

**НИУ «Ташкентский институт инженеров ирригации и
механизации сельского хозяйства»
дисциплина «Инструментальные методы анализа»**

ТЕМА.

**Потенциометрические методы анализа. Сравнение
и индикаторные электроды в потенциометрии.**

ЛИТЕРАТУРА

1. Лебедева М.И. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа: учеб. Пособие. Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2005. 216с.
2. Saloxiddinov A.T., Nishonov B.E., Razikova I.R., Yo'ldosheva CH.A. "Ekologiya" fanidan laboratoriya ishlarini o'tkazish bo'yicha uslubiy qo'llanma. TIQXMMI, Toshkent, 2016. 33b.
3. Инструментальные методы анализа: лаборатор. практикум: [учеб.-метод. пособие] / [В. И. Кочеров, И. С. Алямовская, Н. Е. Дариенко, С. Ю. Сараева Т. С. Свалова, А. И. Матерн]; под общ. ред. С. Ю. Сараевой; М-во образования и науки Рос. Федерации, Урал, федер. ун-т. - Екатеринбург : Изд-во Урал, ун-та, 2015. - 96 с. ISBN 978-5-7996-1385.
4. Химические и инструментальные методы анализа : учеб. пособие / С. Ю. Сараева, А. В. Иванова, А. Н. Козицина, А. И. Матерн ; под общ. ред. В. И. Кочерова ; М-во образования и науки Рос. Федерации, Урал. федер. унт. Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2021. — 216 с.

1.2. ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ

Метод возник в 1893 г., когда немецкий химик Р. Беренд впервые провёл потенциометрическое титрование.

Потенциометрический метод анализа основан на зависимости равновесного электродного потенциала (E) от активности (a) или концентрации (C) вещества в растворе.

Для измерений необходимо составить *гальванический элемент* из подходящего *индикаторного электрода* и *электрода сравнения*, а

Способы проведения анализа в потенциометрии

По способу выполнения анализа различают *прямую потенциометрию* и *потенциометрическое титрование*.

1. *Прямая потенциометрия*. Измеряют ЭДС гальванического элемента и по зависимости $E = f(a)$ находят активность иона графическим или расчётным способом. При этом используют:

- метод градуировочного графика;
- метод добавок;
- метод концентрационного элемента.

2. *Потенциометрическое титрование*. Измеряют ЭДС в процессе титрования, затем строят кривую титрования. По ней определяют объём титранта в точке эквивалентности (т. э.) и рассчитывают результат анализа по закону эквивалентов.

