

31 Курсовая работа

по дисциплине аналитическая химия и ФХМА

на тему: Виды кривых в потенциометрическом титровании

ЕКАТЕРИНБУРГ 2012

Оглавление

Введение

1. Электрохимические методы анализа (ЭХМА)

2. Потенциометрия

2.1 Индикаторные электроды в потенциометрии

2.2 Электроды сравнения

3. Потенциометрическое титрование

4. Кривые потенциометрического титрования

4.1 Кислотно-основное титрование

4.2 Комплексонометрическое титрование

4.3 Титрование по методу осаждения

4.4 Окислительно-восстановительное титрование

5. Определение точки эквивалентности

6. Схема решения задач потенциометрического титрования

6.1 Пример расчетной задачи в потенциометрическом титровании

Литература

Введение

Потенциометрический метод основан на измерении разности потенциалов между двумя электродами, погруженными в анализируемый раствор. В состав установки входит индикаторный электрод, электрод сравнения и прибор для измерения потенциалов.

Потенциал индикаторного электрода зависит от концентрации определяемого иона в растворе, а потенциал электрода сравнения не чувствителен к этой концентрации. Поэтому ЭДС гальванического элемента, состоящего из этих двух электродов, зависит только от концентрации определяемого иона в растворе [2].

Потенциометрический анализ включает прямую потенциометрию и потенциометрическое титрование.

Сущность потенциометрического титрования заключается в том, что в исследуемый раствор погружают гальванический элемент, состоящий из электрода сравнения и индикаторного электрода, и титруют раствор, определяя э.д.с. гальванического

элемента в ходе титрования. По полученным данным строят кривую титрования [1]. Кривая титрования - это зависимость э.д.с. гальванического элемента от объема рабочего раствора.

В зависимости от природы электродной реакции на индикаторном электроде в потенциометрических методах существуют два направления: ионометрия и редоксметрия. В обоих случаях потенциометрические методы анализа подразделяются на два вида [2]:

1. прямая потенциометрия, или ионометрия;
2. потенциометрическое титрование.

Для потенциометрического титрования собирают цепь из индикаторного электрода в анализируемом растворе и электрода сравнения. В качестве электродов сравнения чаще всего применяют каломельный или хлорсеребряный.

Классификация потенциометрических методов анализа такова, как и обычного объемного анализа. В ее основу положены типы химических реакций: нейтрализации, осаждения, комплексобразования, окисления - восстановления и т. п. [3].

В данной работе изучен метод потенциометрического титрования, рассмотрены более подробно кривые титрования.

1. Электрохимические методы анализа (ЭХМА)

Электрохимические методы анализа (ЭХМА) основаны на использовании процессов, протекающих на поверхности электрода или в приэлектродном пространстве, и измерении электрического параметра системы (разности потенциалов, силы тока, количества электричества, омического сопротивления, электропроводности и др.), значения которого функционально связаны с составом и концентрацией (специфическими свойствами) раствора, т.е. пропорциональны количеству определяемого вещества в анализируемом растворе. Эти зависимости используют для количественного и качественного определения веществ.

Основные понятия электрохимии

Электродный процесс (электрохимическая реакция) - гетерогенная реакция, протекающая между компонентами электропроводящих фаз (электрод - раствор), в ходе которой ионы или электроны проходят через границу раздела фаз, и на межфазной границе устанавливается разность электрических потенциалов, называемая электродным потенциалом.

Электродный процесс включает две обязательные стадии: массоперенос - доставку вещества к электроду за счет диффузии, миграции (движения ионов под действием электростатических сил) и конвекции и собственно электрохимическую реакцию (разряд-ионизацию).

При равновесии электрохимическая реакция протекает в обоих направлениях с одинаковыми скоростями, ток в замкнутой гальванической цепи отсутствует, электродный потенциал достигает равновесного значения. В отсутствие равновесия в результате электрохимической реакции через ячейку протекает электрический ток, при этом электродный потенциал отклоняется от равновесного - электрод поляризуется.

Электрохимическая ячейка чаще всего состоит из двух или трех электродов (индикаторного или рабочего электрода, электрода сравнения и вспомогательного), погруженных в раствор электролита.

Индикаторный электрод - это электрод, на котором протекает собственно электрохимическая реакция окисления или восстановления. Это легкополяризуемый электрод, он должен реагировать на изменение концентрации определяемого вещества.

Электрод сравнения - неполяризуемый электрод, потенциал его должен быть устойчивым во времени. Электрод сравнения служит для создания измерительной цепи и поддержания постоянного значения потенциала индикаторного электрода.

