- и диэтиламина:

$$c_1 = \frac{0,0446 \cdot 0,715 - 1,17 \cdot 0,525}{0,0932 \cdot 0,0446 - 1,17 \cdot 1,67} = 0,298 \text{ моль/л};$$

$$c_2 = \frac{0,0932 \cdot 0,525 - 1,67 \cdot 0,715}{0,0932 \cdot 0,0446 - 1,17 \cdot 1,67} = 0,586 \text{ моль/л}.$$

Пример 6. На рис.1 представлена полоса поглощения циклогексана при $\lambda = 11,6$ мкм. Общая интенсивность в данной области поглощения равна 0. Данные по светопоглощению при этой длине волны исследуемого раствора ω_x и трех стандартных растворов циклогексана ω_{1-3} представлены в таблице:

ω (циклогексана), %	I	I_0
$\omega_1 = 75,51$	57,5	65,2
$\omega_2 = 80,45$	49,7	62,6
$\omega_3 = 84,35$	46,7	64,7
$\omega_x = ?$	53,2	64,6

Определить массовую долю (%) циклогексана в исследуемой смеси.

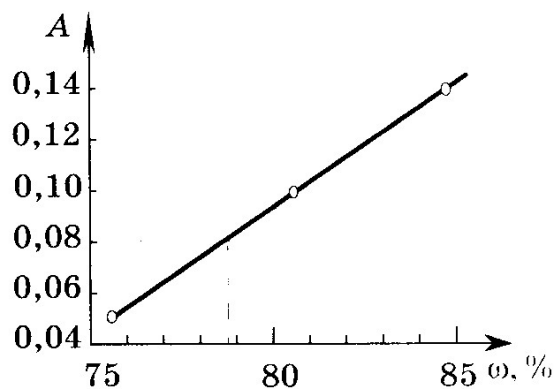
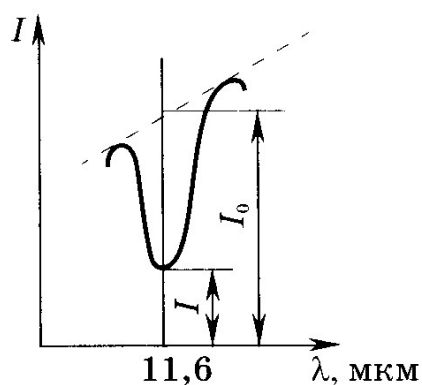


Рис.1.

Рис.2.

Решение. В соответствии с методом базовой линии пропускание T определяется отношением $T = I/I_0$ (см. рис.2), а величина оптической плотности

$$A = -\lg T = -\lg I/I_0 = \lg I_0/I.$$

Вычисляем оптические плотности стандартных растворов (A_{1-3}) и исследуемого раствора A_x :

$$A_1 = \lg \frac{65,2}{57,5} = 0,055;$$

$$A_2 = \lg \frac{62,6}{49,7} = 0,100;$$

$$A_3 = \lg \frac{64,7}{46,7} = 0,142;$$

$$A_x = \lg \frac{64,6}{53,2} = 0,084.$$

По данным значениям A_{1-3} и ω_{1-3} строим градуировочный график (рис.2), по которому находим $\omega = 78,70\%$.

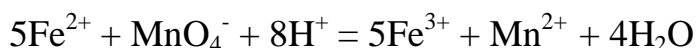
Пример 7. Навеску руды массой m (г) растворили и после соответствующей обработки оттитровали ионы Fe^{2+} раствором перманганата калия фотометрическим методом. Построить кривую титрования и рассчитать массовую долю (%) железа в образце по следующим результатам измерений:

Навеска, г	Концентрация $KMnO_4$	Оптическая плотность растворов после добавления V (мл) $KMnO_4$					
		10,00	12,00	14,00	16,00	18,00	20,00
1,0389	0,1075 ($f_{эКВ} = 1/5$)	0,010	0,010	0,010	0,050	0,100	0,150

Решение. По результатам измерений строим кривую фотометрического титрования (см. рис.) :

По графику находим: $V_{т.э.}(KMnO_4) = 14,40$ мл.

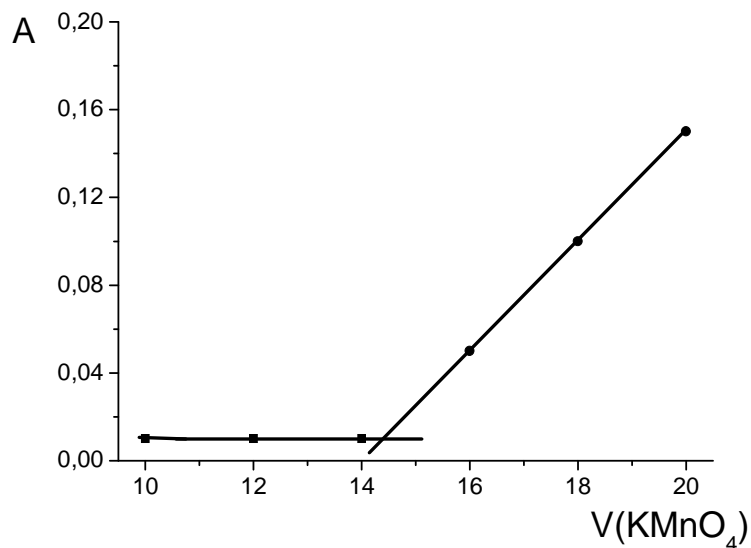
При перманганатометрическом титровании Fe^{2+} протекает реакция:



В соответствие с полуреакцией: $Fe^{2+} - e^- = Fe^{3+}$ $f_{эКВ}(Fe^{2+}) = 1.$

Рассчитываем массовую долю железа (%):

$$\omega(Fe) = \frac{C(1/5KMnO_4) \cdot V(KMnO_4) \cdot M(Fe)}{1000 \cdot m} = \frac{0,1075 \cdot 14,40 \cdot 55,847}{1000 \cdot 1,0389} = 8,32\%.$$



1.3.2. Нефелометрия и турбидиметрия

Пример 8. Из навески $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ массой 0,3260 г приготовили 100,0 мл раствора. В мерные колбы вместимостью 50 мл поместили по V (мл) полученного раствора, добавили к ним стабилизирующий коллоид и серную кислоту для образования PbSO_4 , довели до метки дистиллированной водой и измерили кажущуюся оптическую плотность:

V , мл	2,00	4,00	6,00	8,00	10,00
$A_{\text{каж}}$	0,65	0,40	0,32	0,27	0,22

Пробу анализируемой воды объемом 50,0 мл разбавили до 200,0 мл и 10,00 мл полученного раствора обработали так же, как и стандартные растворы. Определить концентрацию (г/л) свинца в воде, если кажущаяся оптическая плотность составила 0,53.

Решение. Рассчитываем концентрации свинца в стандартных растворах после разбавления:

$$c_1 = \frac{m(\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) \cdot M(\text{Pb}) \cdot V_1}{100,0 \cdot M(\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) \cdot 50,0} = \frac{0,3260 \cdot 207,19 \cdot 2,0}{100,0 \cdot 379,33 \cdot 50,0} =$$

$$= \frac{1,78 \cdot 10^{-3} \cdot 2,00}{50,0} = 0,71 \cdot 10^{-4} \text{ г/мл};$$

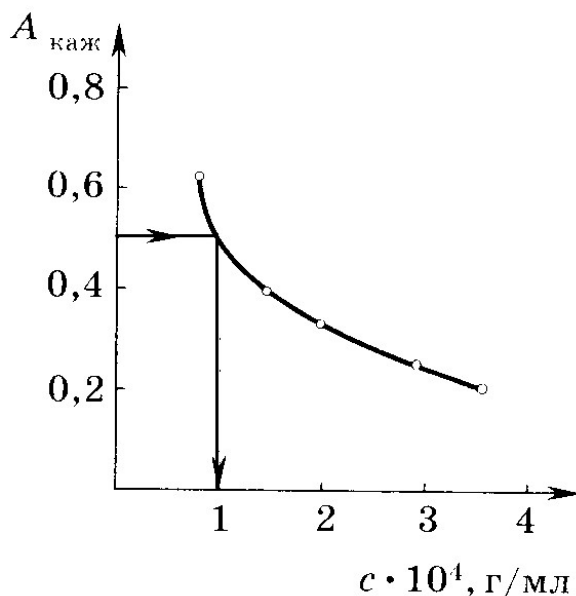
$$c_2 = \frac{1,78 \cdot 10^{-3} \cdot 4,00}{50,0} = 1,42 \cdot 10^{-4} \text{ г/мл};$$

$$c_3 = \frac{1,78 \cdot 10^{-3} \cdot 6,00}{50,0} = 2,13 \cdot 10^{-4} \text{ г/мл};$$

$$c_4 = \frac{1,78 \cdot 10^{-3} \cdot 8,00}{50,0} = 2,84 \cdot 10^{-4} \text{ г/мл};$$

$$c_5 = \frac{1,78 \cdot 10^{-3} \cdot 10,00}{50,0} = 3,55 \cdot 10^{-4} \text{ г/мл}.$$

Строим градуировочный график в координатах $A_{\text{каж}} - c$ (см. рис). По графику находим концентрацию свинца $c(\text{Pb}) = 1,00 \cdot 10^{-4} \text{ г/мл}$.



Рассчитываем массу свинца в 1 л анализируемой воды:

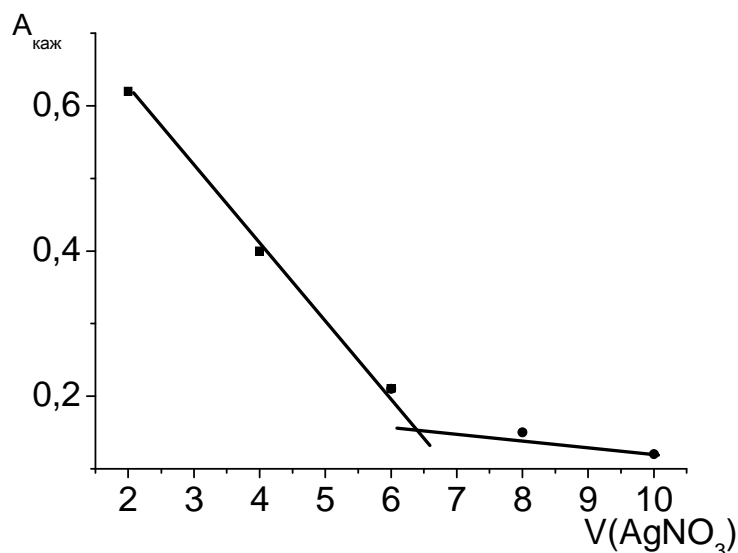
$$c(\text{Pb}) = \frac{1,00 \cdot 10^{-4} \cdot 200,0 \cdot 50,0 \cdot 1000}{10,00 \cdot 50,00} = 2,00 \text{ г/л}.$$

Пример 9. Для определения хлорида в азотной кислоте методом нефелометрического титрования разбавили 100,0 мл исследуемой HNO_3 ($\rho=1,47 \text{ г/см}^3$) до 250,0 мл водой. Для приготовления суспензии AgCl в мерные колбы вместимостью 50,0 мл поместили по 25,0 мл приготовленного раствора, $V(\text{мл})$ 0,09815 М AgNO_3 , 5 мл раствора желатина и воды до метки. Измерили кажущиеся оптические плотности и получили:

$V, \text{ мл } \text{AgNO}_3$	2,00	4,00	6,00	8,00	10,00
$A_{\text{каж}}$	0,62	0,40	0,21	0,15	0,12

Построить кривую титрования и определить массовую долю (%) хлорид-иона в азотной кислоте.

