

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ, МЕХАНИКИ И ОПТИКИ

ИНСТИТУТ ХОЛОДА И БИОТЕХНОЛОГИЙ



А.П. Нечипоренко

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ
(ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ)
МЕТОДЫ АНАЛИЗА**

**Электрохимические методы
Потенциометрия и кондуктометрия**

Учебно-методическое пособие



Санкт-Петербург
2013

УДК 543

Нечипоренко А.П. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. Электрохимические методы. Потенциометрия и кондуктометрия: Учеб.-метод. пособие / Под ред. В.В. Кириллова. – СПб.: НИУ ИТМО; ИХиБТ, 2013. – 34 с.

Изложены теоретические основы, примеры решения типовых задач, контрольные вопросы, литература для самостоятельной работы студентов под руководством преподавателя по курсу «Физико-химические методы анализа», разделы «Потенциометрия» и «Кондуктометрия».

Предназначено для бакалавров 1-го курса, обучающихся по направлениям 240700, 260100, 260200, 241000.

Рецензент: кандидат техн. наук, доц. Ю.Г. Базарнова

**Рекомендовано к печати редакционно-издательским советом
Института холода и биотехнологий**



В 2009 году Университет стал победителем многоэтапного конкурса, в результате которого определены 12 ведущих университетов России, которым присвоена категория «Национальный исследовательский университет». Министерством образования и науки Российской Федерации была утверждена программа его развития на 2009–2018 годы. В 2011 году Университет получил наименование «Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики».

© Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет
информационных технологий, механики и оптики, 2013

© Нечипоренко А.П., 2013

ВВЕДЕНИЕ

Физико-химические методы анализа (ФХМА) – это обширная группа методов, в которых количественный анализ проводят с применением измерительных приборов, поэтому их часто называют *инструментальными* методами. Необходимость в развитии данных методов возникла в 60-е годы прошлого столетия в связи с потребностями различных отраслей промышленного производства, например такого, как микроэлектроника, определять очень малые количества веществ, что недоступно для традиционных химических методов анализа – гравиметрии и титриметрии. Несмотря на высокую точность, классическим методам анализа не хватало чувствительности для определения примесей и следового количества некоторых веществ на фоне большого содержания основного вещества. Чувствительность ФХМА составляет $10^{-5} - 10^{-6} \%$, а в некоторых случаях достигает $10^{-12} \%$.

Другим важным достоинством ФХМА является *экспрессность* – быстрота выполнения анализа и получения результатов, что часто дает большой экономический эффект, помимо сокращения времени и трудозатрат. Кроме того, многие приборы позволяют автоматизировать сам процесс анализа или некоторые его стадии, проводить контроль на протяжении всего технологического цикла.

Основным недостатком методов ФХМА является необходимость в эталонах, стандартных образцах, стандартных растворах и градуировочных графиках. Однако следует отметить, что традиционные химические методы на фоне современного аналитического приборостроения не утратили своей значимости благодаря высокой точности, надежности и доступности. Они незаменимы там, где требуется высокая точность анализа и нет ограничений по времени. Кроме того, эталоны для ФХМА изготавливаются с помощью традиционных химических методов анализа. В арбитражном суде также предпочтительной является высокая точность химических методов.

Физико-химические методы анализа широко применяются в современных аналитических лабораториях различных отраслей пищевой промышленности для получения информации о качестве сырья и пищевых продуктов на всех стадиях их производства, хранения и транспортировки при определении:

основных компонентов – белков, липидов, углеводов;
ферментов, аминокислот, гормонов, пестицидов;

нитратов и нитритов, кислотности в соках, пиве, винах и др.; таких металлов, как Zn, Al, Pb, Cd, и других в упаковочной таре, сырье и продуктах.

Классификация физико-химических методов анализа

Общее число физико-химических методов довольно велико, оно составляет несколько десятков. Наибольшее практическое значение среди них имеют следующие методы:

1) *электрохимические* – основаны на измерении электрической проводимости, потенциалов, силы тока и других электрохимических или электрофизических параметров анализируемой системы;

2) *спектральные* – основаны на измерении различных эффектов взаимодействия вещества с электромагнитным излучением и какого-либо спектрального параметра (длины волны, частоты колебаний, энергии). Эта группа методов является наиболее обширной и важной по практическому значению;

3) *хроматографические (разделения и анализа)* – основаны на процессах адсорбции (абсорбции) и десорбции определяемого вещества. Широко используются и незаменимы при разделении близких по свойствам компонентов сложных смесей (аминокислот, моносахаридов, жирных кислот и др.). Аналитическим параметром в данном случае является положение хроматографического пика на хроматограмме.

Параметр, который измеряют инструментально и по которому в дальнейшем проводят анализ, называется *аналитическим сигналом*; это *качественная характеристика метода*. *Количественной характеристикой* является *интенсивность аналитического сигнала*.

Основные приемы, используемые в методах физико-химического анализа

Во всех физико-химических методах анализа применяются два основных методических приема – прямые измерения и титрование (косвенные измерения).

Прямые методы – в них используется зависимость величины аналитического сигнала от природы анализируемого вещества и его концентрации. Связь интенсивности аналитического сигнала I с концентрацией вещества имеет различный характер. Чаще всего эта зависимость выражается простым линейным соотношением

$$I = kC, \quad (1)$$

где k – константа; C – концентрация.

Наибольшее распространение в аналитической практике получили три метода прямого количественного определения при использовании ФХМА.

1. *Метод градуировочного графика.* В этом методе измеряют интенсивность I аналитического сигнала для нескольких стандартных растворов с разной концентрацией определяемого вещества и строят градуировочный график в координатах $I = f(C)$. Затем в тех же условиях измеряют интенсивность аналитического сигнала анализируемой пробы (задача) и по градуировочному графику находят концентрацию анализируемого вещества.

2. *Метод добавок.* В данном случае сначала измеряют интенсивность I_x аналитического сигнала анализируемой пробы (задача), затем в пробу вводят известный объем стандартного раствора концентрации $C_{ст}$ и снова измеряют интенсивность сигнала $I_{x+ст}$. Исходя из формулы (1),

$$I_x = kC_x,$$

а

$$I_{x+ст} = k(C_x + C_{ст}),$$

тогда

$$C_x = \frac{C_{ст}I_x}{I_{x+ст} - I_x}.$$

3. *Метод молярного свойства.* В данном методе также измеряют интенсивность аналитических сигналов у нескольких стандартных растворов. Молярное свойство k рассчитывают как среднюю величину всех измерений по формуле

$$k = \frac{I}{C},$$

т. е. в результате получают интенсивность сигнала, пропорциональную 1 моль вещества. Затем в тех же условиях измеряют интенсивность I_x сигнала анализируемой пробы и по соотношению

$$C_x = \frac{I_x}{k}$$

рассчитывают концентрацию анализируемого компонента.