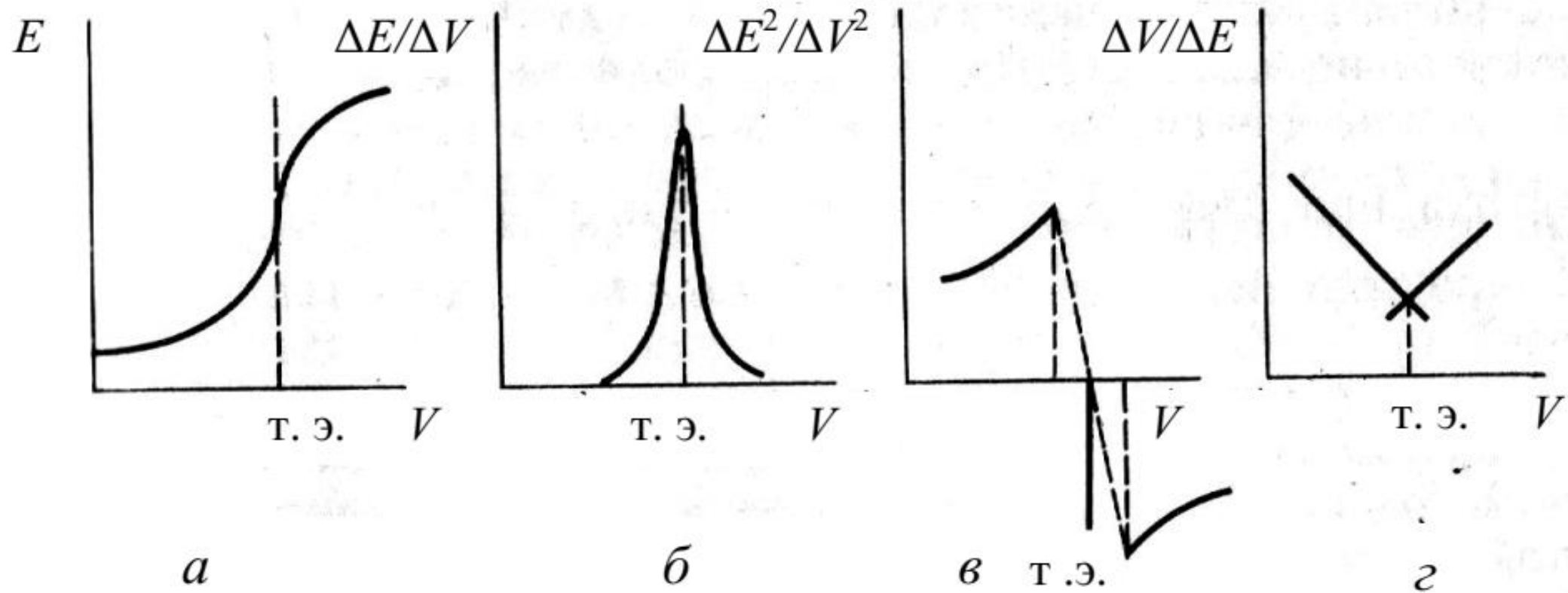


Рис. 17. Графические способы определения т. э.

Электроды в потенциометрии. Назначение

Электроды в потенциометрии. Назначение

Электроды, которые используются в потенциометрии, различаются по *назначению* и по *принципу действия*.

В зависимости от назначения электроды бывают *индикаторными* или *электродами сравнения*.

Индикаторный электрод – это электрод, потенциал которого зависит от активности или концентрации определяемых ионов.

Электрод сравнения – это электрод, относительно которого измеряют потенциал индикаторного электрода (т. е. он нужен для измерения ЭДС гальванического элемента).

Требования к индикаторным электродам.

1. Электрод должен *обратимо* реагировать на изменение активности или концентрации определяемых ионов.
2. Потенциал его должен устанавливаться *быстро*. Это особенно важно при проведении потенциометрического титрования.
3. Электрод *не должен влиять на состав* раствора. *Например*, часто используемый платиновый электрод может катализировать протекание некоторых реакций.
4. Электрод должен быть *химически устойчив* по отношению к веществам, находящимся в растворе. *Например*, цинковый электрод в кислых растворах может растворяться.
5. Электрод должен быть *неполяризуемым*, т. е. его потенциал не должен меняться при протекании тока.
6. Электрод должен иметь простую конструкцию.

Требования к электродам сравнения.

1. Потенциал электрода должен оставаться *постоянным* и не зависеть от состава анализируемого раствора.
2. Электрод должен иметь *низкое сопротивление*.

Остальные требования к электроду сравнения – такие же, как в п. 3–6 требований к индикаторному электроду.

Электроды в потенциометрии. Принцип действия

В зависимости от принципа действия различают *электронообменные (металлические)* и *мембранные (ионоселективные)* электроды.

Сравнительная характеристика электродов двух типов представлена в табл 1.

Металлические электроды, которые используются в потенциометрии, классифицируются следующим образом:

1. *Активные электроды:*

- I рода (*например*, серебряный Ag/Ag^+ , медный Cu/Cu^{2+} и др.). Потенциал таких электродов зависит от активности иона металла Me^{n+} ;
- II рода (*например*, хлоридсеребряный Ag , AgCl/KCl и др.). Потенциал таких электродов зависит от активности аниона An^{n-} (*например*, Cl^- для хлоридсеребряного электрода).

2. *Инертные электроды* (*например*, платиновый, золотой, палладиевый, водородный, хингидронный и др.). Такие электроды выполняют роль переносчиков электронов. Потенциал их зависит от отношения активностей окисленной и восстановленной форм сопряжённой окислительно-восстановительной пары.

Сравнительная характеристика электродов

Электронообменные электроды (металлические)	Ионообменные электроды (мембранные)
На межфазной границе протекают реакции с участием электронов.	На межфазной границе протекают реакции ионного обмена.
Обладают электронной проводимостью.	Обладают ионной проводимостью.