Решение. Построим кривую нефелометрического титрования по полученным данным. По графику находим $V_{т.э}(AgNO_3) = 6,40$ мл.



$$m(Cl^-) = \frac{c(AgNO_3) \cdot V_{м.э.}(AgNO_3) \cdot V_{к(1)} \cdot V_{к(2)} \cdot M(Cl^-)}{1000 \cdot V_{n(1)} \cdot V_{n(2)}} =$$

$$= \frac{0,09815 \cdot 6,40 \cdot 250 \cdot 50 \cdot 35,427}{1000 \cdot 100 \cdot 25} = 0,1113 \text{ г};$$

$$m(HNO_3) = \rho(HNO_3) \cdot V_{к(1)} = 1,47 \cdot 100 = 147 \text{ г};$$

$$\omega(Cl^-) = \frac{m(Cl^-)}{m(HNO_3)} \cdot 100 = \frac{0,1113}{147} \cdot 100 = 0,076\%.$$

2. Электрохимические методы анализа

Электрохимические методы анализа основаны на использовании реакций, которые происходят на электродах, или процессов, протекающих в межэлектродном пространстве.

Все методы можно разделить на три группы:

- 1) не связанные с протеканием электродной реакции (кондуктометрия, высокочастотное титрование);
- 2) основанные на протекании электродной реакции (потенциометрия, вольтамперометрия, кулонометрия и др.);
- 3) связанные с изменением структуры двойного электрического слоя (электросорбционный анализ).

2.1. Кондуктометрия

Кондуктометрический анализ основан на измерении электрической проводимости растворов.

Электрической проводимостью называют способность вещества проводить электрический ток под действием внешнего электрического поля. Зависимость между электрической проводимостью раствора и его сопротивлением определяется соотношением:

$$W = 1 / R, \quad (2.1)$$

где W – электрическая проводимость;

R – сопротивление.

Электрическая проводимость раствора обусловлена перемещением ионов под действием электрического поля. При наличии нескольких ионов в растворе электрическая проводимость равна сумме проводимостей всех ионов, присутствующих в растворе. Электрическая проводимость раствора зависит от температуры, природы электролита и растворителя, от концентрации ионов. Единицей электрической проводимости в СИ является Сименс (См). Сименс равен электрической проводимости проводника сопротивлением в 1 Ом.

В соответствии с законом Ома электрическое сопротивление равно

$$R = \rho \cdot L / S, \quad (2.2)$$

где L – расстояние между электродами, см;

S – площадь электродов, см²;

ρ - удельное сопротивление, которое при $L = 1$ см и $S = 1$ см² равно R .

Величину, обратную удельному сопротивлению, называют удельной электрической проводимостью и обозначают χ .

Удельная электрическая проводимость имеет в СИ размерность $\text{См}\cdot\text{см}^{-1}$. Она равна электрической проводимости 1 см^3 раствора, находящегося между параллельными электродами площадью 1 см^2 при расстоянии между ними 1 см .

В кондуктометрии пользуются также понятием эквивалентной электрической проводимости λ , которая соответствует проводимости раствора, содержащего моль-эquiv вещества, помещенного между параллельными электродами, расположенными на расстоянии 1 см . В СИ эквивалентная электрическая проводимость имеет размерность $\text{См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль-эquiv}^{-1}$. Удельная и эквивалентная проводимости связаны соотношением:

$$\lambda = \chi \cdot 1000 / c , \quad (2.3)$$

где c – молярная концентрация эквивалента, моль-эquiv/л.

Для полностью диссоциированных сильных электролитов при концентрациях меньше 10^{-2} моль/л зависимость эквивалентной электрической проводимости от концентрации выражается уравнением:

$$\lambda = \lambda_0 - a \sqrt{c} , \quad (2.4)$$

где λ_0 – эквивалентная электрическая проводимость при бесконечном разбавлении;

a – постоянная, зависящая от природы электролита;

c – молярная концентрация эквивалента, моль/л.

С разбавлением раствора величина эквивалентной электрической проводимости растет и стремится к максимальному, предельному для данного электролита значению. В этом случае эквивалентная электрическая проводимость представляет сумму предельных эквивалентных электрических проводимостей (подвижностей) ионов:

$$\lambda_0 = \lambda_0 (+) + \lambda_0 (-) , \quad (2.5)$$

где $\lambda_0 (+)$, $\lambda_0 (-)$ – подвижности катиона и аниона соответственно.

Значения подвижностей ионов в водных растворах находятся в пределах $30,0-70,0 \text{ См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль-эquiv}^{-1}$, и только ионы H^+ и OH^- обладают значительно более высокой проводимостью ($\lambda_0(\text{H}^+) = 350$, $\lambda_0(\text{OH}^-) = 199 \text{ См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль-эquiv}^{-1}$).

Подвижности ионов позволяют предвидеть характер изменения электрической проводимости раствора в процессе титрования.

Электрическая проводимость измеряется с помощью моста Уитстона (рис. 7).

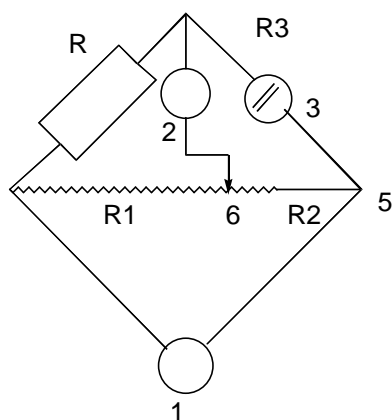


Рис. 7. Мост для измерения электропроводности :

1 - источник переменного тока с частотой 500-5000 Гц ; 2 – индикатор нуля; 3 - измерительная ячейка с исследуемым раствором; 4 - магазин сопротивлений (R); 5 - переменное сопротивление - плечи реохордного моста (R_1 и R_2); 6 - подвижный контакт

В качестве источника переменного тока (1) применяют звуковой генератор, а индикатора нуля (2) – микроамперметр, гальванометр переменного тока или осциллографический индикатор нуля ИНО-3М. При компенсации правого и левого плеча ток в диагонали моста отсутствует. В этом случае:

$$\frac{R}{R_1} = \frac{R_3}{R_2}, \quad (2.6)$$

$$R_3 = R \frac{R_2}{R_1} \quad \text{или} \quad W_3 = W \frac{R_2}{R_1}, \quad (2.7)$$

где R_3 и W_3 - сопротивление и электрическая проводимость раствора в ячейке (3);

R и W – сопротивление и электрическая проводимость постоянного сопротивления.

При аналитических определениях используют прямую кондуктометрию и кондуктометрическое титрование.

2.1.1. Прямая кондуктометрия

В основе прямой кондуктометрии лежит зависимость электрической проводимости от концентрации раствора. Используя стандартные

растворы электролита, строят градуировочный график зависимости электрической проводимости от концентрации раствора. Затем определяют электрическую проводимость анализируемого раствора и по графику находят его концентрацию.

Прямая кондуктометрия не отличается избирательностью, т.к. проводимость обусловлена наличием всех ионов в растворе, и поэтому используется для определения общего солевого состава раствора.

Прямая кондуктометрия нашла широкое применение при контроле качества дистиллированной воды, степени очистки производственных и сточных вод, содержания солей в растворах, качества пищевых продуктов, влажности органических растворителей, газов, материалов и т.д.

2.1.2. Кондуктометрическое титрование

Широкое распространение в аналитической химии получило кондуктометрическое титрование. Сущность его состоит в том, что по изменению электрической проводимости раствора в ходе титрования определяют объем титранта, затраченный на реакцию с анализируемым веществом ($V_{т.э}$), а затем рассчитывают содержание определяемого вещества по формуле:

$$m(x) = \frac{c \cdot V_{м.э.}}{1000} M(x) \frac{V_k}{V_n}, \quad (2.8)$$

где $m(x)$ – масса определяемого вещества;

c – концентрация титранта, моль/л;

$M(x)$ – молярная масса эквивалента определяемого вещества;

V_k – объем колбы;

V_n – объем пипетки.

В кондуктометрическом титровании наибольшее применение нашли реакции кислотно-основного взаимодействия и реакции осаждения, в результате которых происходит наиболее заметное изменение электрической проводимости. Кривые кондуктометрического титрования приведены на рис. 8.

Вариантом кондуктометрического титрования является хронокондуктометрическое титрование. В этом методе титрант автоматически со строго постоянной скоростью добавляется к определяемому веществу и одновременно на ленте самописца вычерчивается кривая титрования: показания прибора – время. Показания прибора соответствуют силе тока, проходящего через электролитическую ячейку в процессе титрования при постоянном напряжении. Концентрация вещества рассчитывается по времени, затраченному на титрование.

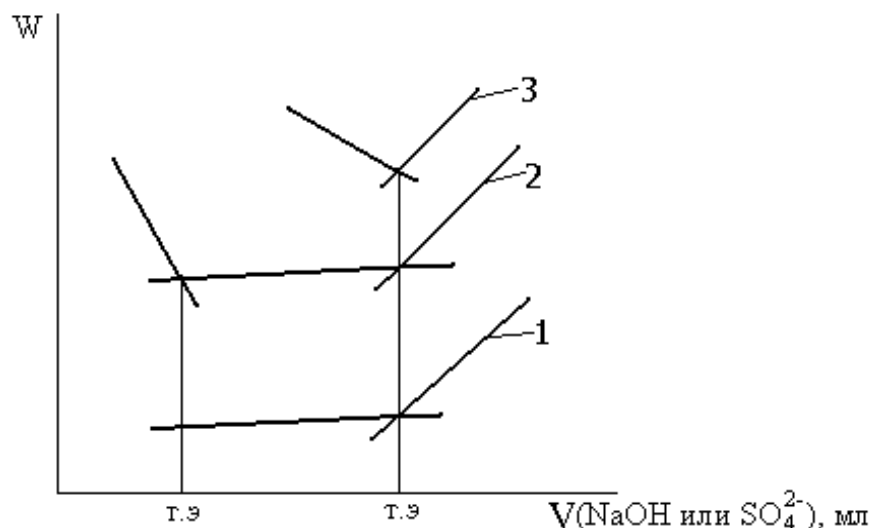


Рис. 8. Вид кривых кондуктометрического титрования:

- 1 – кривая титрования слабой кислоты сильным основанием;
- 2 – титрование смеси сильной и слабой кислот (HCl и CH₃COOH) сильным основанием;
- 3 – титрование по методу осаждения

Кондуктометрическое титрование отличается универсальностью. Возможно титрование в широком интервале концентраций от 0,1 до 10⁻⁴ моль/л, титрование окрашенных и мутных растворов, титрование в среде органических растворителей. Особенно развивается направление – титрование в неводных и смешанных растворах (водно-органических), поскольку в них существенно изменяются кислотно-основные свойства веществ. Точность титрования значительно увеличивается при термостатировании растворов.

2.1.3. Высокочастотное титрование

В основе метода лежит использование токов высокой частоты – порядка десятков мегагерц. Под действием высокочастотного поля ионы не успевают перемещаться в растворе при смене его полярности. Прохождение тока через раствор в этом случае и, следовательно, проводимость раствора обусловлены явлениями деформационной и ориентационной поляризации. В электрическом поле электроны в молекуле оттягиваются в сторону положительного электрода, а ядра – в сторону отрицательного. Это явление получило название молекулярной или деформационной поляризации. Полярные молекулы (диполи) ориентируют дипольные моменты вдоль направления поля. Это явление получило название ориентационной поляризации. Оно исчезает при удалении поля. Поэтому длительность тока поляризации меньше 10⁻⁶ с, и

этот ток совершенно не влияет на ионную проводимость раствора при низких частотах (до 1000 Гц).

Действие высокочастотного поля вызывает изменение не только проводимости раствора, но и изменение его диэлектрических свойств и магнитной проницаемости.

В установках высокочастотного титрования используется высокочастотный генератор и специальные ячейки, в которых отсутствует контакт анализируемого раствора с электродами (бесконтактная кондуктометрия).

Ячейка с анализируемым раствором помещается или между пластинами конденсатора, или внутри индукционной катушки (рис. 9).

В первом случае ячейку называют конденсаторной (емкостной) или С – ячейкой, а во втором – индуктивной или L – ячейкой.

