

## Лекція 2.8

### Електрохімічні методи аналізу.

#### План

1. Потенціометричне титрування
2. Кондуктометричне титрування

#### 1. Потенціометричне титрування

Потенціометричне титрування застосовують для визначення концентрації розчинів сильних і слабких електролітів.

Основні переваги цього методу перед титриметричними методами аналізу з використанням індикаторів — високі точність і чутливість, а також можливість проводити визначення більш розбавлених розчинів. Крім того, потенціометричне титрування дає змогу визначати концентрацію кількох речовин у розчині без їх попереднього розділення та проводити титрування каламутних і забарвлених розчинів. Застосування неводних розчинників дає можливість проводити аналіз речовин, що не титруються у водних розчинах, розкладаються або не розчиняються у воді.

Принцип методу полягає у визначенні точки еквівалентності за результатами вимірювання ЕРС. Поблизу точки еквівалентності відбувається різка зміна (стрибок) ЕРС гальванічного елемента або потенціалу індикаторного електрода.

Для визначення концентрації розчинів складають гальванічне коло з *індикаторного електрода та електрода порівняння.*

Індикаторним називають електрод, який реагує на зміну активності визначуваного йона в розчині, електродом порівняння — електрод зі сталою величиною електродного потенціалу. Як зазначалося вище, як електроди

порівняння використовують хлорсрібний —  $\text{Ag} | \text{AgCl}, \text{KCl}$  та каломельний —  $\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl}$ .

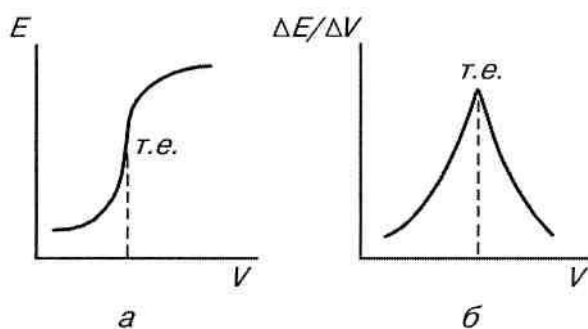


Рис. 10. Криві потенціометричного титрування розчину сульфатної кислоти лугом

а – інтегральна крива; б – диференціальна крива

Величина ЕРС гальванічного елемента контролюється в процесі титрування. Зміну електрорушійної сили під час титрування зображено на рис. 10.

Графік, зображений на рис. 10, а, називають *інтегральною кривою потенціометричного титрування*. Різка зміна електрорушійної сили, або стрибок ЕРС, що виникає внаслідок зміни потенціалу індикаторного електрода, відповідає точці еквівалентності. Величина стрибка залежить від концентрації електроліту та його сили. Наприклад, зі зменшенням сили кислоти та концентрації розчину стрибок титрування зменшується, тому при титруванні слабких кислот і основ або дуже розбавлених розчинів сильних кислот чи основ визначити точку еквівалентності важко, оскільки на кривій титрування не буде стрибка. У таких випадках використовують *диференціальну потенціометричну криву*, яку будують у координатах  $\Delta E/\Delta V$ —  $V$  (рис. 10, б), де  $\Delta E$  — зміна електрорушійної сили після добавляння кожного наступного об'єму титранту, а  $\Delta V$  — об'єм добавленого титранту. Точці еквівалентності відповідає максимум на такій кривій титрування.

Якщо в розчині є кілька йонів, що вступають у взаємодію з титрантом, то за певних умов відбувається ступінчасте осадження або нейтралізація аналізованих речовин. На кривій титрування (рис. 11) у цьому разі спостерігатиметься кілька стрибків ЕРС, або максимумів, кожен з яких відповідатиме нейтралізації чи осадженню певного йона.