Косвенные методы. В этой группе методов измеряют изменение аналитического сигнала в процессе титрования и строят кривую титрования в координатах $I = f(V)$, где V – объем прилитого титранта. Концентрацию вещества находят по объему титранта в точке эквивалентности, а не по интенсивности сигнала. По этой причине методы титриметрии получили название косвенных методов. Виды кривых титрования многообразны, поскольку интенсивность аналитического сигнала может быть связана не только с концентрацией определяемого компонента, но и с концентрацией как титранта, так и продукта реакции.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Важнейшее место среди физико-химических методов анализа занимает группа электрохимических методов. Их отличает доступность, специфичность – возможность определять концентрацию отдельных ионов в присутствии многих других. Электрохимические методы анализа включают в себя методы исследования и анализа, основанные на явлениях, которые протекают на электродах, находящихся в контакте с анализируемым раствором, а также в межэлектродном пространстве электрохимической ячейки.

Электрохимические методы можно классифицировать следующим образом:

– методы без протекания электродной реакции (кондуктометрия при низких и высоких частотах);

– методы, основанные на протекании электродных реакций в отсутствии тока (потенциометрия) или под током (кулонометрия, полярография).

Во всех случаях аналитическим сигналом является измеряемый электрический (сила тока, напряжение) или электрохимический (электропроводимость раствора, поляризация электродов) параметр.

Электрохимические методы анализа позволяют определять концентрации веществ в широком интервале (от 1 до $1 \cdot 10^{-9}$ моль/л), могут быть легко автоматизированы и использованы для контроля качества пищевых продуктов.

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

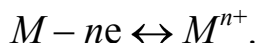
Как и любой другой физико-химический метод, потенциометрия бывает прямой и косвенной. В обоих случаях анализ проводят в потенциометрической ячейке, состоящей из двух электродов – электрода сравнения и индикаторного электрода, помещенных в исследуемый раствор. Во внешней электрической цепи электроды подключены к измерительному прибору – потенциометру, измеряющему разность потенциалов электродов ячейки или потенциал индикаторного электрода относительно потенциала электрода сравнения, который в данных условиях является величиной постоянной ($\varphi_{\text{ср}} = \text{const}$), тогда как потенциал индикаторного электрода таковой величиной не является ($\varphi_{\text{инд}} \neq \text{const}$). Эта разность носит название электродвижущей силы (ЭДС) потенциометрической ячейки:

$$\text{ЭДС} = \Delta\varphi = \varphi_{\text{ср}} - \varphi_{\text{инд}}.$$

Таким образом, пара электродов, погруженная в потенциометрическую ячейку с каким-либо раствором, представляет собой гальванический элемент, а разница потенциалов между ними – ЭДС гальванического элемента. Один электрод (сам по себе) представляет собой полуэлемент, обладающий в зависимости от условий собственным потенциалом.

Так, при погружении пластинки какого-либо металла в воду на ее поверхности возникают процессы, приводящие к образованию двойного электрического слоя. Ионы металла из кристаллической решетки под действием полярных молекул воды отрываются и переходят

дят в воду, заряжая его положительно (φ_+). Электроны остаются на поверхности металла, заряжая ее отрицательно (φ_-). Между металлом и раствором устанавливается динамическое равновесие:



На границе раздела фаз раствор–поверхность металла образуется двойной электрический слой. Разность потенциалов $\Delta\varphi = \varphi_+ - \varphi_-$, возникшая на границе металл–раствор (при условии установившегося равновесия), называется равновесным электродным потенциалом и рассчитывается по уравнению Нернста:

$$\varphi_p = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{Me^{n+}}, \quad (2)$$

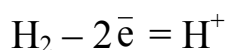
где φ^0 – стандартный электродный потенциал, В; $R = 8,314$ Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная; T – температура, К; n – число электронов, принимающих участие в электродной реакции; $F = 96500$ Кл/моль – постоянная Фарадея; $a_{Me^{n+}}$ – активность ионов металла в растворе.

В настоящее время отсутствуют теоретические и экспериментальные методы, при помощи которых можно вычислить или измерить абсолютные значения электродного потенциала, которые используются при электрохимических расчетах. В связи с этим электродные потенциалы измеряют относительно определенного стандарта.

Стандартный водородный электрод. В качестве такого стандарта принят нормальный водородный электрод (НВЭ), представляющий собой платинированную пластину, погруженную в 1 М раствор кислоты, через который пропущен газообразный водород при соблюдении условий стандартности:

$$a_{H^+} = 1 \text{ н}; P_{H_2} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па} = 1 \text{ атм}; t = 25 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Потенциал водородного электрода определяется равновесием электродной реакции



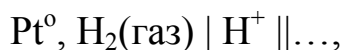
и рассчитывается по уравнению Нернста:

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + 0,059 \lg \left(\frac{a_{\text{H}^+}}{P_{\text{H}_2}} \right). \quad (3)$$

При выполнении стандартных условий второе слагаемое обращается в нуль и тогда

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0.$$

Стандартный потенциал НВЭ, согласно международному соглашению, принят равным нулю и за точку отсчета потенциалов всех электродов, имеющих табличные значения. Схематически водородный электрод может быть представлен следующим образом:



где одна вертикальная черта отделяет твердую и газообразную фазы от жидкой, а две вертикальные черты – от второго электрода.

При условии, если $P_{\text{H}_2} = 1$ атм, $a_{\text{H}^+} \neq 1$ моль/л, т. е. водородный электрод не является стандартным, уравнение (3) упрощается:

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0,059 \lg a_{\text{H}^+} = -0,059 \text{pH}.$$

Данное уравнение лежит в основе определения кислотности (pH) анализируемого раствора с использованием водородного электрода.

Электроды сравнения в потенциометрии

Электроды сравнения служат эталонами, по отношению к которым измеряют потенциалы индикаторных электродов. Электроды сравнения должны обладать устойчивым во времени потенциалом, не изменяющимся при прохождении небольшого тока. Обычно в качестве электродов сравнения используют хлорсеребряный и каломельный электроды. Они представляют собой металлические электроды, находящиеся в контакте с раствором, насыщенным малорастворимой солью металла и содержащей избыток другой соли с одноименным анионом. Следует напомнить, что стандартные потенциалы всех электродов сравнения измерены относительно нормального водородного электрода, стандартный потенциал которого условно принимается за нуль.

Хлорсеребряный электрод (ХСЭ) представляет собой серебряную проволоку или пластинку, покрытую слоем AgCl и помещенную в раствор KCl:



Потенциал такого электрода определяется электродной реакцией, где рабочим веществом является AgCl:

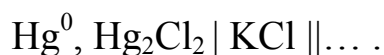


и рассчитывается по уравнению

$$\varphi_{\text{AgCl/Ag}} = \varphi_{\text{AgCl/Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{AgCl}}}{a_{\text{Ag}} a_{\text{Cl}^-}} = \varphi_{\text{AgCl/Ag}}^0 - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-}.$$

Активность конденсированных фаз AgCl и Ag равна единице.