Используемый в трехэлектродной ячейке вспомогательный электрод (противоэлектрод) вместе с рабочим электродом включен в цепь, через которую проходит электрический ток. В состав электролитической ячейки могут входить два идентичных электрода, выполняющих одинаковую функцию.

Электрохимические методы анализа можно классифицировать в зависимости от процессов, происходящих на электродах:

- методы, не связанные с электродной реакцией, измеряемый сигнал является откликом на изменения электрохимических свойств в объеме раствора (кондуктометрия);
- методы, основанные на электродной реакции, в результате которой ток через границу раздела не протекает, и на границе раздела фаз устанавливается равновесный потенциал, величина которого зависит от активности (концентрации) компонентов, участвующих в электродной реакции (потенциометрия);
- методы, основанные на электродной реакции между электродом и приэлектродной частью раствора, в ходе которой электроны или ионы переходят через границу раздела фаз, обуславливая возникновение тока (вольтамперометрия, амперометрия, кулонометрия, электрогравиметрия).

Если электродная реакция не приводит к заметному изменению объемной концентрации раствора, электрохимический метод может быть использован для индикации конечной точки титрования в титриметрии.

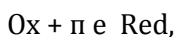
2. Потенциометрия

В основе потенциометрических измерений лежит зависимость равновесного потенциала электрода от активности (концентрации) определяемого иона практически в отсутствие тока между индикаторным электродом и электродом сравнения (гальванический элемент), погруженными в анализируемый раствор, при замыкании гальванической цепи.

Измеряемое напряжение, таким образом, равно:

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

Возникновение электродного потенциала связано с электродным процессом на границе индикаторный электрод _ раствор, содержащий окислительно-восстановительную пару:



либо восстановленную форму обратимой окислительно-восстановительной системы
 $Mn^{+} + p e + M O$

При установлении динамического равновесия электрод приобретает равновесный потенциал. Реакции, протекающие на границе раздела электрод-раствор, называются потенциалопределяющими, а ионы Ox, Red – потенциалопределяющими ионами. Потенциал индикаторного электрода зависит от активности потенциалопределяющих ионов по уравнению Нернста:

$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Red}}{a_{Ox}}$ – стандартный электродный потенциал, В.

Потенциометрию применяют как для непосредственного определения концентрации (активности) вещества, находящегося в растворе (прямую потенциометрию), так и для определения точки эквивалентности при титровании (потенциометрическое титрование), измеряя потенциал индикаторного электрода в зависимости от добавленного титранта.

2.1 Индикаторные электроды в потенциометрии

Для потенциометрических измерений используют два основных типа индикаторных электродов: металлические и мембранные (ионоселективные) электроды.

Мембранные (ионоселективные) электроды

Ионоселективные электроды (ИСЭ) – это сенсоры (чувствительные элементы, датчики), потенциал которых линейно зависит от логарифма активности определяемого иона в растворе, они позволяют избирательно определять активность одних ионов в присутствии других.

Потенциал мембранного электрода возникает за счет обмена заряженными частицами (ионами) между раствором и мембраной электрода. Полупроницаемая мембрана отделяет внутреннюю часть электрода (внутренний раствор) от анализируемого (внешнего) раствора и обладает способностью пропускать преимущественно ионы одного вида. Активность ионов, к которым мембрана проницаема, во внутреннем растворе постоянна.

При потенциометрических измерениях с использованием ИСЭ измеряют ЭДС следующей ячейки:

После погружения электрода в анализируемый раствор начинается движение иона A^{+} , проникающего через мембрану, в направлении его более низкой активности. Так как ионы несут заряд, то из-за различия активностей ионов A^{+} в растворе и мембране на обеих сторонах мембраны возникают граничные потенциалы E_1 и E_2 , препятствующие дальнейшему перемещению ионов. С помощью двух электродов сравнения, помещенных во внешний и во внутренний растворы можно измерить разность граничных потенциалов, или так называемый мембранный потенциал E_m : Так как активность ионов A^{+} во внутреннем растворе постоянна, потенциал мембранного электрода E_m линейно зависит от логарифма активности иона A^{+} в анализируемом растворе:

Если раствор кроме определяемого иона A содержит посторонние ионы K , потенциал ионоселективного электрода описывается уравнением Никольского

(модифицированным уравнением Нернста):

где const - константа, зависящая от значений стандартных потенциалов E^0 внутреннего и внешнего электродов сравнения и от природы мембраны электрода; a_A и n_A , a_K и n_K - активности и заряды основного (потенциалоопределяющего) и постороннего ионов соответственно; K - потенциометрический коэффициент селективности электрода по отношению к потенциалоопределяющему иону А в присутствии постороннего иона К. Коэффициент селективности можно определить экспериментально, чем меньше его величина, тем более селективен электрод по отношению к определяемому иону.