Окончание табл. 1

Электронообменные электроды (металлические)	Ионообменные электроды (мембранные)
Зависимость между равновесным потенциалом и активностью ионов выражается уравнением Нернста:	Зависимость между равновесным потенциалом и активностью ионов выражается уравнением Нернста:
$E = E^{\circ} + \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{a_{\text{ок.ф.}}}{a_{\text{вос.ф.}}},$	$E = \text{const} + \frac{2,3RT}{zF} \lg a,$
где n – число электронов, участвующих в полуреакции; $a_{\text{ок.ф.}}$ и $a_{\text{вос.ф.}}$ – активности окисленной и восстановленной форм сопряжённой окислительно-восстановительной пары.	где z – заряд иона с учётом знака; a – активность иона в растворе

Мембранные электроды классифицируются в зависимости от материала мембраны:

- стеклянные;
- с твёрдой мембраной;
- с жидкой мембраной;
- ферментные и т. д. (*см. следующий раздел*).

Ионоселективные электроды

Ионоселективные электроды (ИСЭ) – это датчики, позволяющие избирательно определять активность одних ионов в присутствии других.

ИСЭ состоят из следующих элементов (рис. 18):

- полупроницаемой мембраны 1 (одни ионы из раствора проходят в неё, другие – нет);
- внутреннего раствора 3 с постоянной концентрацией определяемого иона;
- внутреннего электрода сравнения 4;
- а также корпуса 2 и экранированного провода.

Типы мембран ИСЭ.

1. *Стеклянные мембраны* (известны с 1906 г.) изготавливаются из специальных сортов стёкол, способных к обмену ионов.
2. *Твёрдые гомогенные мембраны* (известны с 60-х гг. XX в.) изготавливаются из монокристаллов солей (LaF_3) или спрессованных порошков солей (CuS , Ag_2S). Перенос заряда происходит за счёт дефектов кристаллической решётки, т. е. вакансии занимаются свободными соседними ионами.
3. *Твёрдые гетерогенные мембраны* изготавливаются из твёрдого вещества, обеспечивающего ионный обмен (ионообменная смола, малорастворимое соединение, хелатный комплекс), и непроводящей матрицы (каучук, полиэтилен, полистирол):

Твёрдый ионит + Непроводящая матрица

4. *Жидкие мембраны* (известны с 1967 г.) изготавливаются из жидкого вещества, обеспечивающего ионный обмен, полимерного связующего (поливинилхлорид – ПВХ) и пластификатора (эфир фталевой, себационовой и других кислот):

Жидкий ионит + Полимерное связующее + Пластификатор

Стеклянный электрод

Одним из ионоселективных электродов, очень широко используемым в аналитической практике, является *стеклянный электрод*.

Стеклянный электрод – это ИСЭ, чувствительный к ионам H^+ .

Он состоит из следующих элементов (рис. 23):

- стеклянной рН-чувствительной мембраны (1);
- внутреннего раствора с постоянной концентрацией ионов H^+ (чаще всего – 0,1 М HCl или буферный раствор) (2);
- внутреннего хлоридсеребряного электрода сравнения (3).

Мембрана изготовлена из специального сорта стекла. При погружении электрода в раствор сначала ионы щелочных металлов Me^+ ($Me^+ = Na^+, Li^+$) из стекла обмениваются на ионы H^+ из раствора:

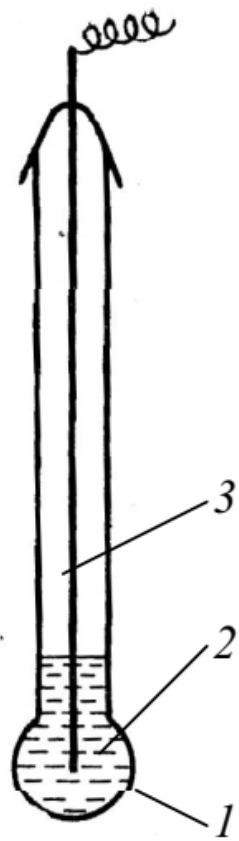


Рис. 23. Стеклянный электрод