Каломельный электрод (КЭ) состоит из металлической ртути, находящейся в контакте с пастообразной каломелью Hg₂Cl₂. Внутренним раствором в каломельном электроде является раствор KCl:



Рабочим веществом в данном случае является каломель, электродная реакция протекает следующим образом:



Поскольку активность твердых фаз в уравнении Нернста не учитывается, равновесный потенциал каломельного электрода также определяется только концентрацией хлорид-ионов в анализируемом растворе:

$$\varphi_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} = \varphi_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}^0 - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-}.$$

Следует отметить, что стандартные потенциалы хлорсеребряного и каломельного электродов сравнения зависят от концентрации KCl во внутреннем растворе электрода и являются справочными величинами.

Индикаторные электроды в потенциометрии

Независимо от вида потенциометрии (прямая или косвенная) индикаторные электроды должны быть устойчивы к веществам, находящимся в растворе, и реагировать только на изменение концентрации определяемых ионов, т. е. потенциал индикаторного электрода должен быть обратимым относительно определяемого иона и изменяться с изменением его активности в соответствии с уравнением Нернста. В потенциометрии в качестве индикаторных электродов применяют металлические и мембранные электроды.

Металлические электроды бывают 1-го и 2-го рода.

Металлический электрод 1-го рода представляет собой металлическую пластинку или проволоку, погруженную в раствор соли этого металла, а это значит, что равновесный потенциал электрода обратим относительно катиона металла и определяется его концентрацией (активностью):

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{\text{Me}^{n+}} .$$

Потенциал индикаторного электрода должен устанавливаться быстро и давать воспроизводимые результаты. Данным требованиям удовлетворяют электроды из серебра, ртути, кадмия и некоторых других металлов. Для большинства же металлов это не характерно (хром, кобальт, медь, висмут, свинец и др.), поэтому в качестве индикаторных электродов они не используются. Однако у многих электродов воспроизводимость результатов значительно улучшается, если использовать не просто металл, а его амальгаму, т. е. раствор металла в ртути. Так получают амальгамные электроды.

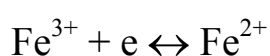
Амальгамные электроды. Их потенциал зависит не только от активности ионов металла в растворе, но и от активности металла в амальгаме ($a_{\text{Me}(\text{Hg})}$):

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{Me}^{n+}}}{a_{\text{Me}(\text{Hg})}} .$$

Редокс-электроды занимают особое место среди металлических индикаторных электродов и служат для измерения окислительно-восстановительного потенциала системы. Для их изготовления ис-

пользуют благородные металлы: платину, золото, иридий, осмий или графит. Сами металлы индифферентны по отношению к компонентам анализируемой системы. Они выполняют лишь функцию переносчика электронов от восстановителя к окислителю, сама же реакция протекает в растворе.

Окислительно-восстановительный потенциал таких электродов зависит от отношения концентрации (активности) окисленной восстановленной форм редокс-пары. Например, при определении редокс-потенциала системы ($\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{2+}$) используют Pt-электрод – переносчик электронов, а величину потенциала такого электрода при установившемся равновесии



определяют по следующему уравнению Нернста:

$$\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0,059 \lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}.$$

Металлические электроды 2-го рода состоят из металла, покрытого слоем малорастворимого соединения этого металла и погруженного в раствор, содержащий анионы, одноименные с анионами труднорастворимой соли металла. К ним относятся электроды сравнения – хлорсеребряный, каломельный и некоторые другие. Электроды второго рода обычно применяют как электроды сравнения, хотя их можно использовать для определения анионов труднорастворимого соединения.

Мембранные (ионоселективные) электроды – электрохимические полуэлементы с относительно высокой специфичностью к определяемому иону. В работе ионоселективных электродов (ИСЭ) используется не электрохимическая реакция с переносом электронов, а разность потенциалов, возникающая на внутренней и внешней поверхностях мембраны, т. е. на двух поверхностях раздела твердой и жидкой фаз. Первая поверхность раздела – внутренняя поверхность мембраны и внутренний раствор электрода, вторая – внешняя поверхность мембраны и внешний (анализируемый) раствор. В ИСЭ мембрана разделяет исследуемый раствор и вспомогательный внутренний раствор, химическая природа последнего и определяет селективность данного электрода по отношению к тому или иному иону.

Ионоселективные электроды бывают с твердыми кристаллическими и некристаллическими и с жидкими мембранами. Наиболее широко применяется группа стеклянных электродов – ионоселективных электродов с твердой некристаллической мембраной. Их используют для определения концентрации ионов водорода (рН), натрия, калия, лития, кальция и др.

Потенциал стеклянного электрода с водородной функцией связан с рН выражением

$$\varphi = K - 0,059 \text{ рН},$$

где $K = 0,340 \text{ В}$ – его постоянная.

Большую группу ИСЭ представляют миниатюрные *сенсibilизированные электроды*, которые отличаются от рассмотренных выше тем, что представляют собой, как правило, не полуэлемент, а полный гальванический элемент, т. е. в конструкции которого уже предусмотрен электрод сравнения. Так работают *газовые* электроды, получившие наибольшее практическое распространение и ставшие прототипами современных *ферментных* электродов и электродов нового поколения – *бактериальных*.

Прямая потенциометрия (ионометрия)

Прямая потенциометрия основана на измерении потенциала индикаторного электрода, погруженного в исследуемый раствор, относительно электрода сравнения и расчете концентрации (активности) ионов согласно уравнению Нернста (2):

$$\lg a_{\text{Me}^{n+}} = \frac{(\varphi_{\text{инд}} - \varphi_{\text{инд}}^0)n}{0,059}.$$

Расчет концентрации по активности иона не всегда удастся сделать, так как неизвестна ионная сила раствора. Поэтому в анализируемый раствор вводят фоновый раствор электролита, который обеспечивает постоянство ионной силы и коэффициента активности.

Для определения концентрации частиц, например ионов серебра в растворе AgNO_3 , составляют гальваническую цепь, состоящую из серебряного электрода и каломельного электрода сравнения



и определяют ЭДС гальванического элемента

$$\text{ЭДС} = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - \varphi_{\text{КЭ}(\text{нас})}.$$

В аналитической практике ионометрии часто приходится проводить определение исследуемых ионов в присутствии посторонних. Поэтому для таких случаев важно знать коэффициент селективности K , определяющий чувствительность электрода к определяемому иону M_1 в присутствии постороннего $M_2 - K_{M_1/M_2}$, и учитывать его при расчете потенциала электрода по уравнению Никольского:

$$\varphi(M_1^{n+}) = \varphi^0(M_1^{n+}) + \frac{0,059}{n_1} \lg[aM_1^{n+} + K_{M_1/M_2} a^{n_2/n_1} (M_2^{n+})],$$

где n_1 и n_2 – заряды определяемого и постороннего ионов.

Наибольшее распространение среди прямых потенциометрических методов получил метод определения рН. Прямые потенциометрические методы стали называть *ионометрическими* методами анализа, или *ионометрией*. Эта группа методов интенсивно развивается в связи с успехами в конструировании и улучшении качества ионоселективных электродов, позволяющих проводить анализ быстро и точно. Например, ионометрический метод рекомендован как международный стандарт для анализа нитратов в овощах и фруктах.

