

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ И КУЛОНОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Учебно-методическое пособие для вузов

Издательско-полиграфический центр
Воронежского государственного университета
2009

СОДЕРЖАНИЕ

Потенциометрия. Основные положения.....	4
Приборы и техника измерений	10
Прямая потенциометрия (ионометрия).....	13
Примеры потенциометрических определений	15
Работа № 1. Изучение концентрационной зависимости нитрат-селективного электрода.....	16
Работа № 2. Определение коэффициента селективности нитрат-селективного электрода	17
Работа № 3. Определение содержания нитрат-ионов в анализируемом объекте	18
Работа № 4. Определение нитрат-ионов методом добавок	19
Потенциометрическое титрование	20
Примеры потенциометрических определений	21
Работа № 1. Потенциометрическое титрование смеси сильного и слабого протолитов. Определение хлороводородной и борной кислот при их совместном присутствии	21
Работа № 2. Определение железа (II) в водном растворе	24
Кулонометрический анализ. Основные количественные соотношения	25
Приборы и техника измерений	26
Работа № 1. Кулонометрическое титрование. Определение тиосульфат-ионов.....	28
Работа № 2. Кулонометрическое определение меди.....	30
Литература	32

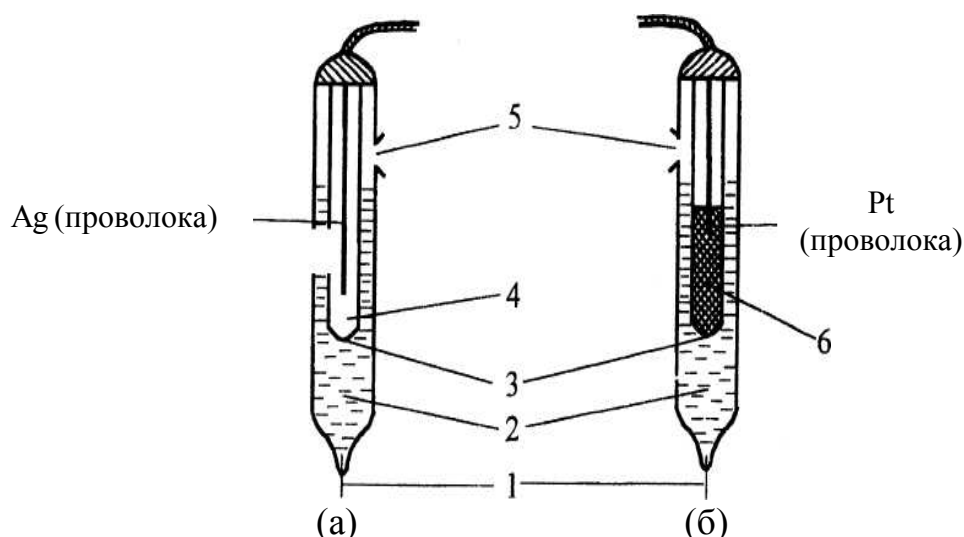


Рис. 1. Хлоридсеребряный (а) и каломельный (б) электроды сравнения с двойным солевым мостиком: 1 – асбестовое волокно, обеспечивающее контакт с анализируемым раствором; 2 – внешний раствор KCl (насыщ.); 3 – крошечное отверстие для контакта; 4 – внутренний раствор KCl (насыщ.), Hg_2Cl_2 (тв); 5 – отверстие для ввода раствора KCl; 6 – паста из смеси Hg_2Cb , Hg и KCl (насыщ.)

2. Электроды, на межфазных границах которых протекают ионообменные процессы, – ионоселективные электроды (ИСЭ). По определению ИЮПАК, «ионоселективные электроды – это сенсоры (чувствительные элементы, датчики), потенциалы которых линейно зависят от I_{ga} определяемого иона в растворе».

Важнейшей составной частью большинства этих электродов является полупроницаемая мембрана – тонкая пленка, отделяющая внутреннюю часть электрода (внутренний раствор) от анализируемого и обладающая способностью пропускать преимущественно ионы только одного вида.

Различают *первичные ионоселективные электроды*, *электроды с подвижными носителями* и *сенситизированные (активированные)*. В первую группу входят электроды с кристаллическими и некристаллическими мембранами и электроды с жесткой матрицей (стеклянные). Кристаллические гомогенные мембраны изготовляют из индивидуального кристаллического соединения (LaF_3 , Ag_2S) или гомогенной смеси кристаллических веществ ($Ag_2S + AgCl$). При изготовлении кристаллических мембран электронно-активное вещество смешивают с инертной матрицей (силиконовая смола) или наносят на графит. Наиболее совершенным электродом с твердой кристаллической мембраной является фторид-селективный электрод (рис. 2).

Мембраны электродов второй группы могут содержать положительно заряженный подвижный носитель (катион R_4N^+), отрицательно заряженный подвижный носитель (кальциевая соль типа $(RO)_2PO_2^-$) и незаряженные носители или «нейтральные переносчики» (синтетические макроциклы).