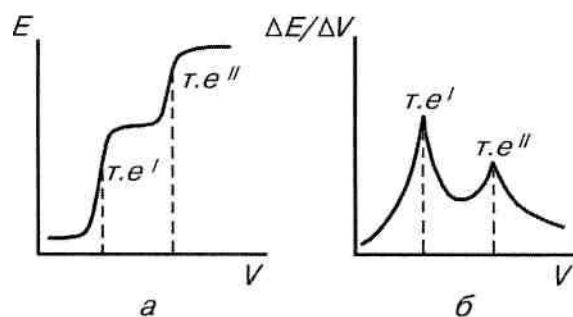


Рис. 11. Криві титрування суміші сульфатної і ацетатної кислот:

- а — інтегральна крива;
- б — диференціальна крива

Потенціометричні методи аналізу класифікують, як і звичайні об'ємні методи. В основу покладені різні типи хімічних реакцій: нейтралізації, осадження, комплексоутворення, окиснення-відновлення тощо.

Для прикладу розглянемо метод кислотно-основного потенціометричного титрування, який застосовують для визначення концентрації сильних і слабких кислот, основ та їхніх солей, коли неможливо застосовувати кольорові індикатори. Оскільки під час титрування відбувається зміна концентрації йонів Гідрогену, то як індикаторний електрод використовують скляний електрод з водневою функцією. У процесі титрування величина ЕРС гальванічного кола залежить від зміни рН середовища.

*Приклад.* Визначення концентрації хлоридної кислоти в шлунковому соку. У посудину для титрування відмірюють піпеткою 10,0 см<sup>3</sup> профільтрованого шлункового соку, додають 50,0 см<sup>3</sup> дистильованої води

і занурюють у цей розчин хлорсрібний і скляний електроди. За допомогою йономіра вимірюють величину ЕРС цього елемента. Розчин титрують 0,1 М розчином NaOH порціями по 0,5 см<sup>3</sup>, вимірюючи після додавання кожної порції титранту величину ЕРС. У процесі титрування ЕРС спочатку зростає повільно, потім спостерігається її різке збільшення (стрибок титрування), а далі ЕРС знову повільно збільшується. Титрування продовжують доти, доки різниця значень ЕРС між передостанньою і останньою порціями титранту не становитиме 2—5 мВ. За цими даними будують інтегральну та диференціальну криві титрування (рис. 12), знаходять точки еквівалентності та об'єм титранту і обчислюють концентрацію хлоридної кислоти.

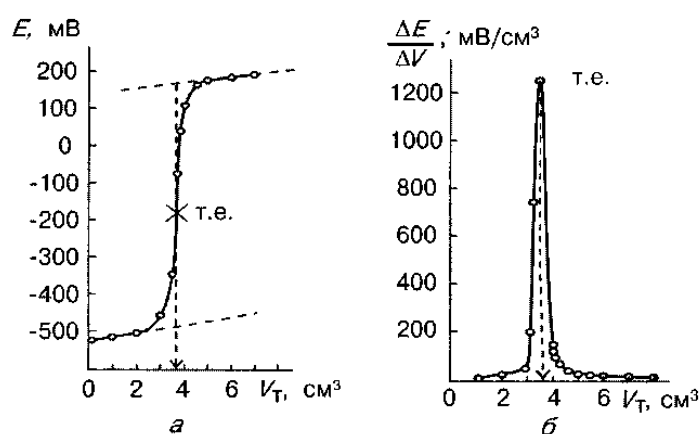


Рис. 12. Криві потенціометричного титрування шлункового соку:

а – інтегральна крива; б – диференціальна крива

У нашому прикладі точці еквівалентності відповідає об'єм титранту 3,8 см<sup>3</sup>. Концентрацію кислоти обчислюють за формулою:

$$C_{\text{екв}}(\text{HCl}) = \frac{C_{\text{екв}}(\text{NaOH}) \cdot V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{HCl}}} = \frac{0,1 \cdot 3,7}{10} = 0,037 \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

Отже, концентрація хлоридної кислоти в шлунковому соку дорівнює 0,037 моль/дм<sup>3</sup>.

У медичній практиці кислотність шлункового соку виражають у клінічних одиницях (кількість кубічних сантиметрів 0,1 М розчину лугу, витраченого на титрування 100,0 см<sup>3</sup> профільтрованого шлункового соку).