Потенциометрическое титрование

Сущность метода заключается в том, что в потенциометрическую ячейку вводят, помимо индикаторного электрода и электрода сравнения, образующих гальванический элемент, бюретку с титрантом. За ходом титрования следят по изменению ЭДС или равновесного потенциала индикаторного электрода. Реакции потенциометрического титрования должны протекать количественно, в точном соответствии со стехиометрией, с высокой скоростью и быть необратимыми. Результаты определения методом потенциометрического титрования более точны, чем при использовании прямой потенциометрии, так как в этом случае вблизи точки эквивалентности небольшому изменению

концентрации определяемого вещества соответствует большое изменение потенциала индикаторного электрода.

В этих методах в ходе титрования измеряют интенсивность аналитического сигнала и строят кривую титрования. Для определения точки эквивалентности используют три метода построения кривой титрования: обычную кривую, дифференциальную кривую и кривую Грана. Метод Грана обычно используют при титровании очень разбавленных растворов.

В потенциометрическом титровании используют все типы реакций: нейтрализации, окисления–восстановления, осаждения, комплексообразования. Выбор индикаторного электрода определяется типом реакции.

Измерение ЭДС при прямой и косвенной потенциометрии проводят с помощью потенциометра – прибора, в котором смонтирована вся электрическая схема установки с выводом контактов для подключения гальванического элемента.

Контрольные вопросы по потенциометрии

1. В чем сущность потенциометрических методов анализа?
2. Какой процесс вызывает возникновение электродного потенциала?
3. Какая зависимость выражается уравнением Нернста? Пояснить смысл входящих в него величин.
4. Что такое стандартный электродный потенциал? Как его определяют экспериментально?
5. Принцип устройства стандартного водородного электрода, электродная реакция.
6. Как устроен гальванический элемент? Какие реакции протекают при его работе?
7. Как возникает ЭДС гальванического элемента?
8. Как классифицируются электроды, используемые в потенциометрии?
9. Электроды сравнения – хлорсеребряный и каломельный. Их устройства, функции, принципы действия, электродные реакции.
10. Классификация индикаторных электродов. Их функции и отличия от электродов сравнения.

11. Привести примеры металлических индикаторных электродов 1-го и 2-го рода. Объяснить механизм их действия.

12. Каковы основные типы ионоселективных электродов? Как они устроены и на чем основан принцип их действия?

13. Как устроен стеклянный электрод? На чем основана функция ионной селективности группы стеклянных электродов?

14. В чем сущность прямой потенциометрии (ионометрии)? Достоинства и недостатки метода.

15. В чем суть метода потенциометрического титрования? В каких координатах строят кривые потенциометрического титрования? Чем обусловлен выбор координат?

16. Привести примеры потенциометрического титрования с использованием следующих реакций: а) нейтрализации; б) окисления–восстановления; в) осаждения; г) комплексообразования.

17. Применение методов прямой потенциометрии и потенциометрического титрования в пищевой промышленности.

Примеры решения типовых задач

Пример 1. Вычислить потенциал цинкового электрода относительно 0,1 н. каломельного электрода, если 0,025 моль $ZnSO_4$ растворено в 500 мл раствора.

Решение. Схематическая запись гальванического элемента:



Для расчета потенциала электрода необходимо рассчитать молярную концентрацию цинка в анализируемом растворе:

$$C(Zn^{+2}) = 2 \cdot 0,025 = 0,05 \text{ моль/л.}$$

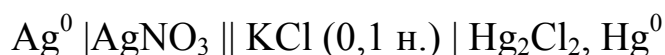
Потенциал цинкового электрода относительно стандартного водородного электрода

$$\begin{aligned} \varphi^{СВЭ} Zn^{2+}/Zn &= \varphi_{Zn^{2+}/Zn}^0 + \frac{0,059}{2} \lg C(Zn^{2+}) = \\ &= -0,76 + 0,0295 \lg 0,05 = -0,76 + 0,0295 (-0,381) = \\ &= -0,76 - 0,11 = -0,87 \text{ В.} \end{aligned}$$

Потенциал цинкового электрода относительно 0,1 н. каломельного электрода, стандартный потенциал которого равен 0,337 В,

$$\begin{aligned}\varphi_{\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}}^{(\text{КЭ})} &= \varphi_{\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}}^{(\text{СВЭ})} - \varphi_{\text{КЭ}}^0 = \\ &= -0,87 - 0,337 = -1,107 \text{ В.}\end{aligned}$$

Пример 2. Электродвижущая сила гальванической цепи



равна 0,38 В. Определить концентрацию AgNO_3 в растворе (моль/л).

Решение. Каломельный электрод (0,1 н.) в данном гальваническом элементе является электродом сравнения со стандартным потенциалом, равным 0,337 В. Стандартный потенциал серебряного электрода равен +0,79 В. Поскольку

$$\text{ЭДС}_{(\text{ГЭ})} = \varphi_{\text{инд}} - \varphi_{\text{сп}}^0,$$

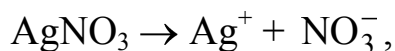
$$\varphi_{\text{инд}} = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,059 \lg C(\text{Ag}^+) = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}},$$

а

$$\lg C(\text{Ag}^+) = \varphi \frac{\varphi_{\text{инд}} - \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0}{0,059} = \frac{0,72 - 0,79}{0,059} = -1,2,$$

$$C(\text{Ag}^+) = 10^{-1,2} = 10^{-2} \cdot 10^{0,8} = 6,3 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л};$$

так как



то

$$C(\text{AgNO}_3) = C(\text{Ag}^+) = 6,3 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

Пример 3. Потенциал системы, состоящей из водородного и стандартного водородного электрода, являющегося катодом, равен 0,295 В. Электроды погружены в 0,001 М раствор пропионовой кислоты ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$) и 0,0015 М раствора пропионата натрия ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COONa}$). Рассчитать константу диссоциации пропионовой кислоты.

Решение:

$$\text{ЭДС}_{(\text{ГЭ})} = \varphi_{\text{кат}} - \varphi_{\text{анод}} = 0 - \varphi_{\text{анод}},$$

т. е.

$$\varphi_{\text{анод}} = \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = \text{ЭДС}_{(\text{ГЭ})} = -0,295 \text{ В.}$$

Так как $\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0$,

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = + 0,059 \lg C(\text{H}^+),$$

отсюда

$$\lg C(\text{H}^+) = \frac{-0,295}{0,059} = -5 \text{ и } C(\text{H}^+) = 10^{-5} \text{ М.}$$

Константу диссоциации пропионовой кислоты вычисляем по уравнению

$$K_{\text{д}} = \frac{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}]} = \frac{1,5 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-5}}{10^{-3}} = 1,5 \cdot 10^{-5}.$$

Пример 4. Определить, при какой активности ионов натрия ошибка в измерении потенциала ионоселективного электрода в растворе с активностью ионов магния, равной 0,001 моль/л, составит не более 1 %. Коэффициент селективности $K_{\text{Mg}^{+2}/\text{Na}^+} = 0,01$.