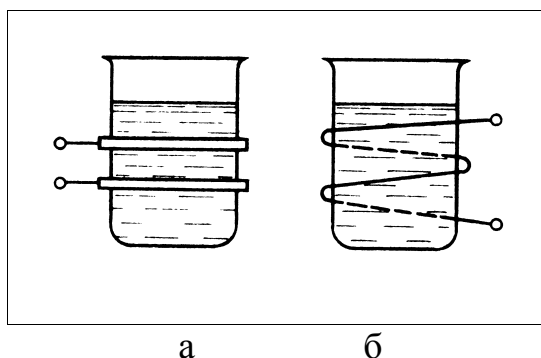


Рис. 9. Ячейки для высокочастотного титрования: а – емкостная (С-ячейка); б – индуктивная (L-ячейка)

Емкостные ячейки применяются для анализа растворов с низкой электрической проводимостью, индуктивные – с высокой.

При титровании с использованием С – ячейки в системе наблюдается изменение проводимости и емкости. Аналитический сигнал измеряется с помощью конденсатора переменной емкости.

При использовании L – ячейки происходит изменение проводимости и индуктивности. Аналитический сигнал измеряют с помощью миллиамперметра.

Кривые титрования строят в координатах показания прибора – объем титранта. Точку эквивалентности находят по излому на кривой титрования.

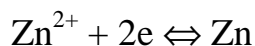
Высокочастотное титрование характеризуется большей чувствительностью, чем низкочастотная кондуктометрия и потенциометрия; электроды ВЧ – титратора не соприкасаются с анализируемым раствором, что позволяет титровать любые агрессивные среды, разрушающие электроды, возможно титрование окрашенных, мутных и неводных растворов.

2.2. Потенциометрия

Потенциометрические методы анализа основаны на измерении электродного потенциала и нахождении зависимости между его величиной и концентрацией, точнее, активностью потенциалопределяющего компонента в растворе.

Электрод представляет собой электрохимическую систему, состоящую минимум из двух фаз. На границе раздела фаз протекает электрохимическая реакция. Электроды, на межфазных границах которых протекает реакция с участием электронов, называются электронообменными.

Например, если пластинку из металлического цинка опустить в раствор соли $ZnSO_4$, то она начнет растворяться. Вследствие образования ионов цинка из металла и перехода их в раствор на пластинке появляется избыточное количество электронов, и пластинка приобретает отрицательный заряд. Одновременно с растворением происходит обратный процесс – ионы цинка выделяются из раствора на пластинку. В результате этих процессов устанавливается динамическое равновесие, которое можно выразить схемой:



Отрицательно заряженная пластинка притягивает из раствора ионы цинка, которые, располагаясь на поверхности металла, образуют двойной электрический слой. Таким образом, на границе металл – раствор появляется разность потенциалов. Электродный потенциал, возникший на границе металл – раствор, называется равновесным потенциалом.

Зависимость потенциала электрода от активности металла описывается уравнением Нернста:

$$E_{Zn^{2+}/Zn} = E_{Zn^{2+}/Zn}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Zn}}, \quad (2.9)$$

где $E_{Zn^{2+}/Zn}^0$ - стандартный потенциал;

R – универсальная газовая постоянная, равная 8,312 Дж/(моль К);

T – абсолютная температура, К;

F – постоянная Фарадея, равная 96500 Кл/моль;

n – число электронов, принимающих участие в электродной реакции.

$$E_{Zn^{2+}/Zn} = E_{Zn^{2+}/Zn}^0 \quad \text{при} \quad a_{Zn^{2+}} = 1 \text{ моль / л.}$$

Учитывая, что активность свободного металла a_{Zn} постоянна, можно принять ее равной единице. В этом случае уравнение (2.9) переходит в уравнение:

$$E_{Zn^{2+}/Zn} = E_{Zn^{2+}/Zn}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{Zn^{2+}} . \quad (2.10)$$

2.2.1. Классификация электродов

Металлические электроды первого рода представляют собой металлическую пластинку или проволоку, погруженную в раствор хорошо растворимой соли этого металла. К ним относятся электроды из серебра (Ag^+/Ag), ртути, меди, кадмия и других металлов. Зависимость потенциалов электродов первого рода от активности ионов металла определяется уравнением (2.10).

Электроды второго рода состоят из металла, покрытого слоем малорастворимого соединения этого металла и погруженного в раствор хорошо растворимого соединения с тем же анионом. К ним относятся хлоридсеребряный, каломельный и некоторые другие электроды.

Хлоридсеребряный электрод представляет собой серебряную проволоку или пластинку, покрытую слоем $AgCl$ и помещенную в раствор KCl ($Ag/AgCl, KCl$).

Потенциал хлоридсеребряного электрода определяется уравнением:

$$E_{Ag^+/AgCl} = E_{Ag^+/AgCl}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{AgCl}}{a_{Cl^-} \cdot a_{Ag}} . \quad (2.11)$$

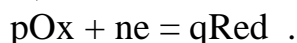
Учитывая, что активности металла Ag и твердого соединения $AgCl$ постоянны и условно равны единице, уравнение (2.11) можно представить как

$$E_{Ag^+/AgCl} = E_{Ag^+/AgCl}^0 - \frac{RT}{nF} \ln a_{Cl^-} . \quad (2.12)$$

Из уравнения (2.12) видно, что потенциал электрода второго рода определяется активностью анионов малорастворимого соединения электродного металла. В растворе с постоянной активностью (a_{Cl^-}) потенциал хлорсеребряного электрода будет постоянным.

Окислительно-восстановительные электроды (редокс-электроды). Они состоят из инертного вещества с электронной проводимостью (например, платины), погруженного в раствор, содержащий вещества с

переменной степенью окисления. На границе металл – раствор протекает электрохимический процесс:



Равновесный потенциал в этом случае выражается уравнением:

$$E = E_{ox/red}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}^p}{a_{red}^q} = E_{ox/red}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[ox]^p \gamma_{ox}^p}{[red]^q \gamma_{red}^q}, \quad (2.13)$$

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

$[ox]$, $[red]$ – их молярные концентрации;

γ_{ox} , γ_{red} – коэффициенты активности.

Подставляя $T = 298,15$ К и числовые значения констант в уравнение (2.13), получим для 25 °С:

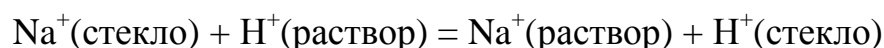
$$E = E_{ox/red}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{ox}^p}{a_{red}^q} = E_{ox/red}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[ox]^p \gamma_{ox}^p}{[red]^q \gamma_{red}^q}, \quad (2.14)$$

т.е. величина потенциала редокс-электрода определяется соотношением активностей окисленной и восстановленной форм редокс-пары.

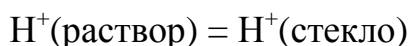
Ионселективные (мембранные) электроды. Они отличаются от электронообменных тем, что у них обе граничащие фазы мембрана-раствор обладают ионной проводимостью. Поэтому на границе фаз процесс сводится к обмену ионами между мембраной и раствором.

Первым мембранным электродом был сконструирован стеклянный электрод. Он представляет собой (рис. 10) тонкостенный стеклянный шарик, заполненный раствором HCl. Внутри шарика помещают хлорсеребряный электрод.

Перед работой стеклянный электрод выдерживают в 0,1 М растворе HCl. При этом ионы H^+ из раствора обмениваются на ионы Na^+ из стеклянной мембраны, и в системе устанавливается равновесие:



Таким образом, электродная реакция на стеклянном электроде сводится к обмену ионами водорода между раствором и стеклом.



Потенциал на границе раздела фаз возникает за счет ионообменных процессов между мембраной и раствором.

Величина потенциала стеклянного электрода $E_{с.э.}$ определяется уравнением:

$$E_{с.э.} = E_{с.э.}^0 + 0,0591 \lg a_{H^+} + E_{Д}, \quad (2.15)$$

где $E_{с.э.}^0$ – стандартный потенциал электрода;

a_{H^+} – активность ионов H^+ ;

$E_{Д}$ – диффузионный потенциал.

Величина $E_{с.э.}^0$ зависит от сорта стекла и включает в себя потенциал электрода сравнения и потенциал асимметрии. Поэтому $E_{с.э.}^0$ не рассчитывают и не определяют. При использовании заводских рН-метров эта операция заменяется настройкой приборов по стандартным буферным растворам.

Основными достоинствами стеклянного электрода являются простота работы, применимость в широкой области рН, быстрое установление равновесия и возможность определения рН в окислительно-восстановительных средах. К недостаткам стеклянного электрода можно отнести хрупкость его конструкции и невозможность точного определения рН в сильнощелочных и сильнокислых растворах, а также в присутствии F^- - ионов.

В настоящее время кроме стеклянного электрода, широкое применение нашли действующие по тому же принципу ионселективные электроды с различными типами мембраны (ИСЭ). Конструкции основных видов ионселективных электродов показаны на рис. 10.



Рис. 10. Конструкции различных типов электродов:
1 – стеклянный электрод; 2 – твердый мембранный электрод;
3 – жидкостной мембранный электрод

С помощью ионселективных электродов определяют более десятка различных ионов прямыми методами и около 40 ионов – методами косвенными. Среди них Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , CN^- , S^{2-} , ClO_4^- и др.

Основные характеристики ионселективных электродов:

1. **Селективность** – возможность определения того или иного иона в присутствии мешающих ионов. Для количественной оценки влияния мешающих ионов В на измерение концентрации иона А вводят понятие коэффициента селективности $K_{A,B}$.

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

При коэффициенте селективности меньше единице электрод избирателен по отношению к определяемому иону в присутствии мешающего, при равном единице электрод одинаково чувствителен к обоим ионам и при большем единице более чувствителен к мешающему иону по сравнению с определяемым.

2. **Предел обнаружения** – это минимальное количество вещества, которое еще можно определить с заданной достоверностью. В ионометрии предел обнаружения, прежде всего, зависит от растворимости материала мембраны в анализируемом растворе и обычно равен $10^{-6} - 10^{-7}$ М.

3. **Время отклика** – это время, необходимое для достижения постоянного значения потенциала электрода при перемещении его из одного раствора в другой, отличающийся по концентрации определяемого иона. Обычно для относительно концентрированных ($10^{-4} - 10^{-2}$ М) растворов время отклика не превышает 10-15 с, но для разбавленных (10^{-5} М) может достигать нескольких минут.

4. **Интервал выполнения электродной функции** – зависимость ЭДС электрохимической цепи, содержащей ионселективный электрод и электрод сравнения, от логарифма активности потенциалопределяющего иона ($E_A = f(\lg a_X)$). Диапазон концентраций, в котором зависимость потенциала электрода от $\lg a_X$ линейна, находится в пределах $10^{-5} - 10^{-1}$ М.

5. **Крутизна градуировочной характеристики или угловой коэффициент** - значение первой производной градуировочной характеристики при данном содержании анализируемого компонента. Она экспериментально определяется как отношение изменения ЭДС электродной системы к изменению активности иона, выраженной в единицах рХ:

$$S = \frac{\Delta pE}{\Delta pX} \quad (2.16)$$

Теоретически крутизна градуировочной характеристики численно равна коэффициенту Нернста: $2,303 RT/nF$. Чем ближе значение S к теоретическому, тем лучше работает электрод.

Потенциометрические методы анализа подразделяются на **прямую потенциометрию и косвенную (потенциометрическое титрование)**.

По методу прямой потенциометрии определяют значение электродного потенциала, затем, используя уравнение Нернста, вычисляют концентрацию определяемого иона в растворе. Чаще используют метод градуировочного графика, построенного по 4 – 5 стандартным растворам в координатах $E - \lg c$.

Потенциометрическое титрование основано на определении точки эквивалентности по результатам измерения потенциала исследуемого раствора в процессе титрования.

Нет способа, при помощи которого можно было бы измерить абсолютный потенциал отдельного электрода. Экспериментально определяют ЭДС, равную разности потенциалов двух электродов:

$$\text{ЭДС} = E_{\text{ср}} - E_{\text{инд}}, \quad (2.17)$$

где $E_{\text{ср}}$ – электрод сравнения;
 $E_{\text{инд}}$ – индикаторный электрод.

Электроды сравнения должны обладать устойчивым во времени воспроизводимым потенциалом, не меняющимся при прохождении небольшого тока. В качестве международного стандарта взят потенциал стандартного водородного электрода:

$$E_{2H^+/H_2} = E_{2H^+/H_2}^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{H^+}^2. \quad (2.18)$$

При $a_{H^+} = 1$ и давлении $P_{H_2} = 1$ атм $E_{2H^+/H_2} = E_{2H^+/H_2}^0$.