Одна клінічна одиниця відповідає концентрації хлоридної кислоти, що дорівнює  $1 \text{ ммоль/дм}^3$ , отже, кислотність досліджуваного соку становить 37 клінічних одиниць.

## 2. Кондуктометричне титрування

**Кондуктометричне титрування** — це електрохімічний метод аналізу, в якому точку еквівалентності знаходять за зміною електричної провідності розчину в процесі титрування. За даними вимірювань будують графік залежності питомої електричної провідності від об'єму добавленого титранту, який називають *кривою кондуктометричного титрування* (рис. 13).

Для визначення концентрації речовини методом кондуктометрії, як правило, придатні такі реакції, в результаті яких на кривих титрування спостерігається чіткий злам у точці еквівалентності. Найчастіше це протолітичні реакції, реакції осадження, комплексоутворення, окиснення-відновлення.

Найбільшого поширення набули методи кондуктометричного титрування, що ґрунтуються на використанні протолітичних реакцій. Оскільки під час кислотно-основних взаємодій у розчинах змінюється концентрація високо-рухливих йонів гідроксонію та гідроксид-іонів, криві титрування мають чітко виражені злами.

Розглянемо для прикладу криві титрування сильних та слабких кислот сильною основою. Якщо сильну кислоту, наприклад  $\text{HCl}$ , титрують лугом  $\text{NaOH}$ , то внаслідок реакції нейтралізації високорухливі йони  $\text{H}_3\text{O}^+$  та  $\text{OH}^-$  утворюють малодисоційовані молекули води, а в розчині накопичуються менш рухливі йони  $\text{Na}^+$ :



Тому електрична провідність розчину зменшується, досягаючи мінімуму в точці еквівалентності, коли в розчині знаходяться тільки

йони  $\text{Na}^+$  і  $\text{Cl}^-$ . При подальшому добавлянні лугу електрична провідність розчину знову зростає, оскільки збільшується концентрація високорухливих іонів  $\text{OH}^-$  (див. рис. 13, крива 1).

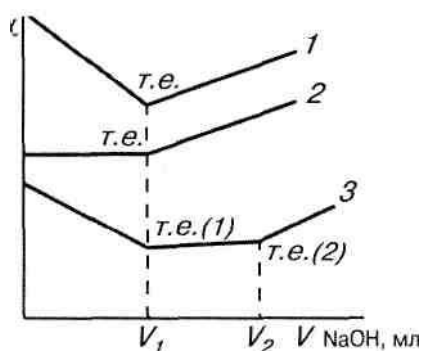


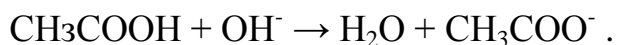
Рис. 13. Криві кондуктометричного титрування:

1 — сильної кислоти; 2 — слабкої кислоти;

3 — суміші сильної і слабкої кислот

(т. е. — точка еквівалентності)

У разі титрування слабкої кислоти, наприклад ацетатної  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , розчинном лугу зміна електричної провідності розчину відбуватиметься по-іншому. На рис. 13, крива 2 показано зміну питомої електричної провідності при титруванні ацетатної кислоти натрій гідроксидом:



До початку титрування основна кількість ацетатної кислоти перебуває в розчині в молекулярній формі і лише незначна її частина — у вигляді іонів  $\text{H}_3\text{O}^+$  та  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , тому електрична провідність вихідного розчину незначна. У процесі титрування електрична провідність розчину повільно збільшується внаслідок заміни ацетатної кислоти (слабкого електроліту) на натрій ацетат (сильніший електроліт). Після досягнення точки еквівалентності електрична провідність цього розчину різко зростає, оскільки в ньому з'являється надлишок високорухливих гідроксид-іонів.

При титруванні розчину суміші сильної і слабкої кислот лугом на кривій титрування спостерігаються дві точки еквівалентності. Оскільки сильна

кислота, наприклад HCl, зменшує йонізацію слабкої кислоти, зокрема CH<sub>3</sub>COOH, остання перебуватиме в розчині у вигляді молекул і практично не впливатиме на його електричну провідність.