Решение. Активность ионов магния в растворе составляет 0,001 моль/л. Логарифмический член уравнения электродного потенциала ИСЭ, согласно уравнению Никольского, в отсутствии ионов натрия

$$\lg a_{\text{Mg}^{+2}} = \lg 0,001 = -3.$$

Принимаем величину (-3) за 100 %, тогда величина (-0,03) составит 1 %.

Поскольку измерения проводятся с ИСЭ в присутствии ионов натрия, для дальнейших расчетов также используем логарифмический член уравнения Никольского:

$$\lg(a_{\text{Mg}^{+2}} + K_{\text{Mg}^{+2}/\text{Na}^+} a_{\text{Na}^+}^{1/2}) = -2,97;$$

$$(a_{\text{Mg}^{+2}} + K_{\text{Mg}^{+2}/\text{Na}^+} a_{\text{Na}^+}^{1/2}) = 1,072 \cdot 10^{-3};$$

$$a_{\text{Na}^+}^{1/2} = \frac{1,072 \cdot 10^{-3} - 10^{-3}}{K_{\text{Mg}^{+2}/\text{Na}^+}} = \frac{1,072}{0,01} = 7,2 \cdot 10^{-3};$$

$$a_{\text{Na}^+} = \frac{0,0172}{2} = 0,085 \text{ моль/л.}$$

Пример 5. Навеску сплава массой 2,1574 г растворили и довели объем до 100 мл. Определить процентное содержание серебра в сплаве, если при потенциометрическом титровании 25 мл этого раствора 0,125 н. раствором NaCl получили следующие результаты:

$V(\text{NaCl}), \text{ мл}$	16,0	18,0	19,0	19,5	19,9	20,0	20,1	20,5	21,0
$E, \text{ мВ}$	689	670	652	634	594	518	441	401	383

Решение. На основании табличных данных строим кривую титрования и находим точку эквивалентности – $V^{\text{э}}(\text{NaCl}) = 20 \text{ мл}$ (рис. 1).

Концентрацию ионов серебра определяем, исходя из данных титрования аликвотной части – 25 мл, по уравнению

$$C(\text{Ag}^+) = \frac{C(\text{NaCl})V(\text{NaCl})}{V(\text{Ag}^+)} = \frac{0,125 \cdot 20}{25} = 0,1 \text{ н.}$$

Количество моль (n) Ag^+ , содержащееся в 100 мл исходного раствора, вычисляем по уравнению

$$n(\text{Ag}^+) = C(\text{Ag}^+)V(\text{Ag}^+) = 0,1 \cdot 0,1 = 0,01 \text{ моль,}$$

тогда массовая доля серебра в навеске сплава

$$\omega(\text{Ag}) = \frac{n(\text{Ag}^+)M(\text{Ag}^+)100}{m_{\text{нав}}} = \frac{0,01 \cdot 108 \cdot 100}{2,1574} = 50,06 \%.$$

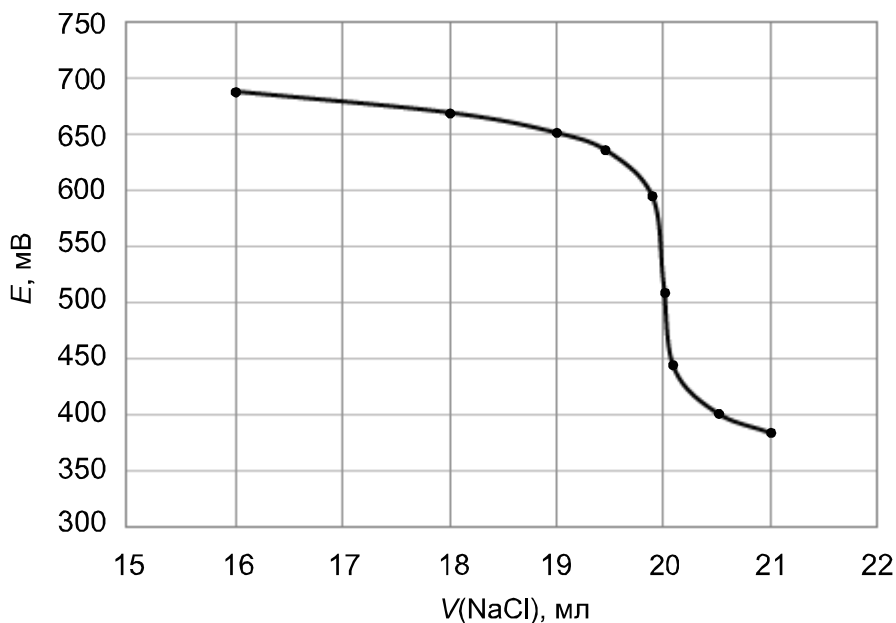


Рис 1. Кривая потенциметрического титрования Ag^+ стандартным раствором NaCl

КОНДУКТОМЕТРИЯ

Кондуктометрия объединяет группу методов анализа, основанных на измерении электролитической проводимости исследуемых электролитов. Электролитической проводимостью называется способность вещества проводить электрический ток под действием внешнего электрического поля. Перенос электричества в растворах электролитов осуществляется ионами.

Кондуктометрия подразделяется на прямую и косвенную. *Прямая кондуктометрия* – это метод определения содержания растворенного вещества путем непосредственного измерения электрической проводимости раствора электролита известной химической природы. *Кондуктометрическое титрование* – метод анализа, основанный на определении эквивалентного объема титранта путем последовательного измерения электрической проводимости анализируемого раствора после добавления очередной порции взаимодействующего с ним титранта.

Электрическая проводимость электролита

Электролитической проводимостью раствора G называется величина, обратно пропорциональная его сопротивлению R , измеряемому в омах:

$$G = \frac{1}{R},$$

т. е. единицей электрической проводимости является проводимость проводника с сопротивлением 1 Ом. В системе СИ эта единица получила название сименс (См), т. е.

$$1 \text{ См} = \frac{1}{\text{Ом}} = \text{Ом}^{-1}.$$

При прохождении электрического тока электролит-проводник оказывает току сопротивление R , которое зависит от его химической природы и размеров:

$$R = \rho \frac{l}{S},$$

где l – длина проводника, м; S – поперечное сечение проводника, м²; ρ – коэффициент пропорциональности, называемый удельным сопротивлением, Ом · м (характеризует химическую природу электролита).

Электрическая проводимость выражается в единицах удельной или эквивалентной (молярной) электрической проводимости.

Удельной электрической проводимостью κ называют величину, обратную удельному сопротивлению ($\kappa = 1/\rho$); единицей измерения является См · м⁻¹ (См · см⁻¹). Удельная электрическая проводимость – это электрическая проводимость 1 м³ (1 см³) электролита, помещенного между электродами, находящимися друг от друга на расстоянии 1 м (1 см).