Потенциал такого электрода условно считают равным нулю при всех температурах.

Однако водородный электрод из-за конструктивных особенностей в качестве электрода сравнения используется редко. Более удобны в этом отношении электроды второго рода – хлоридсеребряный, каломельный и др. Поэтому эти электроды чаще всего используются в качестве электродов сравнения.

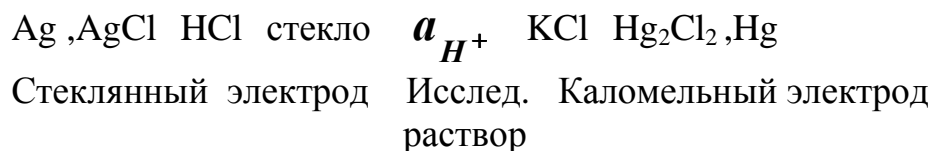
К индикаторным электродам относят электроды, потенциал которых является функцией активности (концентрации) определяемого иона. Индикаторный электрод должен удовлетворять ряду требований.

Необходимо, чтобы его потенциал был воспроизводим и устанавливался достаточно быстро. Электрод не должен реагировать с другими компонентами анализируемого раствора. В качестве индикаторных применяют металлические электроды первого рода и мембранные электроды.

2.2.2. Прямая потенциометрия

Наибольшее распространение прямая потенциометрия получила при определении рН растворов. При этом может быть использовано несколько индикаторных электродов, потенциал которых является функцией активности ионов водорода: водородный, хингидронный, сурьмяный, стеклянный.

Рассмотрим определение рН с помощью стеклянного электрода. Определение рН сводится к измерению ЭДС цепи:



В соответствии с (2.16):

$$\text{ЭДС} = E_{\text{к.э.}} - E_{\text{с.э.}}, \quad (2.19)$$

где $E_{\text{к.э.}}$ – потенциал каломельного электрода;
 $E_{\text{с.э.}}$ – потенциал стеклянного электрода.

$$E_{\text{с.э.}} = E_{\text{с.э.}}^0 + 0,0591 \lg a_{\text{H}^+} + E_D \quad (2.20)$$

Отсюда:

$$\text{pH} = \frac{\text{ЭДС} - E_{\text{к.э.}} + E_{\text{с.э.}}^0 + E_D}{0,059}, \quad (2.21)$$

$E_{\text{с.э.}}^0$ – постоянная для стеклянного электрода, зависит от вида используемого стекла, от концентрации H^+ - ионов в растворе внутри электрода, от температуры. Эту величину можно исключить, если измерения рН проводить в сравнении с буферным раствором, рН которого точно известен:

$$\text{ЭДС}_x = E_{\text{к.э.}} - E_{\text{с.э.}}^0 - 0,0591 \lg a_{\text{H}^+} - E_{D(x)}; \quad (2.22)$$

$$\text{ЭДС}_{cm} = E_{к.э.} - E_{с.э.}^0 - 0,0591 \lg a_{H^+} - E_{d(cm)}. \quad (2.23)$$

Вычитая из (2.21) уравнение (2.22) и принимая, что $E_{d(x)} \approx E_{d(ст)}$, выполнив преобразования, получим:

$$pH_x = pH_{cm} + \frac{\text{ЭДС}_x - \text{ЭДС}_{cm}}{0,059}, \quad (2.24)$$

где pH_x - pH определяемого раствора;

$pH_{ст}$ - pH буферного раствора, значение которого точно известно;

ЭДС_x - электродвижущая сила, полученная при измерениях в исследуемом растворе;

$\text{ЭДС}_{ст}$ - электродвижущая сила, полученная при измерениях в буферном растворе с известным pH.

Для более точного измерения pH растворов на практике используют не один буферный раствор, а несколько, по которым калибруют pH-метр. Точность измерения pH для обычных pH-метров составляет $\pm 0,02$ ед. pH, для прецизионных $\pm 0,005$ ед. pH.

2.2.3. Потенциометрическое титрование

При титровании фиксируют изменение электродного потенциала в процессе химической реакции. Величину ЭДС измеряют после добавления каждой порции титрующего раствора (V_T). По экспериментальным данным строят кривые титрования. Для нахождения точки эквивалентности применяют различные способы построения кривых титрования: $E - V_T$ (интегральная кривая); $\Delta E / \Delta V_T - V_T$ (дифференциальная кривая); $\Delta^2 E / \Delta V_T^2 - V_T$ (кривая титрования по второй производной) и по методу Грана. Вид кривых титрования показан на рис. 11.

Для потенциометрического титрования могут быть использованы различные типы химических реакций: кислотно-основное взаимодействие, осаждение и др.

При кислотно-основном титровании используются те же индикаторные электроды, что и при определении pH. В методах осаждения и комплексообразования в качестве индикаторных чаще всего применяют металлические электроды (Ag, Hg и др.), мембранные, а также хлорсеребряный, меркурсульфатный и другие электроды. При окислительно-восстановительном титровании электродами служат инертные электроды из индифферентных металлов: платины, золота, палладия.

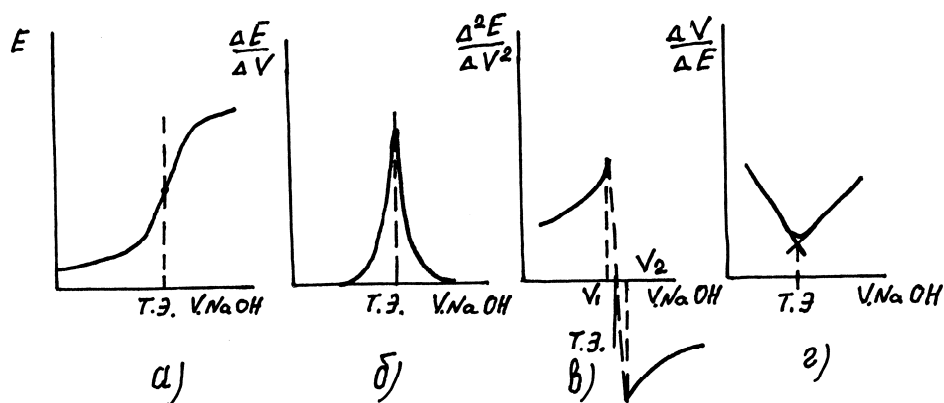


Рис. 11. Кривые потенциметрического титрования:
 а – обычная кривая; б – дифференциальная кривая; в – кривая титрования по второй производной; г – кривая Грана

К реакциям потенциметрического титрования предъявляют те же требования, что и в обычном титриметрическом анализе, а именно:

- 1) реакция должна идти с достаточно большой скоростью;
- 2) реакция должна протекать количественно в одном направлении, в соответствии со стехиометрическим уравнением;
- 3) должны отсутствовать побочные реакции;
- 4) скачок потенциала в области точки эквивалентности должен быть значительным.

Метод потенциметрического титрования значительно расширяет возможности титриметрического анализа и обладает по сравнению с обычным визуальным методом рядом преимуществ:

- 1) большой чувствительностью определения (можно титровать растворы с концентрацией до 10^{-5} М);
- 2) возможностью проводить титрование мутных и окрашенных растворов;
- 3) возможностью последовательно титровать компоненты смеси веществ в одной порции раствора;
- 4) возможностью автоматизации процесса титрования.

2.3. Вольтамперометрия и амперометрическое титрование

2.3.1. Вольтамперометрия (полярография)

Вольтамперометрия основана на измерении силы тока, возникающего при окислении или восстановлении определяемого вещества на поверхности рабочего микроэлектрода.

Частным случаем вольтамперометрии является полярография. Для проведения полярографического анализа в электролитическую ячейку (электролизер), содержащую анализируемый раствор, помещают два электрода. Поверхность одного из электродов (например, анода) во много раз больше поверхности другого – микроэлектрода. В полярографии в качестве микроэлектрода используют капающий ртутный электрод. К этой системе прикладывают разность потенциалов от внешнего источника тока. Изменяя разность потенциалов от нуля до 2÷3 В, определяют зависимость силы тока, протекающего через цепь, от величины приложенной ЭДС, которая определяется уравнением:

$$\text{ЭДС} = E_a - E_k + I \cdot R, \quad (2.25)$$

где E_a – потенциал анода;

E_k – потенциал катода;

$I \cdot R = E$ – потенциал, необходимый для преодоления сопротивления раствора в электролизере.

Поскольку анод имеет большую поверхность, то плотность тока на нем оказывается недостаточной для изменения его равновесного потенциала. Следовательно, потенциал анода будет постоянным ($E_a = \text{const}$), его можно принять за нуль в шкале отсчета потенциалов.

Значение слагаемого $I \cdot R$ в уравнении (2.23) можно снизить практически до нуля, уменьшив сопротивление раствора добавлением инертного сильного электролита с концентрацией, значительно превышающей концентрацию определяемого иона. При этих условиях ($E_a = 0$; $I \cdot R = 0$) уравнение (2.23) упрощается:

$$\text{ЭДС} = -E_k. \quad (2.26)$$

Уравнение (2.25) показывает, что приложенная ЭДС практически определяет потенциал катода.

Принципиальная схема полярографической установки показана на рис. 12. Напряжение от внешнего источника тока (1) подается на реохорд (3), где оно может быть измерено вольтметром (2). Передвижением подвижного контакта (4) (вправо по шкале реохорда) подается все увеличивающееся напряжение на электроды (6,8). Сила тока, возникающего при этом в цепи, измеряется гальванометром (5).

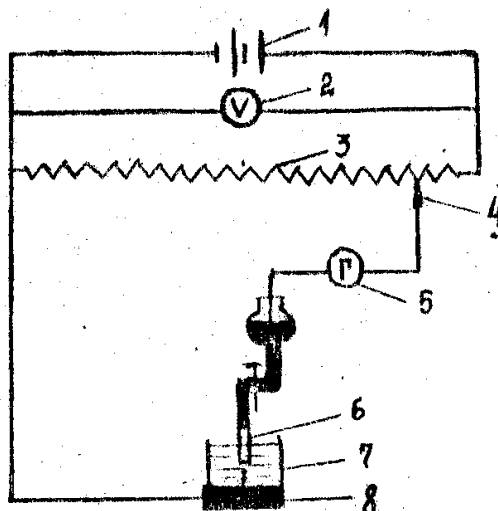


Рис. 12. Схема полярографической установки:

1 – источник постоянного тока; 2 – вольтметр; 3 – реохорд; 4 – подвижный контакт; 5 – гальванометр; 6 – ртутный капающий электрод; 7 – электролизер; 8 – анод (слой ртути)

Зависимость силы тока от приложенного напряжения показана на рис. 13. Эту зависимость называют полярографической волной или полярограммой.

Для выяснения причин появления такой зависимости рассмотрим процессы, происходящие на микроэлектроре (катоде) при изменении его потенциала в растворе, содержащем $0,1 \text{ M KNO}_3$ и $1 \cdot 10^{-4} \text{ M Cd(NO}_3)_2$. Как видно из рис. 13, на кривой можно выделить три участка: АВ, ВС. СД.

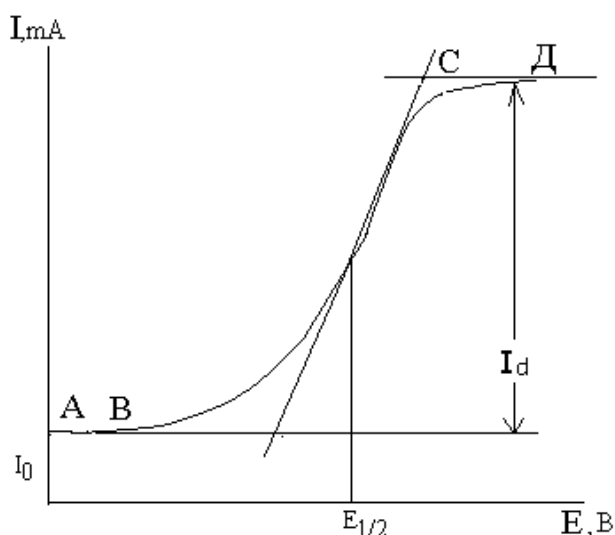


Рис. 13. Вольтамперная кривая (полярограмма)

На участке АВ при увеличении напряжения сила тока мало отличается от нуля. Появление незначительного тока (10^{-7} A), который

получил название остаточного тока (I_0), обусловлено двумя причинами: во-первых, при погружении электрода в раствор на его поверхности образуется двойной электрический слой, появление которого сопровождается движением электрических зарядов, что вызывает ток во внешней цепи; во-вторых, в растворе возможно присутствие легко восстанавливаемых примесей, участие в электрохимической реакции которых также приводит к появлению тока.