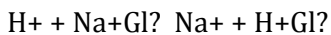
В соответствии с природой активного материала мембраны различают: первичные ИСЭ - а) электроды с жесткой матрицей - стеклянные; б) электроды с твердой мембраной; ИСЭ с подвижными носителями - электроды с жидкими мембранами на основе ионообменников и нейтральных переносчиков; сенсibilизированные (активированные) - газочувствительные, ферментные электроды. При этом классические электроды с внутренним раствором и электродом сравнения являются электродами первого поколения, а электроды с твердым токоотводом (твердотельные) - электродами второго поколения

Рис. 1 Стеклянный электрод для измерения pH

1 - стеклянная pH-чувствительная мембрана; 2 - 0.1 М раствор HCl, насыщенный AgCl; 3 - серебряная проволока; 4 - стеклянная трубка; 5 - изоляция; 6 - токоотвод
Электроды с жесткой матрицей. Стеклянный электрод. Самым известным примером стеклянного электрода является электрод для измерения pH растворов. Он состоит из стеклянного шарика, который является тонкой pH-чувствительной мембраной, изготовленной из стекла особого состава. Например, стекло марки «корнинг» имеет следующий состав: 22% Na₂O, 6% CaO, 72% SiO₂.

Внутренним раствором служит раствор соляной кислоты с определенным значением pH (обычно 0,1 М HCl), насыщенный хлоридом серебра. Внутри помещается серебряная проволока, образуя хлоридсеребряный электрод сравнения (рис. 1.1.). Чувствительностью к ионам водорода обладает только хорошо вымоченная мембрана.

Ионообменная реакция сводится к обмену ионами водорода между внешним раствором и стеклом (NaGl):



Раствор тв. Раствор тв.

Поскольку активность ионов водорода во внутреннем растворе постоянна, потенциал стеклянного электрода становится мерой активности ионов водорода во внешнем растворе, т.е. электрод обладает водородной функцией:

В величину const входят потенциалы внешнего и внутреннего электродов сравнения и так называемый потенциал асимметрии, возникающий в результате различных механических и химических воздействий на внешнюю и внутреннюю поверхность мембраны, величина его меняется в процессе эксплуатации электрода. Правильные

результаты можно получить при регулярной градуировке стеклянного электрода по стандартным буферным растворам. Для точных измерений необходимо градуировать электрод по двум растворам.

Изменяя состав стекла, можно получить мембраны, обладающие пониженной селективностью к ионам H^+ и высокой селективностью к другим ионам. Созданы электроды для определения ионов натрия, калия и др.

- Твердые электрод. В качестве мембран в твердых электродах используются монокристаллы (LaF_3 , Ag_2S) и мембраны, полученные прессованием или плавлением порошкообразных соединений или их смесей (Ag_2S , $Ag_2S - AgCl$, $Ag_2S - CuS$), с ионной проводимостью по катиону или аниону. Для кристаллических мембран характерна высокая специфичность, обусловленная тем, что размер, форма и распределение заряда вакансии решетки позволяет занять это место только определенному подвижному иону. Наиболее совершенным электродом с кристаллической мембраной является фторид-селективный электрод, широкое распространение получил сульфидсеребряный электрод для определения ионов серебра и сульфид-ионов. В настоящее время среди электродов с кристаллическими мембранами распространение получили твердотельные электроды (электроды с твердым контактом), изготовленные без внутреннего раствора.

- Жидкостные электроды имеют в качестве мембраны раствор ионообменника или «нейтрального переносчика» в органическом растворителе, не смешивающемся с водой; жидкость мембраны удерживается на пористом полимере и селективно реагирует с определяемым ионом. Электроды с жидкими мембранами позволяют проводить прямое потенциометрическое определение некоторых катионов: K^+ , Ca^{2+} , смеси Ca^{2+} и Mg^{2+} и т. д., а также ряда анионов: Cl^- , NO_3^- , ClO_4^- и т. д. Разработан ряд ИСЭ для определения ионных поверхностно-активных веществ.

- Газочувствительные электроды имеют газопроницаемую мембрану из пористого гидрофобного пластика для отделения анализируемого раствора от тонкой пленки промежуточного раствора электролита. Он взаимодействует с определяемым газом, при этом изменяется какой-то параметр промежуточного раствора, например pH, что и фиксирует ионоселективный электрод. Отклик ионоселективного электрода пропорционален парциальному давлению определяемого компонента в анализируемом газе. Известны электроды для определения SO_2 , H_2S , CO_2 , NH_3 . Газочувствительные электроды не относятся к истинно мембранным электродам, поскольку через мембрану не протекает электрический ток.