Удельная электрическая проводимость зависит от природы электролита, его концентрации и от температуры. Удельная электрическая проводимость растет с увеличением концентрации электролита. Однако кривые зависимости удельной электрической проводимости от концентрации растворов обычно проходят через максимум. Линейная зависимость имеет место только в разбавленных растворах. В анали-

тической практике именно эта область и является рабочей. В концентрированных растворах возрастают силы межмолекулярного взаимодействия, приводящие к образованию межмолекулярных ассоциатов или ионных пар. В связи с этим увеличивается вязкость растворов и проявляются другие эффекты, снижающие скорость движения ионов и вызывающие снижение электрической проводимости. Часто электропроводимость электролитов удобно относить к числу эквивалентов растворенного вещества.

Эквивалентной электрической проводимостью λ_c называют проводимость растворов, содержащих 1 моль эквивалента вещества и находящихся между двумя электродами, расстояние между которыми равно 1 м (1 см). Ее единицей измерения является $\text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ ($\text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$).

Удельная и эквивалентная электрическая проводимость связана соотношением

$$\lambda_c = \frac{\kappa}{C},$$

где C – концентрация раствора, моль/м^3 ; если концентрация выражается в моль на литр, то

$$\lambda_c = \frac{\kappa \cdot 10^{-3}}{C}.$$

Эквивалентная электрическая проводимость зависит от числа ионов и их подвижности. Подвижность иона определяется скоростью его движения в направлении электрического поля при падении потенциала, равном 1 В на 1 м. С уменьшением концентрации раствора и помех движению заряженных частиц со стороны других ионов эквивалентная электрическая проводимость растет, стремясь при бесконечном разбавлении к предельному значению λ_0 .

Согласно закону Ф. Кольрауша об аддитивности проводимости растворов электролитов при бесконечном разбавлении, эквивалентная электрическая проводимость при бесконечном разбавлении равна алгебраической сумме проводимости (подвижности) катиона и аниона:

$$\lambda_0 = \lambda_{0(+)} + \lambda_{0(-)}.$$

Подвижность ионов в водных растворах мало отличается друг от друга и для большинства ионов равна $(30...70)10^4 \text{ См}\cdot\text{м}^2\cdot\text{моль}^{-1}$. Аномально высокая подвижность ионов H^+ ($349,8 \cdot 10^4 \text{ См}\cdot\text{м}^2\cdot\text{моль}^{-1}$) и OH^- ($198,3 \cdot 10^4 \text{ См}\cdot\text{м}^2\cdot\text{моль}^{-1}$) проявляется только в водных растворах и объясняется спецификой механизма их движения.

Связь электрической проводимости разбавленных растворов сильных электролитов с концентрацией выражается уравнением Л. Онзагера

$$\lambda_c = \lambda_0 - (a\lambda_0 + b)\sqrt{C},$$

где a – коэффициент, характеризующий электрофоретический, а b – релаксационный эффекты.

В прямой кондуктометрии, как правило, применяют электрохимические ячейки с жестко закрепленными в них электродами; в кондуктометрическом титровании – ячейки с погружными электродами. В качестве материала для электродов обычно применяется платинированная платина или нержавеющая сталь. Очень важной характеристикой для любой кондуктометрической ячейки является ее постоянная k , которая является величиной экспериментальной, поскольку зависит от площади электродов, расстояния между ними, формы и объема сосуда. Ее определяют путем измерения сопротивления $R_{\text{ст}}$ ячейки, заполненной стандартным раствором KCl , удельная электрическая проводимость которого известна, и рассчитывают по формуле

$$k = \kappa_{\text{ст}}R_{\text{ст}}.$$

Прямая кондуктометрия

Методы прямой кондуктометрии основаны на том, что в области разбавленных растворов электролитов электрическая проводимость растет с увеличением их концентрации. На практике для аналитических целей обычно используют заранее построенный градуировочный график зависимости электрической проводимости от концентрации ряда стандартных растворов тех или иных электролитов. По нему после измерения электрической проводимости анализируемого раствора определяют концентрацию. Одним из основных недо-

статков кондуктометрии является малая селективность, что ограничивает ее применение.

Однако при исследовании растворов моноэлектролитов, т. е. растворов, содержащих одно вещество, метод прямой кондуктометрии позволяет:

- определять константы равновесия в растворах слабых электролитов и получать информацию о степени их диссоциации;
- определять растворимость малорастворимых соединений;
- осуществлять контроль за процессами образования зародышей и роста кристаллов и др.

Это один из методов контроля качества пищевых продуктов: молока, вин, напитков, кофе, чая. Методом прямой кондуктометрии определяют влажность сыпучих продуктов, в том числе зерна, муки, сахарного песка и т. д.

Кондуктометрическое титрование

Наиболее распространенным кондуктометрическим методом является кондуктометрическое титрование. В процессе кондуктометрического титрования за ходом реакции следят, измеряя электрическую проводимость анализируемого раствора после добавления каждой новой порции титранта. Изменение электрической проводимости связано с заменой в растворе (по мере протекания реакции) одних ионов другими, с иной проводимостью (подвижностью). Зависимость удельной электрической проводимости раствора от объема прилитого титранта изображают графически. Полученный график называется кривой кондуктометрического титрования. Точку эквивалентности находят по излому на кривой титрования.

В кондуктометрическом титровании применяют реакции всех используемых в химическом анализе типов: нейтрализации, окисления–восстановления, осаждения и комплексообразования.

Изменение электрической проводимости при титровании может быть различным, а значит, и характер кривых титрования в зависимости от протекающей реакции тоже может быть различным. Однако все кривые кондуктометрического титрования имеют излом в точке эквивалентности, которую находят по пересечению двух линейных участков на кривой титрования до и после нее.

Контрольные вопросы по кондуктометрии

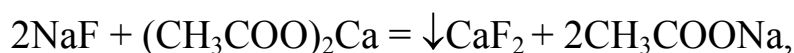
1. В чем сущность кондуктометрического метода анализа?
2. Что такое электрическая проводимость раствора электролита?
3. Как связана удельная и молярная электрическая проводимость? Ее размерность.
4. Что такое подвижность ионов, как она связана с концентрацией электролита?
5. В чем суть уравнения Л. Онзагера?
6. Описать схему установки для определения электрической проводимости.
7. Что такое постоянная кондуктометрической ячейки?
8. Сущность, особенности, достоинства и недостатки метода прямой кондуктометрии.
9. В чем суть метода кондуктометрического титрования?
10. С чем связан характер кривой кондуктометрического титрования?
11. Привести примеры кондуктометрического титрования реакций: а) нейтрализации; б) осаждения; в) комплексообразования.
12. Применение метода кондуктометрии в пищевой промышленности.

