

Потенциометрия

1. Основы потенциометрического анализа. Потенциометрический анализ включает прямую потенциометрию и потенциометрическое титрование. Потенциометрия в целом основана на измерении потенциала электрода, опущенного в исследуемый раствор, и нахождении зависимости между величиной потенциала и концентрацией определяемого иона.

Потенциал электрода связан с концентрацией веществ, участвующих в электродном процессе, известным уравнением Нернста:

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

где E^0 - стандартный потенциал системы; R - молярная газовая постоянная; T - абсолютная температура; n - число электронов, принимающих участие в электродной реакции; F - постоянная Фарадея; $[\text{Ox}]$ и $[\text{Red}]$ - концентрации окисленной и восстановленной форм окислительно-восстановительной системы соответственно. Если в формулу Нернста подставить значения физико-химических констант R и F и перейти от натурального логарифма к десятичному ($\ln a = 2,303 \lg a$), то для температуры 25°C (298 К) получим выражение:

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

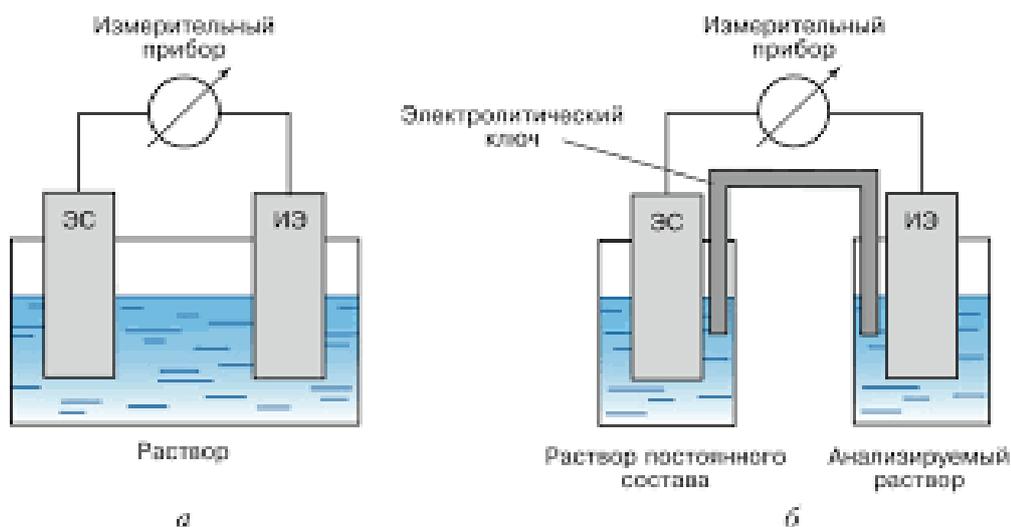
Если электрод металлический, то величина $[\text{Red}]$ — постоянная, поскольку концентрация атомов металла в самом металле - величина постоянная. Она учитывается в значении E^0 , а уравнение принимает вид:

$$E_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}} = E_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}^0 + \frac{0,059}{z} \lg [\text{Me}^{z+}]$$

Таким образом, *потенциал электрода является функцией концентрации ионов металла в растворе.*

Поскольку непосредственно измерить потенциал электрода (разность потенциалов между электродом и раствором) нельзя, то экспериментально определяют электродвижущую силу гальванического элемента,

составленного из двух электродов, которые погружены в один и тот же раствор (или в два различных по составу раствора, имеющих жидкостный контакт). ЭДС является разностью потенциалов этих электродов: $E = E_1 - E_2$. Итак, 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. Электроды в потенциометрическом анализе

Электроды сравнения - это полуэлементы, потенциал которых известен, постоянен и не зависит от состава анализируемого раствора. В качестве электродов сравнения используют каломельный и хлорсеребряный электроды. Устройство этих электродов рассматривалось в предыдущей лекции.

Индикаторные электроды могут быть металлическими и мембранными. *Металлические электроды* изготавливают из проволоки, пластинок или цилиндрических болванок. Они могут быть *активными* и *инертными*. В окислительно-восстановительных реакциях в качестве

инертных индикаторных электродов используют благородные металлы, такие как золото и платина. Они служат только переносчиками электронов от восстановленной формы к окисленной, причем та и другая находятся в растворе. От того, в какую сторону смещен окислительно-восстановительный процесс, зависит и потенциал такого электрода.