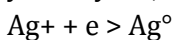
- Ферментные электроды - это датчики, в которых ионоселективный электрод покрыт пленкой, содержащий фермент, способный вызвать реакцию органического или неорганического вещества (субстрата) с образованием веществ (ионов, молекул), на которые реагирует электрод. Существуют электроды для определения глюкозы, мочевины и др.

Металлические электроды

Возникновение потенциала металлического электрода обусловлено электронообменными процессами на межфазной границе. Различают активные и инертные металлические электроды.

Активные металлические электроды изготовляют из металлов, образующих восстановленную форму обратимой окислительно-восстановительной системы (Ag, Pb, Cu, Cd), это электроды первого рода.

Электроды первого рода представляют собой металлическую пластинку или проволоку, погруженную в раствор хорошо растворимой соли этого металла (серебро в растворе нитрата серебра, медь в растворе сульфата меди). Потенциал такого электрода зависит от активности собственных ионов в растворе, непосредственно участвующих в электродной реакции переноса электронов, например:



Такие электроды можно использовать лишь в тех растворах, где они не участвуют в химических реакциях с растворителем или электролитом фона, поэтому для селективного определения ионов металлов их используют реже, чем ИСЭ.

Инертные металлические электроды изготовляют из благородных металлов (Pt, Au, Ir и др.). Они служат переносчиками электронов от восстановленной формы к окисленной, и их потенциалы являются функцией соотношения активностей окисленной и восстановленной форм полуреакции. Эти электроды применяют в потенциометрическом окислительно-восстановительном титровании.

К электронообменным электродам, кроме металлических, относят водородный и хингидронный электроды.

2.2 Электроды сравнения

Электрод сравнения должен обладать постоянным потенциалом, не зависящим от состава исследуемого раствора. В качестве электродов сравнения чаще используют хлоридсеребряный и насыщенный каломельный электроды. Хлоридсеребряный электрод состоит из серебряной проволоочки, электролитически покрытой слоем хлорида серебра и погруженной в раствор хлорида калия. Для полуреакции $\text{AgCl}_{\text{тв}} + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}^0 + \text{Cl}^-$

зависимость потенциала электрода от активности хлорид-ионов описывается уравнением

Иногда электроды второго рода используют в качестве индикаторных, с их помощью измеряют концентрацию ионов, не участвующих непосредственно в процессе переноса электрона.

3. Потенциометрическое титрование

Потенциометрическим титрованием называется метод анализа, основанный на регистрации изменения потенциала индикаторного электрода в процессе химической реакции между определяемым веществом и титрантом.

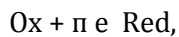
В основе потенциометрического титрования могут лежать различные протолитические, окислительно-восстановительные, осадительные реакции и реакции комплексообразования, протекающие количественно, стехиометрично и с приемлемой скоростью.

Выбор индикаторного электрода для выполнения потенциометрического титрования зависит от используемой реакции. Например, при кислотно-основном титровании обычно используют стеклянный рН-чувствительный электрод, при

окислительно-восстановительном может быть использован инертный платиновый электрод, при комплексонометрическом - электрод, чувствительный по отношению к ионам определяемого металла и т.д. В основе потенциометрических измерений лежит зависимость равновесного потенциала электрода от активности (концентрации) определяемого иона практически в отсутствие тока между индикаторным электродом и электродом сравнения (гальванический элемент), погруженными в анализируемый раствор, при замыкании гальванической цепи. Измеряемое напряжение, таким образом, равно:

$$E = E_{\text{инд}} - E_{\text{ср}}$$

Возникновение электродного потенциала связано с электродным процессом на границе индикаторный электрод - раствор, содержащий окислительно-восстановительную пару:



либо восстановленную форму обратимой окислительно-восстановительной системы $\text{Mn}^{+} + n e \rightleftharpoons \text{M}^0$

При установлении динамического равновесия электрод приобретает равновесный потенциал. Реакции, протекающие на границе раздела электрод-раствор, называются потенциалопределяющими, а ионы Ox, Red - потенциалопределяющими ионами. Потенциал индикаторного электрода зависит от активности потенциалопределяющих ионов по уравнению Нернста:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}}$$

Потенциометрию применяют как для непосредственного определения концентрации (активности) вещества, находящегося в растворе (прямую потенциометрию), так и для определения точки эквивалентности при титровании (потенциометрическое титрование), измеряя потенциал индикаторного электрода в зависимости от добавленного титранта.