Примеры решения типовых задач по кондуктометрии

Пример 1. После обработки навески массой 0,8 г, состоящей из смеси – AgBr, NaF, NaCl и NaI, осадок отделили фильтрованием, а фильтрат собрали в колбу вместимостью 100 мл. 20 мл фильтрата оттитровали сначала 14 мл 0,1 н. раствором ацетата кальция, дающего осадок CaF₂, а затем – 0,01 н. раствором AgNO₃, дающего осадки с Cl⁻ и I⁻ ионами. В результате титрования получены два значения эквивалентных объемов AgNO₃ – $V_1 = 10$ мл и $V_2 = 14$ мл. Определить массовые доли компонентов смеси. В результате титрования получены две кривые титрования в координатах $R = f(V_{\text{титранта}})$.

Решение. Из всех компонентов смеси малорастворимым соединением является AgBr. Его и отделяют фильтрованием от остальных компонентов.

1. Первым оттитровывают фторид-ион по уравнению



на титрование 20 мл фильтрата пошло 14 мл ацетата натрия. Массу фторида натрия вычисляют по формуле

$$\begin{aligned} m(\text{NaF}) &= \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{п}}} [C(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca} \cdot V(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca} \cdot M^{\circ}(\text{NaF})] = \\ &= \frac{100}{20} [0,1 \cdot 0,014 \cdot 43] = 0,294 \text{ г.} \end{aligned}$$

Массовая доля фторида натрия в смеси

$$\omega(\text{NaF}) = \frac{m(\text{NaF})}{m_{\text{нав}}} \cdot 100 = \frac{0,294 \cdot 100}{0,8} = 37 \text{ \%}.$$

2. При титровании 20 мл второй порции фильтрата раствором AgNO₃ получена кривая титрования с двумя изломами, отвечающими двум точкам эквивалентности – V₁ = 10 мл и V₂ = 14 мл. Поскольку Пр(AgI) < Пр(AgCl), первым оттитровывается I⁻-ион, на его титрование пошла 10 мл. Тогда на титрование Cl⁻ иона потребовалось

$$V_2 - V_1 = 14 - 10 = 4 \text{ мл AgNO}_3.$$

Отсюда масса хлорида и масса иодида натрия составят:

$$\begin{aligned} m(\text{NaI}) &= \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{п}}} [C(\text{AgNO}_3) V_1(\text{AgNO}_3) M^{\circ}(\text{NaI})] = \\ &= 5 \cdot 0,01 \cdot 0,01 \cdot 150 = 0,075 \text{ г;} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} m(\text{NaCl}) &= \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{п}}} [C(\text{AgNO}_3) (V_2 - V_1) M^{\circ}(\text{NaCl})] = \\ &= 5 \cdot 0,01 \cdot 0,004 \cdot 58,5 = 0,012 \text{ г.} \end{aligned}$$

3. Массовая доля NaI, NaCl, AgBr:

$$\omega(\text{NaI}) = \frac{m(\text{NaI})}{m_{\text{нав}}} \cdot 100 = \frac{0,075 \cdot 100}{0,8} = 9,4 \%;$$

$$\omega(\text{NaCl}) = \frac{m(\text{NaCl})}{m_{\text{нав}}} \cdot 100 = \frac{0,012 \cdot 100}{0,8} = 1,46 \%;$$

$$\begin{aligned} \omega(\text{AgBr}) &= 100 - [\omega(\text{NaF}) + \omega(\text{NaI}) + \omega(\text{NaCl})] = \\ &= 100 - (1,96 + 9,4 + 37) = 52,14 \%. \end{aligned}$$

Пример 2. Из мерной колбы вместимостью 100 мл взяли на титрование 20 мл раствора CH_3COOH . В процессе титрования пробы 0,1 н. раствором NaOH были получены следующие результаты:

$V_{(\text{NaOH})}$, мл	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0	11,0
R , Ом	750	625	494	414	349	271	192	71	31
$\kappa \cdot 10^{-3}$, См/м	1,33	1,6	2,0	2,4	2,9	3,7	5,2	14,0	32,3

Определить массу уксусной кислоты.

Решение. В процессе титрования определяли изменение сопротивления R анализируемого раствора. Удельную электрическую проводимость рассчитаем по формуле

$$\kappa = \frac{1}{R},$$

а результаты расчета внесем в третью строку таблицы. На основании полученных данных строим кривую титрования в координатах $\kappa = f(V_{\text{NaOH}})$ – рис. 2

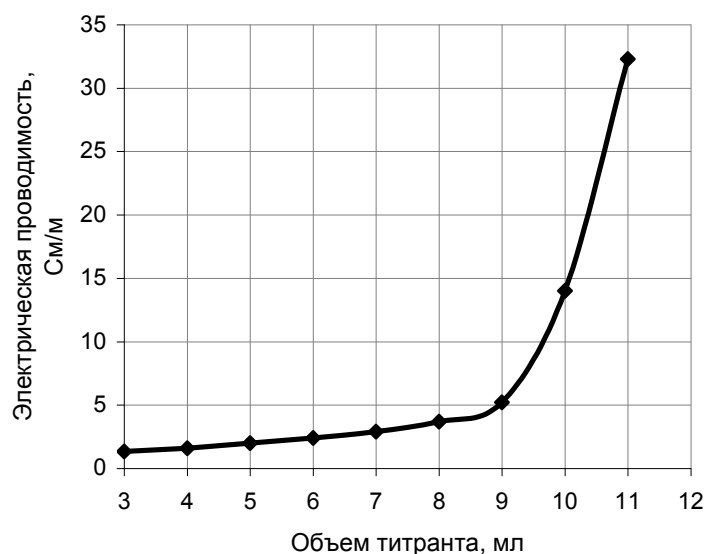


Рис. 2. Зависимость удельной электрической проводимости от объема прилитого титранта

По пересечению двух линейных участков до и после перегиба кривой титрования находим точку эквивалентности – $V^{\text{э}}_{(\text{NaOH})} = 9,5$ мл. Массу уксусной кислоты рассчитываем по уравнению

$$m_{(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{п}}} [C_{(\text{NaOH})} V^{\text{э}}_{(\text{NaOH})} M^{\text{э}}_{(\text{CH}_3\text{COOH})}] =$$

$$= \frac{100}{20} [0,1 \cdot 0,0095 \cdot 60] = 0,285 \text{ г.}$$

Пример 3. Определить молярную и массовую концентрацию NaCl в растворе, если сопротивление электрохимической ячейки R , заполненной этим раствором, составляет 34,7 Ом. Постоянная ячейки k равна 1,46 м⁻¹, молярная электрическая проводимость $\lambda_c = 0,0085$ См · м² · моль⁻¹.

Решение. Зная сопротивление и постоянную ячейки, находим удельную электрическую проводимость раствора электролита:

$$\kappa = \frac{k}{R} = \frac{1,46}{34,7} = 0,42 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1};$$

затем определяем его молярную концентрацию:

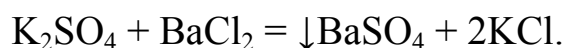
$$C(\text{NaCl}) = \frac{\kappa \cdot 10^{-3}}{\lambda_c} = \frac{0,42 \cdot 10^{-3}}{8,5 \cdot 10^{-3}} = 0,005 \text{ моль/л.}$$

Массовую концентрацию хлорида натрия находим по формуле

$$P(\text{NaCl}) = C(\text{NaCl}) M^3(\text{NaCl}) = 0,005 \cdot 36,5 = 0,18 \cdot 10^{-3} \text{ г/л.}$$

Пример 4. Сколько миллилитров раствора BaCl_2 с удельным сопротивлением $\rho = 14 \text{ Ом} \cdot \text{м}$ и молярной электрической проводимостью $\lambda_c = 0,045 \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ надо взять для осаждения SO_4^{2-} -ионов, содержащихся в 50 мл 0,001 н. раствора K_2SO_4 ?