В точке В достигается потенциал, при котором на микроэлектроде начинается восстановление ионов кадмия (потенциал выделения). При дальнейшем изменении потенциала сила тока в цепи резко возрастает (участок ВС). При этом концентрация ионов металла в приэлектродном слое снижается практически до нуля.

Увеличение напряжения, начиная с точки С, практически не приводит к увеличению силы тока (участок СД). Это связано с тем, что на микроэлектроде восстанавливаются только те ионы металла, которые поступают в приэлектродное пространство из глубины раствора за счет диффузии. Ток в цепи, соответствующий этому процессу, называют диффузионным током (I_d). Из-за постоянства скорости диффузии сохраняется и постоянство силы тока.

При проведении полярографического анализа нужно также учитывать то обстоятельство, что ионы в растворе могут перемещаться не только за счет диффузии, но и в результате миграции под действием электрического поля. Ток, соответствующий этому процессу, называется миграционным током. Наличие миграционного тока искажает результаты анализа. Однако введение в анализируемый раствор индифферентного, т.е. не принимающего участия в электродной реакции, электролита подавляет миграционный ток. В рассматриваемом случае таким электролитом является KNO_3 (так называемый фон).

Вольтамперная кривая, отражающая зависимость I тока от приложенного напряжения E , описывается уравнением:

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{I_d - I}{I}, \quad (2.27)$$

где E – потенциал индикаторного электрода;

$E_{1/2}$ – значение потенциала, при котором сила тока равна половине диффузионного тока ($I = 1/2 I_d$);

I_d – сила диффузионного тока;

I – сила тока в любой точке на кривой.

Величина $E_{1/2}$ носит название потенциала полуволны и не зависит от концентрации реагирующего вещества в растворе. Она является

качественной характеристикой иона. На измерении потенциала полувольтны различных ионов основан качественный полярографический анализ.

Для количественного определения веществ используется прямо-пропорциональная зависимость между силой диффузионного тока и концентрацией вещества. Эта зависимость выражается уравнением Ильковича:

$$I_d = 607 \cdot n \cdot c \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6}, \quad (2.28)$$

где n – число электронов, участвующих в реакции; c – концентрация определяемого вещества, моль/л;

D – коэффициент диффузии, $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$;

m – масса ртути, вытекающей из капилляра за 1 секунду, мг;

t – время образования капли, с.

Однако коэффициент D известен лишь для небольшого количества веществ, поэтому метод расчета концентраций по уравнению Ильковича имеет ограниченное применение. Значительно чаще используется метод градуировочного графика. При одних и тех же условиях полярографирования величины D , m , t постоянны. Объединяя их в одну величину, получим уравнение:

$$I_d = k \cdot c. \quad (2.29)$$

Согласно уравнению (2.28) градуировочный график представляет прямую линию, проходящую через начало координат (рис. 14).

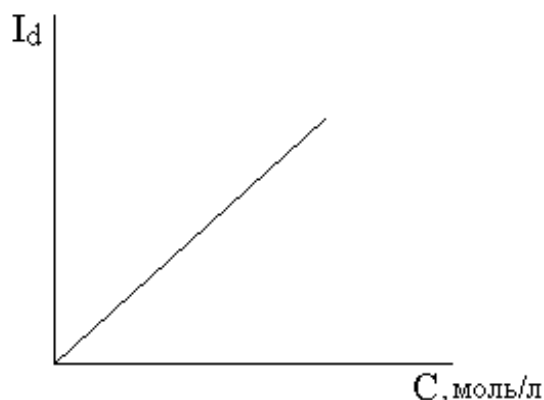


Рис. 14. Зависимость предельного диффузионного тока от концентрации восстанавливающего иона

Кроме метода градуировочного графика довольно часто используют метод добавок. В этом случае сначала определяют $I_{d(x)}$ в исследуемом растворе, затем к нему добавляют стандартный раствор ($c_{\text{ст}}$) и снова

определяют силу диффузионного тока $I_{d(x+ct)}$. Решая систему двух уравнений (2.29):

$$\begin{cases} I_{d(x)} = k \cdot c_x \\ I_{d(x+ct)} = k \cdot (c_x + c_{ct}), \end{cases} \quad (2.30)$$

определяют концентрацию исследуемого раствора c_x по уравнению:

$$c_x = c_{cm} \frac{I_{d(x)}}{I_{d(x+cm)} - I_{d(x)}}. \quad (2.31)$$

С учетом разбавлений в растворе уравнение (2.30) имеет вид:

$$c_x = c_{cm} \frac{I_{d(x)}}{I_{d(x+cm)} \frac{V_x + V_{cm}}{V_{cm}} - I_{d(x)} \frac{V_x}{V_{cm}}}, \quad (2.32)$$

где V_x и V_{ct} – объемы исследуемого раствора и стандартной добавки соответственно.

В методе добавок автоматически учитывается влияние так называемых "третьих" компонентов. Это является важным достоинством метода и позволяет использовать его при анализе сложных смесей.

Полярографический анализ, предложенный в 1922 г. чешским ученым Я.Гейровским, обладает рядом преимуществ. Метод универсален, быстр, точен, часто не требует разделения исследуемых компонентов, позволяет определять концентрации анализируемых растворов от 10^{-2} до 10^{-6} моль/л.

Он нашел широкое применение в металлургии, горном деле, биологии, медицине и т.д.

В полярографическом анализе в качестве поляризующего электрода часто используется ртутный капаящий электрод. Преимущество этого электрода заключается в том, что его поверхность однородна, постоянно обновляется, поэтому поляризационные кривые на нем воспроизводятся с высокой степенью точности.

Однако из-за токсичных свойств ртути и невозможности использования капаящего ртутного электрода при потенциалах выше +0,4 В, его заменяют электродами из твердых материалов – Pt, Au Ag и др. Воспроизводимость результатов при этом ухудшается, так как поверхность твердых электродов загрязняется продуктами электролиза и оксидными пленками. Однако они нетоксичны и позволяют существенно расширить рабочий диапазон напряжений (до 1,3 В).

2.3.2. Амперометрическое титрование

В амперометрическом титровании установление точки эквивалентности основано на измерении величины диффузионного тока в процессе титрования. График, построенный в координатах $I_d - V$, представляет две прямые линии, точка пересечения которых соответствует точке эквивалентности.

Кривые амперометрического титрования могут иметь различный вид (рис. 15):

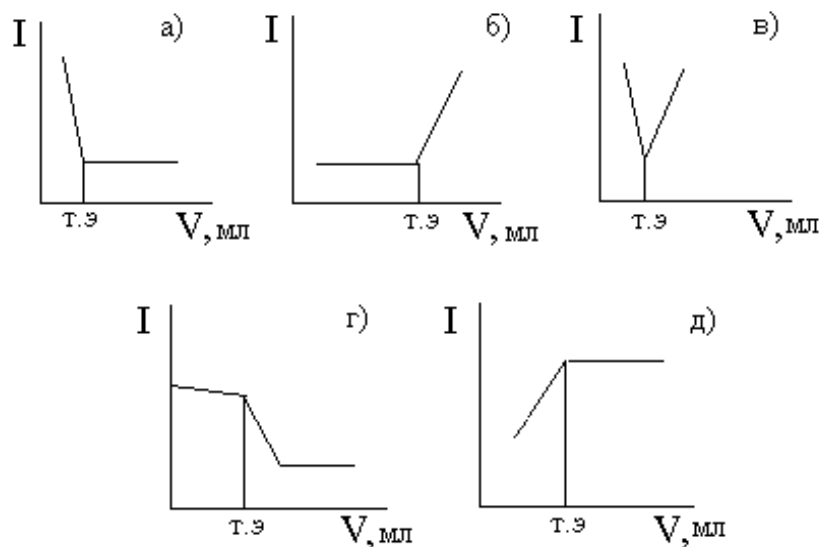


Рис. 15. Вид кривых амперометрического титрования

Снимать полную полярограмму после добавления каждой новой порции титранта не следует, так как для построения кривой титрования и определения точки эквивалентности достаточно измерить силу диффузионного тока.

Если сила диффузионного тока является функцией концентрации определяемого вещества, такой вид амперометрического титрования называется титрованием по току определяемого вещества (рис.15, а).

Если в электрохимическую реакцию на индикаторном электроде вступает не определяемое вещество, а титрант, то такой вид титрования называется титрованием по току титранта (рис.15, б).

Кривая амперометрического титрования может строиться то току определяемого вещества и титранта одновременно, а также по току индикаторного иона или продукта реакции (рис.15, в-д).

Виды кривых амперометрического титрования и соответствующие им химические и электрохимические реакции представлены на рис. 15 и в табл. 1.

Таблица 1

Реакции, определяющие вид кривой при амперометрическом титровании

Вид кривой	Химические реакции	Электрохимическая реакция	Участник химической реакции – восстанавливающийся (полярографически активный) ион
а	$\text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{PbSO}_4 \downarrow$	$\text{Pb}^{2+} + 2e = \text{Pb}$	Определяемое вещество - Pb^{2+}
б	$\text{Ba}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{BaCrO}_4 \downarrow$	$\text{CrO}_4^{2-} + 3e + 8\text{H}^+ = \text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	Титрант CrO_4^{2-}
в	$\text{Pb}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{PbCrO}_4 \downarrow$	$\text{Pb}^{2+} + 2e = \text{Pb}$ $\text{CrO}_4^{2-} + 3e + 8\text{H}^+ = \text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	Определяемое вещество – Pb^{2+} и титрант CrO_4^{2-}
г	$\text{Al}^{3+} + 6\text{F}^- \rightarrow \text{AlF}_6^{3-}$ $\text{Fe}^{3+} + 3\text{F}^- \rightarrow \text{FeF}_3$	$\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$	Индикаторный ион Fe^{3+}
д	$\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{AsO}_3^{3-} + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{I}_2 + 2e = 2\text{I}^-$	Продукт реакции – I_2

Принципиальная схема установки для амперометрического титрования незначительно отличается от схемы, приведенной на рис. 12. Различие заключается в том, что вместо капающего ртутного электрода используется вращающийся платиновый микроэлектрод, а в качестве электрода сравнения – каломельный электрод.

Метод амперометрического титрования обладает рядом достоинств. Метод универсален (можно определять полярографически неактивные вещества, органические соединения); чувствителен (позволяет титровать растворы с концентрацией $10^{-4} - 10^{-5}$ моль/л); характеризуется высокой точностью определения малых концентраций и быстротой выполнения анализа; прост в аппаратном оформлении.

2.4. Кулонометрия и кулонометрическое титрование

В основе кулонометрических методов анализа лежат законы электролиза. Массу вещества можно определить, используя закон Фарадея:

$$m = \frac{Q \cdot M}{96500} = \frac{I \cdot t \cdot M}{96500}, \quad (2.33)$$

где m – масса вещества, выделившегося при электролизе, г;
 Q – количество электричества, Кл;

M – молярная масса эквивалента вещества, г/моль;
96500 – число Фарадея, равное количеству электричества, которое требуется для выделения молярной массы эквивалента вещества;
 I – сила тока, А;
 t – время электролиза, с.

Различают два основных вида кулонометрических определений: прямую кулонометрию и кулонометрическое титрование.

В случае прямой кулонометрии измеряется количество электричества, израсходованное на электрохимическое превращение определяемого вещества. В методе кулонометрического титрования к определяемому веществу добавляют специальный реактив (так называемый вспомогательный реагент). Из него электрохимически получают вещество (промежуточный реагент), которое вступает в химическую реакцию с определяемым веществом. Промежуточный реагент служит титрантом. По количеству электричества, затраченного на электрохимическое превращение титранта, рассчитывается масса определяемого вещества.