В потенциометрическом титровании измеряют потенциал индикаторного электрода для отслеживания изменения концентрации определяемого иона в процессе химической реакции между определяемым ионом и подходящим реагентом (титрантом).

Аппаратура для потенциометрического титрования аналогична, что и для прямой потенциометрии (рис.2). В схему потенциометрических измерений входят индикаторный электрод, электрод сравнения и потенциало-измеряющий прибор. Рисунок 2. Установка для потенциометрического титрования

В ходе титрования измеряют и записывают ЭДС ячейки после добавления каждой порции титранта. В начале титрант добавляют небольшими порциями, при приближении к конечной точке (резкое изменение потенциала при добавлении небольшой порции реагента) порции уменьшают.

Для определения конечной точки потенциометрического титрования можно использовать различные способы.

4. Кривые потенциометрического титрования

Кривая потенциометрического титрования -- графическое изображение изменения ЭДС электрохимической ячейки в зависимости от объёма прибавленного титранта.

Кривые потенциометрического титрования строят в различных координатах:

- кривые титрования в координатах $E - V(T)$ (иногда такие кривые называют интегральными кривыми титрования);

- дифференциальные кривые титрования -- в координатах

- кривые титрования по методу Грана -- в координатах:

где E -- ЭДС потенциометрической ячейки, V и $V(T)$ -- объём прибавленного титранта, ΔE -- изменение потенциала, соответствующее прибавлению ΔV титранта.

На рисунке 3 и рисунке 4 приведены схематически различные типы кривых потенциометрического титрования. По построенным кривым титрования определяют объём титранта в точке эквивалентности $V(TЭ)$, как показано на рисунке 3 и рисунке 4.

Объём титранта $V(TЭ)$, прибавленного в ТЭ, можно определить не только графически, но и расчётным путём по формуле:

где V_1 -- объём прибавленного титранта, соответствующий последнему измерению до ТЭ, V_2 -- объём прибавленного титранта, соответствующий первому измерению после ТЭ

- Обычная кривая потенциометрического титрования

На рисунке 3 а представлена кривая титрования хлороводородной кислоты (HCl) гидроксидом натрия (NaOH). Она почти точно воспроизводит теоретическую кривую титрования сильной кислоты сильным основанием. Как видно, в точке эквивалентности происходит резкий скачок ЭДС, вызванный резким изменением потенциала индикаторного электрода. По этому скачку можно определить точку эквивалентности и потом рассчитать содержание хлороводородной кислоты.

- Дифференциальная кривая потенциометрического титрования

Для нахождения точки эквивалентности часто строят дифференциальную кривую в координатах $dE/dV - V$ (рис. 3б). На точку эквивалентности указывает максимум полученной кривой, а отсчет по оси абсцисс, соответствующий этому максимуму, дает объём титранта, израсходованного на титрование до точки эквивалентности. Определение точки эквивалентности по дифференциальной кривой значительно точнее, чем по простой зависимости $E - V$.

- Кривая потенциометрического титрования по второй производной

Поскольку производная функции, имеющей максимум, в точке максимума равна нулю, вторая производная потенциала по объёму (d^2E/dV^2) в точке эквивалентности будет равна нулю. Это свойство также используется для нахождения точки эквивалентности (рис. 4в).

- Кривая Грана

В простом и удобном методе Грана точка эквивалентности определяется по графику в координатах $dV/dE - V$. Перед точкой эквивалентности и после нее кривая Грана линейна, а сама точка эквивалентности находится как точка пересечения этих

прямых (рис. 4г).

Потенциометрическую индикацию можно использовать не только в осадительном, но и в кислотно-основном (стеклянный электрод для измерения pH), комплексонометрическом (металл-селективные электроды - например, Cu^{2+} -селективный) и окислительно-восстановительном (металлические, в частности - инертные) электроды. Используемый для индикации электрод должен быть чувствительным либо к определяемому иону, либо к иону-титранту.

При потенциометрическом титровании могут быть использованы следующие типы химических реакций, в ходе которых изменяется концентрация потенциалопределяющих ионов:

1. реакции кислотно-основного взаимодействия;
2. комплексообразования;
3. реакции осаждения;
4. реакции окисления-восстановления.

4.1 Кислотно-основное титрование

Кислотно-основное титрование получило также название ацидиметрии и алкалиметрии. В основе этих методов лежат протолитические реакции, в результате которых происходит связывание ионов H_3O^+ и OH^- в воду:

В кислотно-основном титровании в качестве индикаторного обычно используют стеклянный электрод, как правило, входящий в комплект серийно выпускаемых промышленностью pH-метров. Потенциометрический метод позволяет провести количественное определение компонентов в смеси кислот, если константы диссоциации различаются не менее чем на три порядка. Например, при титровании смеси, содержащей хлороводородную (HCl) и уксусную кислоты, на кривой титрования обнаруживается два скачка [4].