Активные электроды изготавливают из металлов, играющих роль восстановленной формы окислительно-восстановительной системы. Их потенциал является функцией активности их собственных ионов в растворе. Для изготовления таких электродов используется серебро, ртуть, свинец, медь и кадмий. Непригодными для этой цели оказываются железо, никель, вольфрам, хром, кобальт, так как их потенциалы невоспроизводимы вследствие кристаллической деформации в их структурах и образования оксидных слоев на поверхности. Металлические электроды могут служить в качестве индикаторных и по отношению к анионам, образующим труднорастворимые соединения с соответствующим катионом. Например, серебряный электрод может использоваться для определения содержания ионов серебра и для определения галогенид-ионов, образующих труднорастворимые соединения с серебром. Измеряемое вольтметром напряжение на электродах ячейки в соответствии с уравнением Нернста при комнатной температуре $E_{eq} = E^0 + 0.059 \lg a_{Ag^+}$ позволяет определять содержание серебра в анализируемом растворе.

Мембранные электроды в зависимости от материала мембраны подразделяются на четыре категории:

1. стеклянные электроды;
2. электроды с жидкими мембранами;
3. электроды с твердыми или осадочными мембранами;
4. электроды с газочувствительными мембранами.

Все мембранные электроды являются ионоселективными. По определению ИЮПАК (Международный союз теоретической и прикладной химии – International Union of Pure and Applied Chemistry – IUPAC),

"ионоселективные электроды – это сенсоры (чувствительные элементы, датчики), потенциалы которых линейно зависят от $\lg a$ определяемого иона в растворе".

Главное отличие всех ионселективных электродов от металлических состоит в том, что на ИСЭ не протекает никакой окислительно-восстановительной реакции. *Зависимость потенциала ИСЭ от состава раствора обусловлена равновесиями ионного обмена, комплексообразования, распределения и равновесиями осадок – раствор.* Эти электроды характеризуются тремя основными параметрами: электродная функция, селективность и время отклика.

Электродная функция. Электродная мембрана контактирует с двумя растворами анализируемым и внутренним. На обеих сторонах мембраны происходит обмен ионами с ионами обоих растворов. Поскольку активности ионов в растворе и в мембране различаются, то на обеих сторонах мембраны возникают граничные потенциалы E_1 и E_2 . Если и во внешний, и во внутренний растворы поместить электроды сравнения, то можно измерить разность потенциалов E_1 и E_2 , называемую мембранным потенциалом E_M

$$E_M = E_1 - E_2 = 0,059 \lg a_1 / a_2,$$

где a_1 и a_2 – активности ионов A^+ в анализируемом и во внутреннем растворах.

Поскольку активность ионов во внутреннем растворе постоянна, потенциал мембранного электрода фактически линейно зависит от активности ионов A^+ в анализируемом растворе: $E_M = \text{const} + 0,059 \lg a_1$.

Линейность функции сохраняется в определенном интервале активностей, определяемом природой мембраны. При низких концентрациях (для хороших электродов порядка $10^{-6}M$) электрод утрачивает электродную функцию. Точка перегиба на графике характеризует величину предела обнаружения.

Селективность. В идеальном случае электродная функция мембранного электрода зависит только от активности определяемых ионов M^{Z+} . Однако на

практике на величину потенциала наряду с определяемым влияют и другие ионы, присутствующие в растворе и, следовательно, частично тоже проходящие через мембрану. *Селективность (избирательность) электрода зависит от двух основных факторов:* способности ионов мембраны M_1 обмениваться с посторонними ионами раствора M_2 , а также от соотношения подвижностей этих ионов в мембране. Зависимость потенциала от активности определяемого и сопутствующего ионов выражается уравнением

$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} \lg(a(M_1) + K(M_1 / M_2) \cdot a(M_2)),$$

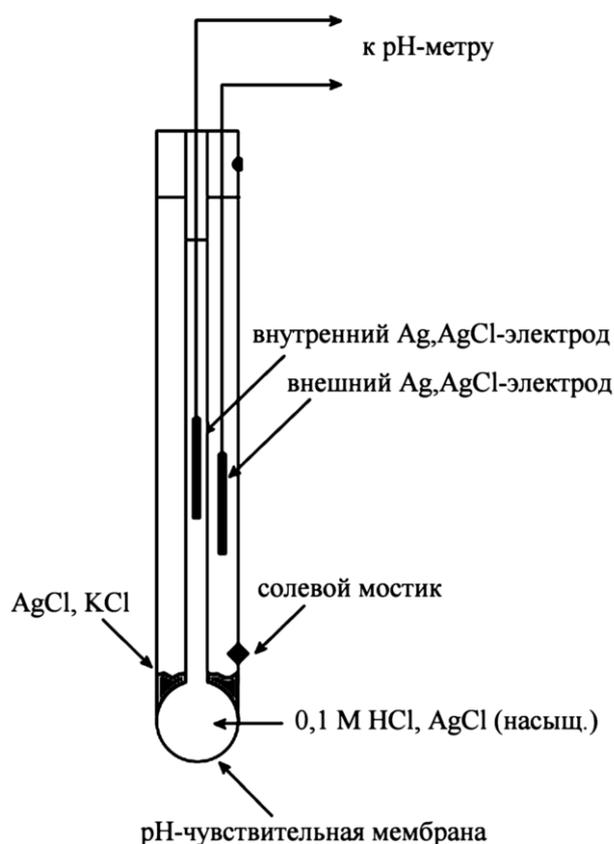
где K – коэффициент селективности, определяющий вклад посторонних ионов M_2 в возникновение электродного потенциала. *Чем меньше этот коэффициент, тем выше селективность электрода.* Если величина коэффициента селективности значительно меньше единицы, то такой электрод называют ионоселективным. Например, если для натриевого электрода величина $K(Na^+/K^+) = 3,6 \cdot 10^{-4}$, то это означает, что при измерении потенциала электрода раствор с концентрацией натрия, равной $3,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л, будет давать то же значение потенциала, что и раствор калия с концентрацией, равной 1 моль/л.