Кулонометрический анализ можно проводить в двух режимах: потенциостатическом (кулонометрия при постоянном потенциале) и амперостатическом (кулонометрия при постоянной силе тока).

При проведении кулонометрического анализа должны выполняться следующие требования: 1) электрохимическое превращение вещества должно протекать со 100 % -м выходом по току или выход по току должен быть известным. Только при этом условии можно использовать законы Фарадея для вычисления количества определяемого вещества; 2) момент завершения процесса электрохимического превращения вещества должен точно фиксироваться; 3) количество электричества, затраченное на электродную реакцию, должно точно определяться подходящим способом.

2.4.1. Прямая потенциостатическая кулонометрия

В этом методе электрохимическое превращение вещества происходит на электроде, потенциал которого поддерживается постоянным и при таком значении, чтобы были исключены побочные электродные реакции. Принципиальная схема установки показана на рис. 16.

В приведенной схеме ток, подаваемый от источника (1), измеряется амперметром (4). Катодный потенциал определяют относительно электрода сравнения (5) при помощи обычной схемы с потенциометром (6). Напряжение, приложенное к электродам (8,10) электролизера (9), контролируют по вольтметру (3) и поддерживают с помощью передвижного контакта реостата (2). Работа значительно упрощается, если вместо потенциометра используется потенциостат.

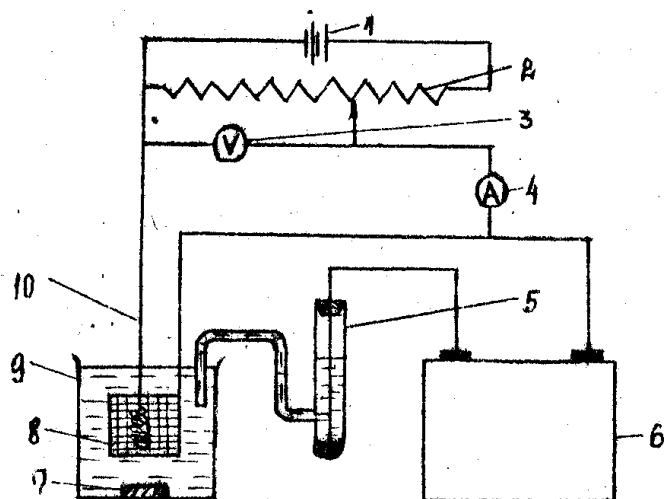


Рис. 16. Схема установки для кулонометрического анализа при постоянном потенциале:

1 – источник постоянного тока; 2 – реостат; 3 – вольтметр; 4 – амперметр; 5 – каломельный электрод сравнения; 6 – потенциометр; 7 – магнитная мешалка; 8 – платиновый катод; 9 – электролизер; 10 – платиновый анод

При определении, например, олова (IV) или железа (III) в ячейке происходит восстановление Sn(IV) до Sn(II) или Fe(III) до Fe(II). В процессе электролиза по мере уменьшения концентрации определяемого вещества сила тока уменьшается по экспоненциальной зависимости:

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-kt}, \quad (2.34)$$

где I_t – ток в момент времени;

I_0 – начальный ток;

k – константа, зависящая от коэффициента диффузии, площади электрода и других величин;

t – время электролиза.

Из уравнения (2.33) следует, что I_t стремится к нулю при бесконечной продолжительности электролиза ($t \rightarrow \infty$). В действительности даже при достаточно большом продолжении электролиза сила тока достигает некоторого минимального значения и далее остается постоянной. Этот ток, называемый остаточным током, вызван электролизом различных примесей. Поэтому электролиз следует считать законченным, когда сила тока перестает изменяться. Однако и в этом случае продолжительность электролиза будет значительной. Если ограничиться точностью определения примерно в 1%, то нет необходимости проводить электролиз до прекращения изменения силы тока в цепи. В этих условиях продолжительность электролиза редко превышает 30 мин.

Определение количества электричества, затраченного на электролиз, выполняют различными методами: 1) с помощью кулонометров; 2) применением интеграторов тока.

Кулонометры представляют собой электролизеры, в которых тем или иным способом определяется количество продукта катодной, анодной или же суммарной реакции при условии 100%-го выхода по току. Они включаются последовательно в цепь с ячейкой, в которой находится анализируемый раствор, поэтому количество электричества, прошедшее через кулонометр и через анализируемый раствор, будет одинаковым. В зависимости от способа измерения различают электрогравиметрические, газовые, титрационные и другие кулонометры. В электрогравиметрических кулонометрах определяется масса вещества. Например, в медных кулонометрах находят массу маталлической меди, выделившейся при электролизе сульфата меди, в серебряных – массу серебра, и т.д. В газовых кулонометрах определяется объем газа, выделившегося в результате электрохимического процесса.

Интеграторы тока представляют собой приборы, регистрирующие непосредственно количество электричества, прошедшее через замкнутую цепь. Интегрирование кривых ток – время осуществляется графическим, электромеханическим или электронным способом. В последнем случае используются электронные интеграторы тока. Определив количество электричества (Q), можно легко вычислить на основании закона Фарадея массу анализируемого вещества.

Кулонометрический анализ является абсолютным, поскольку не требует при своем выполнении каких-либо стандартных образцов или стандартных растворов. Благодаря ряду достоинств (универсальность, избирательность, высокая чувствительность, точность), он получил широкое распространение. Известны методики аналитического определения сурьмы, мышьяка, висмута, кадмия, меди и многих других элементов (общим числом более 40). Кулонометрическим методом определяются органические вещества (хинон, хлорбензолы, аспарагиновая кислота и т.д.).

2.4.2. Кулонометрическое титрование

Во всех обычных титриметрических методах необходимо готовить рабочие растворы с точно известной концентрацией. В методе кулонометрического титрования титрант генерируется электрохимически из вспомогательного реагента в ячейке. Момент эквивалентности устанавливают с помощью потенциометрических, амперометрических, фотометрических и других методов. По количеству электричества, израсходованного на генерацию титранта до точки эквивалентности,

вычисляют содержание определяемого вещества. Как правило, титрование проводят при постоянной силе тока. Тогда $Q = I \cdot t$.

В качестве примера рассмотрим определение ионов железа (II) в растворе, когда ионы Fe^{2+} титруются ионами Ce^{4+} , получаемыми электроокислением ионов Ce^{3+} .

Схема установки, на которой проводится кулонометрическое титрование, показана на рис. 17.

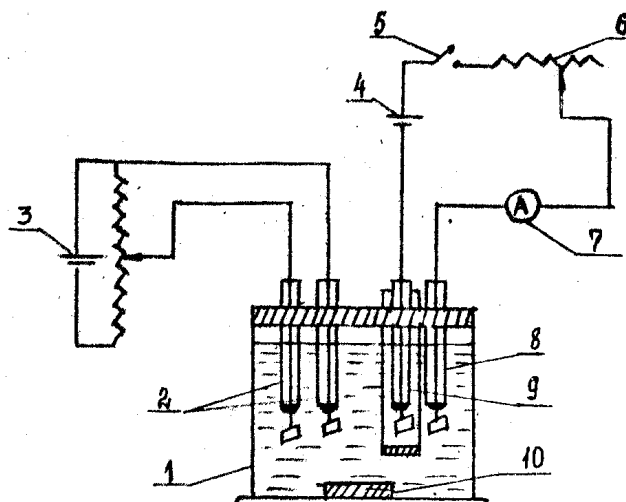
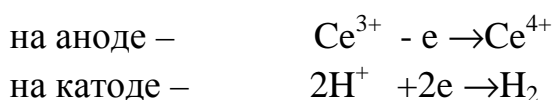


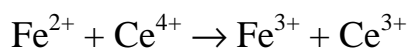
Рис. 17. Схема установки для кулонометрического титрования при постоянной силе тока: 1 – ячейка для титрования; 2 – индикаторные электроды; 3 – питание индикаторной цепи; 4 – источник тока генераторной цепи; 5 – ключ; 6 – реостат; 7 – амперметр; 8 – рабочий электрод; 9 – вспомогательный электрод; 10 – магнитная мешалка

Анализируемый раствор помещают в ячейку (1), в которую опущен рабочий электрод (9), защищенный стеклянной трубкой. Внизу в трубку впаивают стеклянный фильтр. Электроды присоединяют к источнику постоянного тока (4), поддерживающему при электролизе заданную силу тока. Электролиз начинают, замкнув цепь ключом (5). Одновременно с замыканием цепи включают секундомер. Сила тока контролируется при помощи амперметра (7). Раствор перемешивают магнитной мешалкой (10).

В анализируемый раствор предварительно добавляют раствор, содержащий Ce^{3+} в избытке по отношению к определяемым ионам Fe^{2+} . В процессе электролиза протекают реакции:



По мере появления ионов Ce^{4+} , которые являются титрантом, немедленно происходит окисление ионов Fe^{2+} :



Как только ионы железа (II) полностью окислятся, появляется избыток ионов Ce^{4+} . Появление в растворе этих ионов обнаруживается с помощью индикаторных электродов (2). На этом электролиз прекращают и останавливают секундомер. На основании измеренных величин I и t по закону Фарадея вычисляют содержание ионов железа в исследуемом растворе.

Достоинства метода кулонометрического титрования: высокая чувствительность и воспроизводимость; не требуется приготовления титрованных растворов; анализ можно повторять многократно, вводя в ту же ячейку новые порции исследуемого раствора; можно использовать растворы, легко разлагающиеся при хранении и обычно недоступные в других титриметрических методах (соединения Cu(I) , Cr(II) , Ti(III) , Br_2 и т.д.).

Методом кулонометрического титрования определяют многие ионы и соединения, в том числе те, которые являются неэлектроактивными. Например, электрогенерированным бромом возможно титрование различных органических соединений (оксинов, фенолов, аминов и т.д.).

2.5. Решение типовых задач

2.5.1. Кондуктометрический анализ

Пример 1. Сопротивление 0,2870 М раствора K_2SO_4 в ячейке с электродами площадью $2,54 \text{ см}^2$ и расстоянием между ними 0,65 см равно 5,61 Ом. Определить эквивалентную электрическую проводимость K_2SO_4 .

Решение. Определяем электрическую проводимость раствора:

$$W = \frac{1}{R} = \frac{1}{5,61} = 0,178 \text{ См.}$$

Удельная электрическая проводимость раствора:

$$\chi = \frac{l \cdot W}{S} = \frac{0,65 \cdot 0,178}{2,54} = 0,0458 \text{ См/см.}$$

Тогда эквивалентная электрическая проводимость:

$$\lambda = \frac{0,0458 \cdot 1000}{0,2870 \cdot 2} = 79,8 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{моль-экв.}$$

Пример 2. Удельная электрическая проводимость 0,0109 М раствора NH_3 равна $1,02 \cdot 10^{-4}$ См/м. Определить константу диссоциации аммиака.