Первый свидетельствует об окончании титрования HCl, второй скачок наблюдается при титровании уксусной кислоты. Также несколько скачков имеют кривые титрования многоосновных кислот, константы диссоциации которых существенно различаются (хромовая, фосфорная и др.).

Форма кривых может быть близка к форме экспериментальных кривых. Часто, однако, экспериментальные кривые смещены относительно теоретических, поскольку при построении последних, обычно, оперируют концентрациями, а не активностями. Изучение теоретических кривых показывает, что небольшая погрешность потенциометрического определения pH не имеет значения при определении конечной точки титрования.

Потенциометрическое кислотно-основное титрование особенно удобно при анализе смесей кислот или многоосновных кислот (оснований), поскольку оно часто позволяет достичь разделения конечных точек титрования. Из кривых потенциометрического титрования можно также определить приближенные значения констант диссоциации реагирующих веществ. Теоретически эту величину можно рассчитать из любой точки на кривой титрования, практически же ее легче

найти из значения рН в точке полунейтрализации. Например, при титровании слабой кислоты НА в средней точке можно предположить, что

и поэтому

$pK_a = pH$
Константы диссоциации, определенные этим способом, отличаются от констант, приводимых в таблицах, поскольку последние включают активности, в то время как первые - концентрации. Так, если мы запишем выражение для константы диссоциации в более точном виде, то получим

Примем, что , поэтому

Прологарифмировав обе части уравнения и изменив знак, получим, что:

Затем после приведения к р-функции и преобразования получаем:

Таким образом, истинное значение рКа будет отличаться от экспериментального на величину логарифма отношения коэффициентов активности. Обычно при титровании ионная сила равна 0,1 или больше, следовательно, отношение должно быть по крайней мере 0,75, если НА не заряжена. Для таких соединений, как или это отношение должно быть даже выше. Из одного потенциометрического титрования можно получить и величину эквивалентной массы, и приблизительное значение константы диссоциации очищенной пробы неизвестной кислоты; часто эта информация достаточна для идентификации кислоты [2].

4.2 Комплексонометрическое титрование

Потенциометрическое титрование катионов комплексоном III (ЭДТА) можно проводить с использованием в качестве индикаторного электрода соответствующего металла: титрование солей меди с медным электродом, солей цинка с цинковым и т.д. или подходящего ионоселективного электрода. Однако, многие металлические индикаторные электроды необратимы, а число ионоселективных электродов невелико.

Для комплексонометрических титрований может быть использован универсальный электрод Hg|HgY²⁻ или Au(Hg)|HgY²⁻, где Au(Hg) - амальгамированное золото; HgY²⁻ - комплекс ртути с анионом этилендиаминтетрауксусной кислоты. С помощью ртутного электрода этого типа могут быть оттитрованы любые ионы, которые образуют с Y⁴⁻ комплексы с константой устойчивости, не превышающей константу устойчивости ртутного комплекса. Это, например, ионы магния (Mg²⁺), кальция (Ca²⁺), кобальта (Co²⁺), никеля (Ni²⁺), меди (Cu²⁺), цинка (Zn²⁺) и др.

4.3 Титрование по методу осаждения

Индикаторными электродами в методах потенциометрического титрования, использующих реакции осаждения, служат металлические или мембранные электроды, чувствительные к определяемому иону или иону-осадителю.

Практически по методу осаждения могут быть определены катионы серебра, ртути, цинка, свинца, анионы хлора, брома, иода и некоторые другие. Смесь галогенидов, например I⁻ и Cl⁻, может быть оттитрована без разделения нитратом серебра.

Серебряный электрод позволяет фиксировать два скачка в ходе такого титрования.

Первый скачок свидетельствует об оттитровывании иодид-иона и может быть использован для расчета содержания этого иона, второй скачок относится к окончанию осаждения хлорид-иона. По второму скачку можно рассчитать суммарное содержание галогенидов или концентрацию хлорид-иона, если концентрация иодид-иона будет известна из данных по титрованию до первого скачка.