Отже, до першої точки еквівалентності титрується сильна кислота і електрична провідність розчину зменшується. Після неї починає титруватися слабка кислота, електрична провідність розчину при цьому повільно збільшується до другої точки еквівалентності. Після цієї точки еквівалентності спостерігається більш різке збільшення електричної провідності за рахунок введення надлишку високорухливих гідроксид-йонів (див. рис. 13, крива 3). Подібні криві одержують при титруванні сильною або слабкою основи та їх сумішей сильною кислотою.

Визначивши графічно точку еквівалентності та об'єм витраченого розчину NaOH із співвідношення:

$$C_{\text{екв(к)}} V_{\text{к}} = C_{\text{екв(л)}} V_{\text{л}};$$

знаходимо молярну концентрацію еквівалента кислоти:

$$C_{\text{екв(к)}} = \frac{C_{\text{екв(л)}} V_{\text{л}}}{V_{\text{к}}}$$

де  $V_{\text{к}}$  — об'єм розчину кислоти;  $C_{\text{екв(к)}}$  — молярна концентрація еквівалента кислоти;  $V_{\text{л}}$  — об'єм розчину лугу, витраченого на титрування;  $C_{\text{екв(л)}}$  — молярна концентрація еквівалента лугу.

У разі титрування суміші сильною та слабкою кислот об'єм лугу, витраченого на титрування слабкої кислоти,  $V_{\text{л}}$  дорівнює різниці об'ємів  $V_2$  і  $V_1$  (див. рис. 13, крива 3).

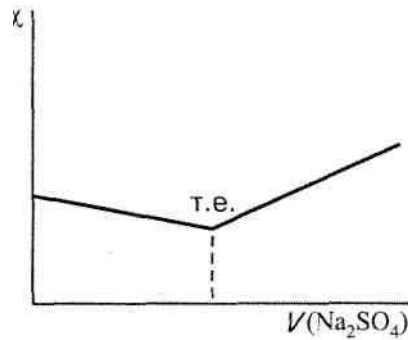
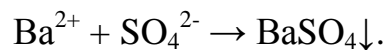


Рис.14. Крива кондуктометричного титрування барій хлориду натрій сульфатом

У кондуктометричному титруванні широко застосовують також і реакції осадження. Так, при взаємодії розчинів барій хлориду з натрій сульфатом утворюється важкорозчинний осад барій сульфату:



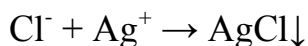
Під час титрування більш рухливі йони Барію, переходячи в осад, замінюються менш рухливими йонами Натрію. Внаслідок цього електрична провідність розчину зменшується. Після того, як усі йони Барію перейдуть в осад, при подальшому добавлянні розчину  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  електрична провідність знову починає збільшуватися за рахунок зростання концентрації йонів цього електроліту в досліджуваному розчині. Мінімум на кривій титрування відповідає точці еквівалентності (рис. 14).

Кондуктометричне титрування зручно застосовувати для визначення концентрації забарвлених та каламутних розчинів, коли неможливе застосування кольорових індикаторів для аналізу суміші електролітів, а також для титрування багатьох лікарських речовин у неводних розчинниках.

**Приклад. Визначення хлоридів у плазмі крові.** Метод ґрунтується на здатності хлорид-іонів осаджуватись йонами Аргентуму, що призводить до зменшення питомої електричної провідності досліджуваного розчину з наступним її зростанням після добавляння надлишку титранту.



Хімізм реакції виражається таким рівнянням:



**Хід визначення.** В електродну посудину вносять 1,0 см<sup>3</sup> плазми крові, додають 10,0 см<sup>3</sup> дистильованої води, суміш перемішують і титрують з мікробюретки по 0,1 см<sup>3</sup> 0,1 М розчином аргентум нітрату. За даними титрування будують графік кондуктометричного титрування, знаходять точку еквівалентності і за формулою:

$$C_{\text{екв(хлоридів)}} = \frac{C_{\text{екв(AgNO}_3)} V_{\text{AgNO}_3}}{V_{\text{роз}}}$$

обчислюють концентрації хлорид-іонів у досліджуваній пробі.