Решение. Определяем эквивалентную электрическую проводимость раствора:

$$\lambda = \frac{1,02 \cdot 10^{-4} \cdot 1000}{0,0109} = 9,38 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{моль-экв.}$$

По табличным значениям подвижности ионов NH_4^+ и OH^- рассчитываем эквивалентную электрическую проводимость при бесконечном разбавлении:

$$\lambda_{\infty} = 76 + 205 = 281 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{моль-экв.}$$

Тогда степень диссоциации:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}} = \frac{9,38}{281} = 0,0334.$$

Отсюда константа диссоциации:

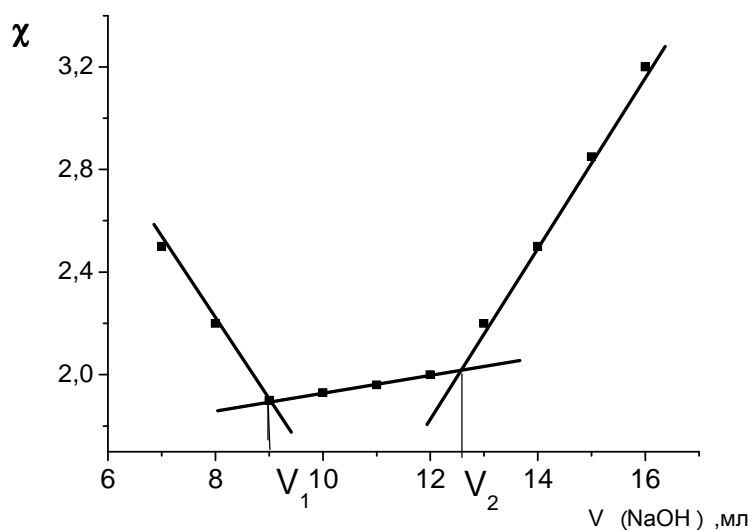
$$K_{\text{дисс}} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} = \frac{(0,0334)^2 \cdot 0,0109}{1 - 0,0334} = 1,26 \cdot 10^{-5}.$$

Пример 3. Анализируемую смесь HCl и CH₃COOH поместили в мерную колбу вместимостью 50,00 мл и довели до метки водой. При титровании 10,00 мл раствора 0,1 М NaOH (K = 1,104) получили следующие результаты:

V(NaOH), мл	7,00	8,00	9,00	10,00	11,00	12,00	13,00	14,00	15,00	16,00
$\chi \cdot 10^3$ См	2,50	2,20	1,90	1,93	1,96	2,00	2,20	2,50	2,85	3,20

Построить кривую титрования и определить массу HCl и CH₃COOH в исходном растворе.

Решение. Строим кривую титрования и определяем объемы щелочи, затраченной на титрование HCl ($V_1 = 9,00$ мл) и на титрование суммы двух кислот ($V_2 = 12,50$ мл).



Вычисляем массу HCl и CH₃COOH в исходном растворе:

$$m(\text{HCl}) = \frac{c(\text{HCl}) \cdot K \cdot V_1}{1000} \cdot M(\text{HCl}) \cdot \frac{V_{\text{к}}}{V_n} = \frac{0,1 \cdot 1,104 \cdot 9,00}{1000} \cdot 35,461 \cdot \frac{50,00}{10,00} = 0,1812 \text{ г.}$$

$$m(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{c(\text{HCl}) \cdot K \cdot (V_2 - V_1)}{1000} \cdot M(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot \frac{V_k}{V_n} =$$

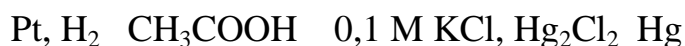
$$= \frac{0,1 \cdot 1,104 \cdot (12,50 - 9,00)}{1000} \cdot 60,052 \cdot \frac{50,00}{10,00} = 0,1160 \text{ г.}$$

2.5.2. Потенциометрический анализ

Пример 4. Рассчитать pH раствора по следующим данным:

Электрохимическая цепь (элемент)	ЭДС, В	t, °C
Водородный электрод CH ₃ COOH 0,1 М КCl, Hg ₂ Cl ₂ Hg	0,498	30

Измерение цепи с водородным электродом сводится к измерению ЭДС цепи :



$$\text{ЭДС} = E_{\text{сп}} - E_{\text{инд}}$$

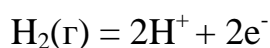
Воспользуемся табл. 2 и определим, что $E_{\text{сп}} = E_{\text{нкэ}}^0 = 0,3362 \text{ В}$ при 30 °C.

Таблица 2

Потенциалы некоторых электродов сравнения ([5], с.316, 318-319)

Электрод	t, °C	E ⁰
Ag AgCl, 0,1 М КCl	20	0,2900
Ag AgCl, 1 М КCl	20	0,2370
Hg Hg ₂ Cl ₂ , 0,1 М КCl	30	0,3362
Hg Hg ₂ Cl ₂ , 1 М КCl	25	0,2828
Hg Hg ₂ Cl ₂ , 1 М КCl	30	0,2816
Hg Hg ₂ Cl ₂ , нас. КCl	18	0,2483

При работе водородного электрода протекает реакция:



$$\text{Тогда } 0,498 = 0,3362 - E_{\text{инд}};$$

$$E_{\text{инд}} = E_{2H^+/H_2} = E^0_{2H^+/H_2} + \frac{RT}{2F} \ln[H^+]^2;$$

$$E^0_{2H^+/H_2} = 0 \text{ В при всех температурах, } 30 \text{ }^\circ\text{C} = 303 \text{ К.}$$

Тогда:

$$E_{\text{инд}} = 0 + \frac{2,3 \cdot 8,312 \cdot 303}{2 \cdot 96500} \lg[H^+]^2;$$

$$-0,1618 = 0,0600 \lg [H^+];$$

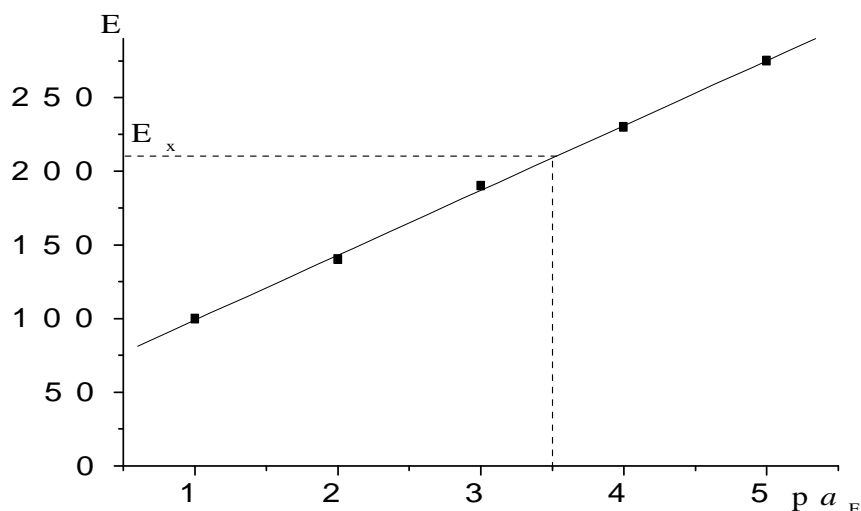
$$\lg [H^+] = -2,697; \text{ рН} = 2,697.$$

Пример 5. В стандартных растворах NaF были измерены электродные потенциалы фторидселективного электрода относительно хлоридсеребряного электрода и получены следующие данные:

a_F , моль/л.....	$1 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$
E, мВ.....	100	140	190	230	275

Исследуемый раствор, содержащий фторид-ион, объемом 10 мл разбавили водой до 50 мл и измерили потенциал фторидселективного электрода в полученном растворе: $E_x = 210$ мВ. Определить активность (моль/л) фторид-иона в исследуемом растворе.

Решение. Строим градуировочный график в координатах E – $\text{p}a_F$, где $\text{p}a_F = \lg a_F$.



По графику (см. рис.) находим $\text{p}a_F = 3,5$ и $a_F = 3,16 \cdot 10^{-4}$ моль/л, соответствующую $E_x = 210$ мВ, и рассчитываем активность исследуемого раствора:

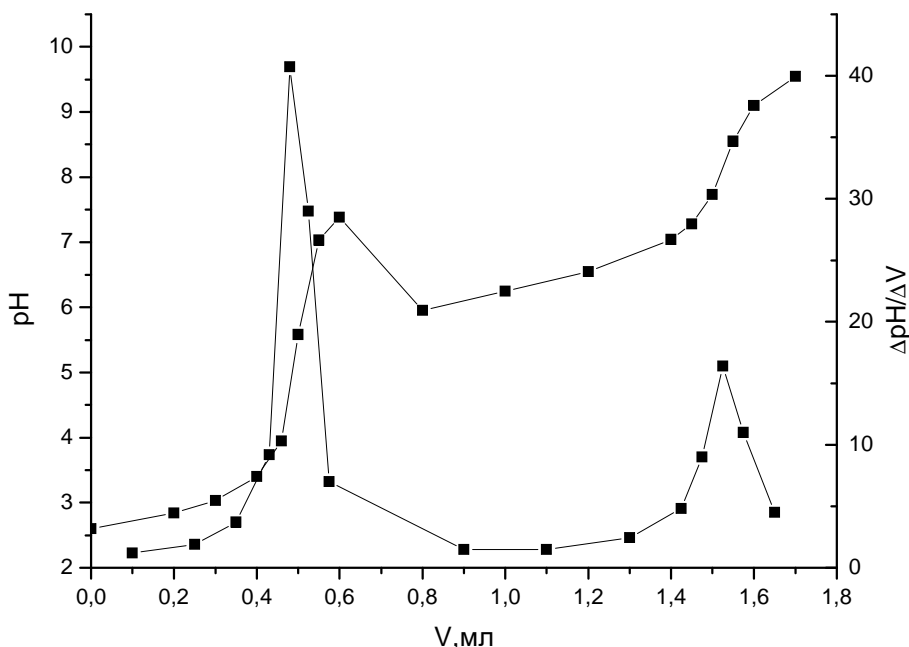
$$a_F = \frac{a_F \cdot V_k}{V_n} = \frac{3,16 \cdot 10^{-4} \cdot 50,0}{10,00} = 1,58 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Пример 6. Смесь хлороводородной и борной кислот оттитровали потенциометрически 0,1000 М раствором NaOH последовательно: сначала оттитровали HCl (израсходовав объем титранта V_1), затем прибавили к раствору глицерин и оттитровали H_3BO_3 по первой ступени (получив суммарный объем титранта V_2).

Построить кривые титрования в координатах pH – V и $\Delta pH/\Delta V$ – V, определить объемы V_1 и V_2 и рассчитать концентрации (г/л) хлороводородной и борной кислот, если для анализа было взято 20,00 мл смеси кислот и при титровании получены следующие данные:

V(NaOH),мл....	0,00	0,20	0,30	0,40	0,46	0,50	0,55	0,60	прибавили
pH.....	2,60	2,84	3,02	3,40	3,95	5,58	7,03	7,38	глицерин
V(NaOH),мл....	0,80	1,00	1,20	1,40	1,45	1,50	1,55	1,60	1,70
pH.....	5,95	6,25	6,55	7,04	7,28	7,73	8,55	9,10	9,55

Решение. Строим кривые потенциометрического титрования в координатах pH – V и $\Delta pH/\Delta V$ – V и находим положение точек эквивалентности (см. рис.): $V_1 = 0,5$ мл и $V_2 = 1,52$ мл.



Вычисляем концентрации HCl и H_3BO_3 , г/л:

$$c(HCl) = \frac{c(NaOH)V_1(NaOH)}{1000} M(HCl) \frac{1000}{V_{ал}};$$

$$c(\text{HCl}) = \frac{0,1000 \cdot 0,5}{1000} \cdot 36,453 \cdot \frac{1000}{20,00} = 0,0912;$$

$$c(\text{H}_3\text{BO}_3) = \frac{c(\text{NaOH})(V_2 - V_1)\text{NaOH}}{1000} M(\text{H}_3\text{BO}_3) \frac{1000}{V_{an}};$$

$$c(\text{H}_3\text{BO}_3) = \frac{0,1000 \cdot (1,55 - 0,5)}{1000} \cdot 61,83 \cdot \frac{1000}{20,00} = 0,3246.$$

2.5.3. Вольтамперометрия. Амперометрическое титрование

Пример 7. Определить характеристику капилляра при $E = -0,6$ В относительно данной ртути, если 100 капель ртути весят 990 мг, а время образования 10 капель – 45 секунд.

Решение. Характеристика капилляра k есть $m^{2/3} \cdot \tau^{1/6}$. Находим массу ртути, вытекающей из капилляра за 1 с:

$$m = \frac{990 \cdot 10}{100 \cdot 45} = 2,2 \quad \text{мг/с.}$$

Период капания:

$$\tau = \frac{45}{10} = 4,5 \quad \text{с;}$$

$$k = 2,2^{2/3} \cdot 4,5^{1/6} = 1,692 \cdot 1,285 = 2,174.$$

Пример 8. Вычислить концентрацию кадмия в растворе, если при анализе 15,0 мл раствора, содержащего Cd^{2+} , методом добавок высота полярографической волны составила 20,5 мм, а после добавления 2,0 мл стандартного 0,05300 М раствора CdCl_2 ($f_{\text{э.кв.}} = 1/2$) высота волны увеличилась до 24,3 мм.