4.4 Окислительно-восстановительное титрование

Кривые окислительно-восстановительного титрования могут быть построены в координатах или $pM - V$ (титранта) или $E - V$ (титранта), если $pM = -\lg[M]$ ($[M]$ - концентрация участника реакции, E - потенциал системы, V (титранта) - объем титранта). Кривые титрования первого типа представляют практический интерес, когда имеется индикаторный электрод, чувствительный к M . Кривые второго типа имеют более общее значение, так как любое окислительно-восстановительное титрование может быть проведено по измерению E с использованием индикаторного электрода из благородного металла, чаще всего платины. Результаты определения методом потенциометрического титрования более точны, чем при использовании прямой потенциометрии, так как в этом случае вблизи точки эквивалентности небольшому изменению концентрации соответствует большое изменение потенциала индикаторного электрода.

К недостаткам потенциометрического титрования можно отнести не всегда быстрое установление потенциала после добавления титранта и необходимость во многих случаях проводить при титровании большое количество отсчетов.

Его возможности существенно расширились с разработкой новых ионоселективных электродов как индикаторных. Метод применяют при анализе мутных, загрязненных и окрашенных растворов в смешанных и неводных растворителях. [1,2,4]

5. Определение точки эквивалентности

Для определения конечной точки потенциометрического титрования можно использовать различные способы. Наиболее простой состоит в построении графика зависимости потенциала или pH от объема реагента (рис. 5 а). Затем визуально определяют среднюю точку участка, соответствующего вертикальному подъему кривой, и принимают ее за конечную точку. Предложены различные механические способы установления средней точки, но они ненамного улучшают точность ее нахождения.

Второй способ состоит в расчете изменения потенциала на единицу изменения объема реагента (т. е. нахождение $\partial E / \partial V$). График, построенный с использованием этого параметра как функции относительно объема, имеет острый максимум в конечной точке (рис. 5 б). С другой стороны, это отношение можно вычислить во время титрования и записать вместо потенциала. Как следует из данных, максимум находится между 24,3 и 24,4 мл; выбор 24,35 мл будет пригоден для большинства случаев.

Рисунок 5. Кривая потенциометрического титрования.

- а) титрование 2,433 мэкв Cl^- 0,1 н раствором $AgCl$; б) кривая по первой производной;
- в) кривая по второй производной.

Кривая титрования железа (II) раствором церия (IV) симметрична относительно точки эквивалентности. С другой стороны, каждый моль перманганата окисляет пять молей железа (II), что приводит к получению совершенно асимметричной кривой титрования. Обычно вблизи точки эквивалентности этих кривых изменения потенциала достаточно велики, и поэтому если за конечную точку принять среднюю точку круто восходящего участка кривой титрования, то ошибка титрования будет незначительна. Только в том случае, если требуется чрезвычайно высокая точность или, если работают с очень разбавленными растворами, следует учитывать этот источник ошибок. При необходимости можно ввести эмпирическую поправку, проведя титрование стандартного раствора. С другой стороны, когда ошибка обусловлена несимметричностью реакции, точное положение точки эквивалентности можно рассчитать теоретически.

Другие способы обнаружения конечной точки включают титрование до теоретически рассчитанного значения потенциала электрода или, лучше, до потенциала, эмпирически установленного при титровании стандартных растворов.

6. Схема решения задач потенциометрического титрования

Задача по потенциометрическому титрованию решается по схеме:

- записать уравнения реакции, протекающей в процессе потенциометрического титрования;
- построить кривую титрования в координатах $E - V$;
- вычислить отношения $\Delta E / \Delta V$ и записать их в соответствующую таблицу;
- построить на миллиметровой бумаге кривую титрования в координатах $\Delta E / \Delta V - V$, правильно подобрав масштаб для более точного определения точки конца титрования;
- определить конечную точку титрования $V_{экв.}$ по первому графику и его уточненное значение по второму графику;
- рассчитать массу определяемого элемента в анализируемом растворе;
- рассчитать массовую долю определяемого элемента в анализируемом образце.

6.1 Пример расчетной задачи в потенциометрическом титровании электрод титрование потенциометрический

В навеске сплава массой 1,2500 определяли содержание хрома потенциометрическим титрованием. При растворении сплава хром окислили до хромовой кислоты H_2CrO_4 . Титрование проводили раствором сульфата железа (II) с концентрацией $T(FeSO_4/Cr) = 0,005020$ г/мл. Вычислить массовую долю (масс. %) хрома в сплаве по следующим данным потенциометрического титрования.

Таблица 1

Результаты потенциометрического титрования хрома (VI) рабочим раствором железа (II)

Решение

Решение задачи включает следующие этапы:

1. Запись уравнения реакции, протекающей в процессе титрования.