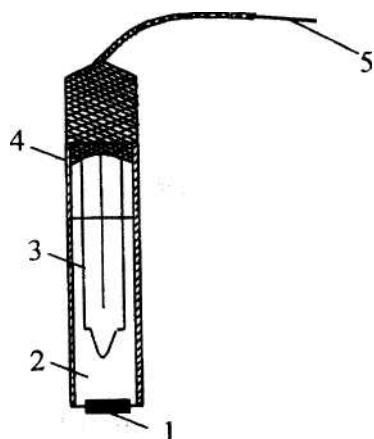


Рис. 2. Схема фторид-селективного электрода: 1 – пластинка из LaF_3 ; 2 – внутренний раствор $\text{NaF} + \text{NaCl}$; 3 – внутренний электрод сравнения; 4 – изоляция; 5 – токоотвод

В третью группу входят газочувствительные и ферментные электроды. Газочувствительные электроды – это датчики, объединяющие индикаторный электрод и электрод сравнения, и имеющие газопроницаемую мембрану или воздушный зазор для отделения анализируемого раствора от тонкой пленки промежуточного раствора электролита. В ферментных электродах ионоселективный электрод покрыт пленкой, содержащей фермент, способный вызвать реакцию органического или неорганического вещества (субстрата) с образованием веществ (ионов, молекул), на которые реагирует электрод.

Поведение ионоселективного электрода описывает мембранный потенциал (E_M). Для мембраны, идеально селективной по отношению к определяемому иону А, равновесный мембранный потенциал определяется следующим образом:

$$E_M = \frac{RT}{z_A F} \ln \frac{a'_A}{a''_A}, \quad (7)$$

где a'_A – активность иона А в анализируемом растворе; a''_A – активность иона А во внутреннем растворе электрода, z_A – заряд иона А. Так как a''_A во внутреннем растворе постоянна, уравнение для потенциала мембранного электрода имеет вид:

$$E_M = \text{const} + S \cdot \lg a'_A,$$

где S – угловой коэффициент градуировочного графика (крутизна электродной функции $\Delta E / \Delta \lg a'_A$). На практике необходимо учитывать вклад посторонних ионов (В) в измеряемый потенциал. Потенциал системы, состоящей из внешнего электрода сравнения и ионоселективного электрода, погруженных в исследуемый раствор, описывается модифицированным уравнением Нернста (уравнением Никольского – Эйзенмана):

$$E = \text{const} + S \cdot \lg(a'_A + k_{A,B}^{\text{nom}} \cdot a'^{z_A/z_B}_B + \dots), \quad (8)$$

где const – константа, зависящая от значений стандартных потенциалов внутреннего и внешнего электродов сравнения и от природы мембраны

ИСЭ; $a_{A,B}$ и $z_{A,B}$ – активности и заряды основного (потенциалопределяющего) и постороннего ионов соответственно; $k_{A,B}^{nom}$ – потенциометрический коэффициент селективности ИСЭ по отношению к потенциалопределяющему иону (А) в присутствии постороннего иона (В).

Основными характеристиками ионоселективного электрода являются электродная функция, селективность и время отклика. Электрод имеет нернстовскую электродную функцию в интервале активности (концентрации), где зависимость потенциала от pa_A линейна и имеет угловой коэффициент $59,16/z_A$ мВ/рА (25 °С). Протяженность этого интервала зависит от природы мембраны. При очень низких концентрациях (для электролитов с концентрацией порядка 10^{-6} М) электрод теряет электродную функцию (рис. 3); точка перегиба на графике характеризуют практическую величину предела обнаружения.

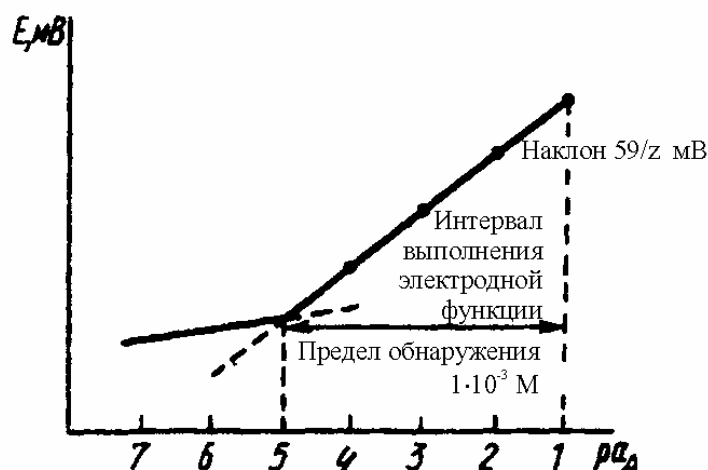


Рис. 3. Интервал выполнения электродной функции и предел обнаружения ионоселективного электрода

Селективность электрода определяется величиной потенциометрического коэффициента селективности $k_{A,B}^{nom}$. Если $k_{A,B}^{nom} < 1$, электрод селективен относительно ионов А. Чем меньше числовая величина $k_{A,B}^{nom}$, тем выше селективность. Существуют разные способы оценки величины $k_{A,B}^{nom}$. Чаще других используют метод смешанных растворов, основанный на измерении потенциала электрода в растворах с постоянной концентрацией мешающего иона В и переменной концентрацией определяемого иона А. Точка пересечения линейных участков зависимости E от pa_A (рис. 4) дает величину a_A , по которой рассчитывают $k_{A,B}^{nom} = a_A / a_B^{z_A/z_B}$.

Время отклика (время установления стационарного потенциала) определяют по зависимости потенциала электрода от времени с момента погру-