Решение. Воспользуемся формулой для метода добавок (см. учебник [1] с.219)

$$c_x = \frac{c_{cm} \cdot V_{cm} \cdot h_x}{h_{x+cm} (V_x + V_{cm}) - h_x \cdot V_x} = \frac{0,05300 \cdot 2 \cdot 20,5}{24,3 \cdot (15 + 2) - 20,5 \cdot 15} = 0,2058 \quad \text{МОЛЬ-ЭКВ/Л.}$$

Пример 9. При снятии вольтамперной кривой раствора, содержащего неизвестный ион и 0,1 М раствор NaOH, были получены следующие данные:

-E, В	0,645	0,695	0,720	0,745	0,770	0,795	0,820	0,870	0,920
I, мкА	0,3	0,3	0,46	1,14	2,35	2,89	3,00	3,00	3,00

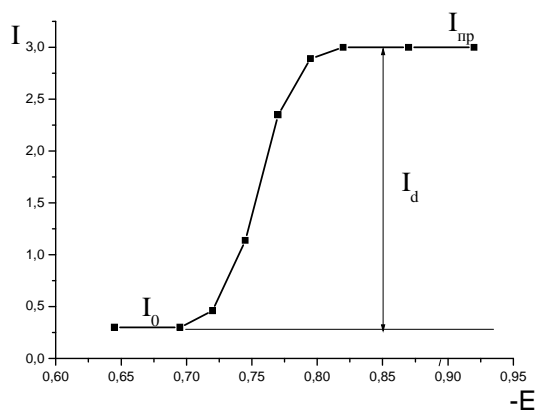
Построить графическую зависимость, соответствующую уравнению полярографической волны, и определить число электронов, участвующих в электродном процессе, и потенциал полуволны. Что это был за ион?

Решение. Из приведенной таблицы данных и построенной полярограммы в координатах I, мкА – (-E, В) видно, что $I_{пр} = 3$ мкА, $I_0 = 0,3$ мкА, тогда $I_d = 3 - 0,3 = 2,7$ мкА.

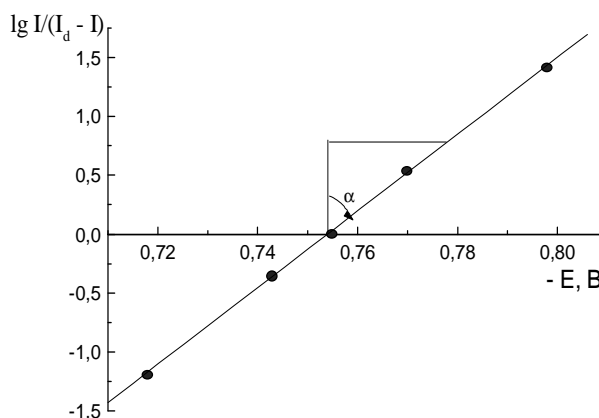
Рассчитываем данные для построения графика:

- E	0,720	0,745	0,770	0,795
I	0,46	1,14	2,35	2,89
$I - I_0 = I^*$	0,16	0,84	2,05	2,59
$I^* / (I_d - I^*)$	0,063	0,452	3,15	23,5
$\lg I^* / (I_d - I^*)$	- 1,20	- 0,35	0,50	1,37

Строим график в координатах $\lg (I^* / (I_d - I^*)) - (-E, В)$.



Полярограмма



Зависимость $\lg (I^* / (I_d - I^*))$ от потенциала

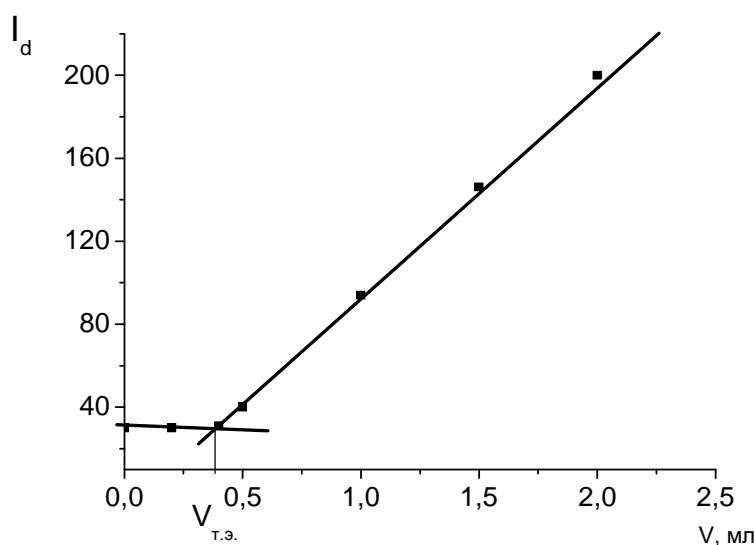
Из графика находим $\text{ctg} \alpha = \frac{0,059}{n} = 0,02875$. Отсюда $n = 2$.

Значение $E_{1/2}$ находим как точку пересечения прямой с осью абсцисс: $E_{1/2} = -0,755$ В. С помощью таблицы (см. [6] с.342) определяем, что в растворе находился ион Pb^{2+} .

Пример 10. Определить концентрацию (мг/л) цинка в исследуемом растворе, если при амперометрическом титровании 10,00 мл этого раствора раствором $K_4Fe(CN)_6$ с $T(K_4Fe(CN)_6/Zn) = 0,00244$ получили следующие результаты:

$V(K_4Fe(CN)_6)$,мл	0,00	0,20	0,40	0,50	1,00	1,50	2,00
I_d , мкА	30,0	30,0	31,0	40,0	94,0	146	200

Решение. Строим кривую амперометрического титрования в координатах $I_d - V(K_4Fe(CN)_6)$ и находим, что в точке эквивалентности объем титранта равен: $V(K_4Fe(CN)_6)_{т.э.} = 0,4$ мл.



Определяем концентрацию (мг/л) цинка в растворе:

$$c(Zn) = \frac{T(K_4Fe(CN)_6 / Zn) \cdot V(K_4Fe(CN)_6)_{т.э.} \cdot 1000 \cdot 1000}{V(Zn)}$$

$$= \frac{0,00244 \cdot 0,4}{10,00} \cdot 1000 \cdot 1000 = 97,6.$$

2.5.4. Электролиз. Кулонометрический анализ

Пример 11. При кулонометрическом титровании 20,0 мл раствора дихромата калия электрохимически генерируемым железом (II) на восстановление ионов $Cr_2O_7^{2-}$ понадобилось 25 мин при силе тока 200 мА. Определить нормальную концентрацию раствора $K_2Cr_2O_7$.

Решение. Через раствор прошло количество электричества $Q = I \cdot t = 25 \cdot 60 \cdot 0,200 = 300$ Кл. При прохождении 96500 Кл восстанавливается 1 моль-экв $K_2Cr_2O_7$. При прохождении 300 Кл восстанавливается $300 / 96500 = 0,0032$ моль-экв. $K_2Cr_2O_7$.

В 20 мл находится 0,0032 моль-экв дихромата калия. Следовательно, нормальная концентрация раствора $K_2Cr_2O_7$ равна:

$$c(1/6 K_2Cr_2O_7) = \frac{0,0032}{20} \cdot 1000 = 0,160 \text{ моль-экв/л.}$$

Пример 12. Вычислить электрохимический эквивалент цинка в электролите сульфата цинка.

Решение. Электрохимический эквивалент равен:

$$\frac{A(Zn)}{nF} = \frac{65,38}{2 \cdot 96500} = 0,0003388 \text{ мг.}$$

Пример 13. Сколько граммов кадмия выделится на электроде при токе 0,1 А и продолжительности электролиза 1 час, если выход по току составляет 93%?

Решение. По закону Фарадея при 100 %-м выходе по току:

$$m(Cd) = \frac{M \cdot I \cdot t}{n \cdot F} = \frac{112,4 \cdot 0,1 \cdot (60 \cdot 60)}{2 \cdot 96500} \text{ г.}$$

С учетом неполного выхода по току:

$$m(Cd) = \frac{112,4 \cdot 0,1 \cdot (60 \cdot 60)}{2 \cdot 96500} \cdot \frac{93}{100} = 0,195 \text{ г.}$$

Список литературы

1. Васильев В.П. Аналитическая химия: В 2 кн.; Кн.2: Физико-химические методы анализа/ В.П. Васильев.- М.: Дрофа, 2003.
2. Васильев В.П. Аналитическая химия. Лабораторный практикум/ В.П. Васильев, Р.П. Морозова, Л.А. Кочергина.- М.: Дрофа, 2004.
3. Морозова Р.П. Лабораторный практикум по физико-химическим методам анализа (фотометрические и турбидиметрические методы)/ Р.П. Морозова, Н.Г. Дмитриева, А.В. Волков; под ред. М.И. Базанова; Иван. гос. хим.- технол. ун-т. - Иваново, 2004.
4. Физико-химические методы анализа (электрохимические и хроматографические методы анализа): метод. указания/ М.И. Базанов [и др.]; Иван. гос. хим.- технол. ун-т. - Иваново, 2005. 116 с.
5. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии/ Ю.Ю. Лурье. - М.: Химия, 1979.
6. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии/ Ю.Ю. Лурье. - М.: ИД «Альянс», 2007.
7. Васильев В.П. Аналитическая химия. Сборник вопросов, упражнений и задач/ В.П. Васильев, Л.А. Кочергина, Т.Д. Орлова. - М.: Дрофа, 2003.
8. Сборник задач по аналитической химии (физико-химические методы анализа)/ Базанов. М.И. [и др.]; под ред. М.И. Базанова, В.П. Васильева); Иван. гос. хим.- технол. ун-т. - Иваново. 2000. - 208 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

1.1.	Абсорбционная спектроскопия	3
1.1.1.	Теоретические основы абсорбционной спектроскопии	3
1.1.2.	Закон светопоглощения	4
1.1.3.	Спектр поглощения	5
1.1.4.	Выбор оптимальных условий количественного анализа для спектрофотометрии	8
1.1.5.	Основные узлы приборов абсорбционной спектроскопии	8
1.1.6.	Приемы и методы, используемые в фотометрических измерениях	10
1.1.7.	Фотометрическое определение смеси двух окрашенных веществ	14
1.2.	Нефелометрия и турбидиметрия	16
1.3.	Решение типовых задач	19
1.3.1.	Абсорбционная спектроскопия	19
1.3.2.	Нефелометрия и турбидиметрия	26
2.	Электрохимические методы анализа	29
2.1.	Кондуктометрия	29
2.1.1.	Прямая кондуктометрия	31
2.1.2.	Кондуктометрическое титрование	32
2.1.3.	Высокочастотное титрование	33
2.2.	Потенциометрия	35
2.2.1.	Классификация электродов	36
2.2.2.	Прямая потенциометрия	41
2.2.3.	Потенциометрическое титрование	42
2.3.	Вольтамперометрия и амперометрическое титрование	43
2.3.1.	Вольтамперометрия (полярография)	43
2.3.2.	Амперометрическое титрование	49
2.4.	Кулонометрия и кулонометрическое титрование	50

2.4.1.	Прямая потенциостатическая кулонометрия	51
2.4.2.	Кулонометрическое титрование	53
2.5.	Решение типовых задач	56
2.5.1.	Кондуктометрический анализ	56
2.5.2.	Потенциометрический анализ	58
2.5.3.	Вольтамперометрия. Амперометрическое титрование	61
2.5.4.	Электролиз. Кулонометрический анализ	63
	Список литературы	65

Составители:

Чернявская Наталья Вячеславовна,
Лыткин Александр Иванович,
Душина Светлана Владимировна

**Руководство по проведению семинарских занятий по
физико-химическим методам анализа**

Методические указания

Редактор В.Л. Родичева

Подписано в печать 2.0.6.2012. Формат 60×84 1/16. Бумага писчая.
Усл. печ. л. 3,83. Уч.- изд. л. 4,39. .
Тираж 100 экз. Заказ

ГОУ ВПО Ивановский государственный
химико-технологический университет

Отпечатано на полиграфическом оборудовании кафедры экономики и
финансов ГОУ ВПО ИГХТУ
153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7