Решение:



Зная удельное сопротивление, находим удельную электрическую проводимость раствора хлорида бария:

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{14} = 7,1 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1};$$

затем определяем его нормальную концентрацию:

$$C_n(\text{BaCl}_2) = \frac{\kappa \cdot 10^{-3}}{\lambda_c} = \frac{7,1 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-3}}{45 \cdot 10^{-3}} = 0,16 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

Тогда, исходя из закона эквивалентов,

$$V(\text{BaCl}_2) = \frac{C(\text{K}_2\text{SO}_4) V(\text{K}_2\text{SO}_4)}{C(\text{BaCl}_2)} = \frac{1 \cdot 10^{-3} \cdot 50}{0,16 \cdot 10^{-2}} = 31,25 \text{ мл.}$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Аналитическая химия: В 3 т / Под ред. проф. Л.Н. Москвина. – М.: Изд. центр «Академия», 2008. – 368 с.

Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 2. Физико-химические методы анализа. 2-е изд., перераб. и доп.: Учеб. – М.: Дрофа, 2002. – 384 с.

Золотов Ю.А. Основы аналитической химии. Кн. 2. – М.: Высш. шк., 2004. – 503 с.

Кириллов В.В., Добрышин К.Д. Практикум по физико-химическим методам анализа. Ч. I. Электрохимические методы анализа. 2-е изд., испр.: Учеб. пособие. – СПб.: СПбГУНиПТ, 2008. – 162 с.

Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В. Аналитическая химия. Кн. 2. – М.: Химия, 1990. – 480 с.

Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия. Кн. 2. – М.: Высш. шк., 2003. – 615 с.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
Классификация физико-химических методов анализа	4
Основные приемы, используемые в методах физико-химического анализа	4
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА	6
ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА.....	7
Электроды сравнения в потенциометрии	9
Индикаторные электроды в потенциометрии	11
Прямая потенциометрия (ионометрия).....	13
Контрольные вопросы по потенциометрии.....	15
Примеры решения типовых задач	16
КОНДУКТОМЕТРИЯ.....	20
Электрическая проводимость электролита	21
Прямая кондуктометрия	23
Кондуктометрическое титрование	24
Контрольные вопросы по кондуктометрии.....	25
Примеры решения типовых задач по кондуктометрии.....	25
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	30



В 2009 году Университет стал победителем многоэтапного конкурса, в результате которого определены 12 ведущих университетов России, которым присвоена категория «Национальный исследовательский университет». Министерством образования и науки Российской Федерации была утверждена программа его развития на 2009–2018 годы. В 2011 году Университет получил наименование «Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики».

ИНСТИТУТ ХОЛОДА И БИОТЕХНОЛОГИЙ



Институт холода и биотехнологий является преемником Санкт-Петербургского государственного университета низкотемпературных и пищевых технологий (СПбГУНиПТ), который в ходе реорганизации (приказ Министерства образования и науки Российской Федерации № 2209 от 17 августа 2011г.) в январе 2012 года был присоединен к Санкт-Петербургскому национальному исследовательскому университету информационных технологий, механики и оптики.

Созданный 31 мая 1931года институт стал крупнейшим образовательным и научным центром, одним из ведущих вузов страны в области холодильной, криогенной техники, технологий и в экономике пищевых производств.

В институте обучается более 6500 студентов и аспирантов. Коллектив преподавателей и сотрудников составляет около 900 человек, из них 82 доктора наук, профессора; реализуется более 40 образовательных программ.

Действуют 6 факультетов:

- холодильной техники;
- пищевой инженерии и автоматизации;
- пищевых технологий;
- криогенной техники и кондиционирования;
- экономики и экологического менеджмента;
- заочного обучения.

За годы существования вуза сформировались известные во всем мире научные и педагогические школы. В настоящее время фундаментальные и прикладные исследования проводятся по 20 основным научным направлениям: научные основы холодильных машин и термотрансформаторов; повышение эффективности холодильных установок; газодинамика и компрессоростроение; совершенствование процессов, машин и аппаратов криогенной техники; теплофизика; теплофизическое приборостроение; машины, аппараты и системы кондиционирования; хладостойкие стали; проблемы прочности при низких температурах; твердотельные преобразователи энергии; холодильная обработка и хранение пищевых продуктов; тепломассоперенос в пищевой промышленности; технология молока и молочных продуктов; физико-химические, биохимические и микробиологические основы переработки пищевого сырья; пищевая технология продуктов из растительного сырья; физико-химическая механика и тепло-и массообмен; методы управления технологическими процессами; техника пищевых производств и торговли; промышленная экология; от экологической теории к практике инновационного управления предприятием.

В институте создан информационно-технологический комплекс, включающий в себя технопарк, инжиниринговый центр, проектно-конструкторское бюро, центр компетенции «Холодильщик», научно-образовательную лабораторию инновационных технологий. На предприятиях холодильной, пищевых отраслей реализовано около тысячи крупных проектов, разработанных учеными и преподавателями института.

Ежегодно проводятся международные научные конференции, семинары, конференции научно-технического творчества молодежи.

Издаются журнал «Вестник Международной академии холода» и электронные научные журналы «Холодильная техника и кондиционирование», «Процессы и аппараты пищевых производств», «Экономика и экологический менеджмент».

В вузе ведется подготовка кадров высшей квалификации в аспирантуре и докторантуре по 11 специальностям.

Действуют два диссертационных совета, которые принимают к защите докторские и кандидатские диссертации.

Вуз является активным участником мирового рынка образовательных и научных услуг.

www.ihbt.edu.ru
www.gunipt.edu.ru

Нечипоренко Алла Павловна

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ
(ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ)
МЕТОДЫ АНАЛИЗА**

**Электрохимические методы
Потенциометрия и кондуктометрия**

Учебно-методическое пособие

Ответственный редактор
Т.Г. Смирнова

Редактор
Е.О. Трусова

Компьютерная верстка
Д.Е. Мышковский

Дизайн обложки
Н.А. Потехина

Подписано в печать 16.08.2013. Формат 60×84 1/8
Усл. печ. л. 2,09. Печ. л. 2,25. Уч.-изд. л. 2,06
Тираж 50 экз. Заказ № С 58

НИУ ИТМО. 197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49
ИИК ИХиБТ. 191002, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9

Санкт-Петербургский национальный исследова-
тельный университет
информационных технологий,
механики и оптики
197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49
Институт холода и биотехнологий
191002, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9