Время отклика – это время, требуемое на измерение концентрации раствора, которое определяют по изменению величины потенциала электрода с момента погружения его в раствор. В зависимости от природы мембраны время отклика меняется от нескольких секунд до нескольких минут. Этот параметр необходимо учитывать при использовании электрода для непрерывных измерений в потоке или при автоматизированных измерениях.

Стеклянные электроды. Стеклянный электрод для измерения рН имеет наибольшую известность и практическое применение. Удобство в работе и сравнительно меньшая зависимость от влияния посторонних примесей позволили ему практически полностью вытеснить все другие электроды, использовавшиеся ранее для тех же целей. Он применяется для определения рН не только истинных растворов, но и вязких жидкостей, его можно

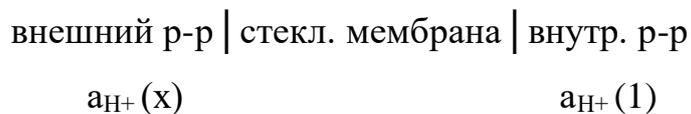
использовать в присутствии сильных окислителей и восстановителей, белковых веществ и газов.

Стеклянный электрод представляет трубку с напаянным полым шариком из рН-чувствительного стекла. рН-чувствительная мембрана имеет толщину от нескольких сотых до 0.1 мм. Наиболее широко используется стекло марки "корнинг 015" приблизительного состава: 22% оксида натрия, 6% оксида кальция, 72% оксида кремния. Внутрь трубки заливают раствор 0.1 М HCl, в который погружают хлорсеребряный электрод. Внешний вывод его



подсоединяют к одному из полюсов прибора для измерения рН. Каломельный (или второй хлорсеребряный) электрод присоединяют к другому полюсу ячейки.

При погружении электрода в раствор между поверхностью шарика и раствором происходит обмен ионами, в результате которого ионы натрия в поверхностных слоях замещаются ионами водорода. За счет этого устройство приобретает свойства водородного электрода. Между поверхностью стекла и раствором возникает разность потенциалов, величина которой зависит от концентрации ионов водорода в растворе. Схематически это можно представить следующим образом:



Потенциалы обоих электродов сравнения (внешнего и внутреннего) не зависят от рН и сохраняют свое значение во время измерения рН. Постоянен

и потенциал асимметрии. Поэтому зависимость потенциала ячейки от активности ионов водорода выражается уравнением: $E = K + 0,059 \lg a(\text{H}^+)$

Для того, чтобы стеклянная мембрана функционировала как рН - электрод, она должна быть предварительно гидратирована. С этой целью электрод предварительно выдерживается в воде или в 0.01 М растворе хлороводородной кислоты. В процессе гидратации адсорбируется примерно 50 мг воды на кубический сантиметр стекла. При этом происходит обмен между катионами натрия стекла и протонами раствора. Таким образом, при контакте с раствором приповерхностный слой стекла выступает в роли ионообменника, обменивая катионы, находящиеся в пустотах силикатного каркаса, на ионы H^+ . В результате поверхность гидратированной стеклянной мембраны состоит почти исключительно из кремниевой кислоты. Слой ее геля достигает толщины $10^{-4} - 10^{-5}$ мм. На внешней стороне геля все пустоты заняты ионами водорода. При движении внутрь геля ионы водорода все больше замещаются ионами натрия.

Стеклянный рН - чувствительный электрод обладает высокой специфичностью по отношению к ионам водорода в интервале рН от 2 до 9. Ошибка измерения в сильноокислых растворах, предположительно связана с разрушением стекла. В щелочных растворах селективность по отношению к щелочным металлам уменьшается, и электрод начинает реагировать не только на ионы водорода, но и на ионы калия, натрия и других щелочных металлов.

Промышленностью выпускаются сравнительно недорогие электроды, различные по форме и размерам. Наряду с наиболее распространенными погруженными электродами выпускаются специальные электроды, например, для измерения рН в капле, в потоке движущейся жидкости, микроэлектроды для физиологических исследований, позволяющие измерять рН внутри живой клетки, в полости зуба, в желудке и т.д.