2. Построение кривой титрования в координатах $E - V$.
3. Вычисление отношений $\Delta E / \Delta V$ и запись их в соответствующую таблицу.
4. Построение кривой титрования в координатах $\Delta E / \Delta V - V$.
5. Определение конечной точки титрования $V_{\text{экв.}}(\text{FeSO}_4)$ по первому графику и его уточненного значения по второму графику.
6. Расчет массы хрома в анализируемом растворе.
7. Расчет массовой доли хрома в анализируемом образце сплава.

Следуя указанному порядку приводим решение задачи.

1. Уравнение реакции, протекающей в процессе титрования. Определяемым элементом в сплаве является хром (VI), который титруют рабочим раствором сульфата железа (II). Этому процессу отвечает реакция

2. Построение кривой титрования в координатах $E - V$.

В соответствии с данными условия построим интегральную кривую зависимости $E - V$.

Рис. 1. Интегральная кривая потенциометрического титрования хрома (VI) рабочим раствором железа (II)

По этой кривой невозможно определить точку конца титрования. Даже при увеличении масштаба и построении только центральной части графика, то есть области скачка титрования (рис. 1, а), эквивалентный объем определить невозможно.

Рис.1, а. Центральная часть интегральной кривой потенциометрического титрования хрома (VI) рабочим раствором железа (II)

Поэтому переходим к построению кривой титрования в виде первой производной функции $E = f(V)$.

3. Вычисление отношений $\Delta E / \Delta V$ и запись их в соответствующую таблицу. На основе данных табл. 1 вычислим отношения $\Delta E / \Delta V$ и сопоставим их с соответствующими объемами (табл. 2).

Таблица 2

Данные для построения первой производной кривой потенциометрического титрования хрома (VI) рабочим раствором железа (II)

4. Построение кривой титрования в координатах $\Delta E / \Delta V - V$. На основе данных табл.8 построим центральную часть кривой потенциометрического титрования в координатах $\Delta E / \Delta V - V$

Рис 3. Кривая потенциометрического титрования хрома (VI) рабочим раствором железа(II) в координатах $\Delta E / \Delta V - V$

5. Определение конечной точки титрования $V_{\text{экв.}}(\text{FeSO}_4)$. В данном случае конечную точку титрования $V_{\text{экв.}}(\text{FeSO}_4)$ можно определить только по последнему варианту кривой титрования (рис.3). В этом случае она определяется очень четко:

$V_{\text{экв.}}(\text{FeSO}_4) = 15,4$ мл.

6. Расчет массы хрома в анализируемом растворе. По условию задачи известен титр

рабочего раствора сульфата железа по определяемому веществу - хрому, то есть количество граммов хрома, эквивалентное в данной реакции 1 мл рабочего раствора - сульфата железа. Эта величина составляет $T(\text{FeSO}_4/\text{Cr}) = 0,005020$ г/мл.

Эквивалентный объем рабочего раствора сульфата железа найден по графику $V_{\text{экв}}(\text{FeSO}_4) = 15,4$ мл. Поэтому масса хрома в анализируемом растворе вычисляется по формуле

$$m(\text{Cr}) = T(\text{FeSO}_4/\text{Cr}) \cdot V_{\text{экв}}(\text{FeSO}_4) = 0,005020 \cdot 15,4 = 0,07731 \text{ г.}$$

7. Расчет массовой доли хрома в анализируемом образце сплава. Зная навеску сплава $m_{\text{обр}}$ и массу хрома $m(\text{Cr})$ в этой навеске, можно рассчитать массовую долю хрома (масс. %) в анализируемом образце:

$$\omega(\text{Cr}) = [m(\text{Cr}) / m_{\text{обр}}] \cdot 100 \% = [0,07731 / 1,2500] \cdot 100 \% = 6,18 \%$$

Литература

1. А. П. Крешков. Основы аналитической химии. Физико-химические (инструментальные) методы анализа, Изд. «Химия», 1970, стр. 472.
2. Васильев В. П. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 2. Физико-химические методы анализа: Учеб. для студ. вузов, обучающихся по химико-технологическим специальностям - 2-е изд., перераб. и доп. - М.: Дрофа, 2002. - 384 с.
3. Основы аналитической химии. В 2 кн.: Учеб. для вузов/Ю.А.Золотов, Е.Н. Дорохова, В. И. Фадеева и др.; Под ред. Ю.А. Золотова.-М.: Высш. шк., 1996. ? 844 с.: ил.
4. Д. Скуг, Д. Уэст. Основы аналитической химии. В 2 кн.: Пер.с англ. под ред. Ю. А. Золотова. ? М.: Мир, 1979.- 919 с.
5. А.Т. Пилипенко, И.В. Пятницкий. Аналитическая химия: В 2 кн. - М.: Химия, 1990. ? 846 с.