

КАЗАНСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМ. А.М. БУТЛЕРОВА  
Кафедра аналитической химии

**ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ –  
КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ:  
ОТ ТЕОРИИ К ПРАКТИКЕ**

*Учебное пособие*

Казань – 2022

УДК 543.554

ББК 24.5

П64

*Печатается по рекомендации учебно-методической комиссии  
Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского  
(Приволжского) федерального университета  
(протокол № 6 от 10 марта 2022г.);*

**Авторы – составители:**

**Э.П. Медянцева, Р.М. Бейлинсон, Д.В. Брусницын, В.А. Чистова**

**Рецензенты:**

профессор кафедры аналитической химии, сертификации и менеджмента качества КНИТУ, д.х.н. **С.Ю. Гармонов;**  
профессор кафедры неорганической химии, химического института им. А.М. Бутлерова КФУ, д.х.н. **Н.А. Улахович**

**Потенциометрия – количественные определения: от теории к практике:** учебное пособие к практическим занятиям по потенциометрии / авторы – сост.: Э.П. Медянцева, Р.М. Бейлинсон, Д.В. Брусницын и др. – Казань: Редакционно-издательский центр «Школа», 2022. – 110 с.

Учебное пособие предназначено для студентов второго курса Химического института им.А.М.Бутлерова (специалитета: 04.05.01 – Фундаментальная и прикладная химия, бакалавриата: 04.03.01 - Химия) для углубленного изучения отдельных разделов лекционного курса «Аналитическая химия», обоснования и получения практических навыков работы в области различных вариантов потенциометрии. В пособии уделено внимание теоретическим вопросам потенциометрии как одного из электрохимических методов анализа. Обращается особое внимание на аналитические возможности разных вариантов потенциометрии. Описаны практические работы, связанные с определением отдельных лекарственных препаратов, пищевых продуктов, контролем производственных процессов и анализа объектов окружающей среды методом потенциометрии.

Учебное пособие представляет интерес и для студентов второго курса Института фундаментальной медицины и биологии (специалитета: 33.05.01 - Фармация) и при проведении специальных курсов для магистров химического института им. А.М. Бутлерова, изучающих потенциометрию как один из методов количественного определения широкого круга веществ.

© Медянцева Э.П., Бейлинсон Р.М.,  
Брусницын Д.В., Чистова В.А., 2022

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	5
<b>1. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА</b> .....	6
1.1. Основные положения.....	6
1.2. Электроды в потенциометрии.....	9
1.2.1. Процессы на электродах.....	10
1.2.2. Стандартные электроды.....	11
1.2.3. Индикаторные электроды.....	12
1.2.3.1. Индикаторные электроды, используемые в рН-метрии.....	13
1.2.3.2. Индикаторные электроды, используемые в ионометрии.....	17
1.2.3.3. Индикаторные электроды, используемые при потенциометрическом титровании.....	22
1.3. Способы нахождения конечной точки титрования.....	22
1.4. Титрование в неводных средах.....	24
1.5. Вопросы для самоконтроля.....	26
<b>2. ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ (ИОНОМЕТРИЯ)</b> .....	29
2.1. Буферные растворы и измерение рН.....	29
2.1.1. Подготовка стеклянного электрода к работе.....	29
2.1.2. Приготовление буферных растворов.....	31
2.1.3. Измерение рН буферного раствора на рН-метре.....	44
2.2. Работа с другими ионоселективными электродами.....	46
2.2.1. Определение основных характеристик ионоселективного электрода.....	46
2.2.2. Определение коэффициентов селективности ионоселективных электродов.....	49
2.2.3. Определение нитрат-ионов в растительном материале.....	51
2.2.4. Определение фторид-ионов в зубной пасте.....	53
2.2.5. Определение концентрации ионов меди (II) в электролите меднения.....	56
<b>3. ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ (ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ)</b> .....	58
3.1. Потенциометрическое кислотно-основное титрование.....	58
3.1.1. Титрование сильной кислоты.....	58
3.1.2. Определение лекарственных веществ потенциометрическим титрованием.....	59
3.1.3. Потенциометрическое определение слабых органических кислот (бензойной, аскорбиновой, ацетилсалициловой).....	64
3.1.4. Определение констант диссоциации слабых кислот и оснований... ..	66
3.1.5. Потенциометрическое определение неорганических кислот.....	66

3.1.6. Определение сильной и слабой кислот при совместном присутствии.....	73
3.2. Потенциометрическое окислительно-восстановительное титрование	76
3.2.1. Определение кобальта (II) в растворе.....	76
3.2.2. Определение железа (II) в соли Мора.....	77
3.2.3. Определение железа (II) в лекарственных формах.....	78
3.2.4. Определение гидрохинона в растворе.....	80
3.3. Потенциометрическое комплексонометрическое титрование.....	81
3.3.1. Комплексонометрическое определение железа (III) в растворе.....	81
3.3.2. Комплексонометрическое определение железа (III) в лекарственном препарате.....	83
3.4. Потенциометрическое титрование по методу осаждения.....	84
<b>4. Контрольные вопросы к практическим работам.....</b>	<b>87</b>
4.1. Общие вопросы к методам потенциометрии.....	87
4.2. Вопросы к отдельным работам.....	87
<b>ЛИТЕРАТУРА.....</b>	<b>98</b>
<b>ГЛОССАРИЙ.....</b>	<b>100</b>

## ВВЕДЕНИЕ

В учебном пособии представлены основные теоретические положения, на которых базируется метод потенциометрии как один из электрохимических методов, приведены отдельные задачи, решаемые с использованием вариантов потенциометрии, и практические работы. Уделено внимание контрольным вопросам к практическим работам, роль которых заключается в том, чтобы лучше разобраться в особенностях проведения эксперимента в потенциометрическом варианте, а также проверить свои знания с их помощью и использовать для этих целей вопросы для самоконтроля и тесты. В случае затруднений можно воспользоваться глоссарием.

Учебное пособие служит дополнительным средством профилизации студентов, реализует на практике принцип междисциплинарного обучения, при котором студенты, осваивая разделы потенциометрии, знакомятся с основными понятиями и положениями специальных дисциплин профессионального цикла. Учебное пособие, посвященное одному из электрохимических методов анализа, способствует формированию следующих компетенций:

- способен анализировать, интерпретировать и обобщать результаты экспериментальных и расчетно-теоретических работ химической направленности ОПК-1;

- способен проводить химический эксперимент с использованием современного оборудования, соблюдая нормы техники безопасности (ОПК-2);

- способен планировать работы химической направленности, обрабатывать и интерпретировать полученные результаты с использованием теоретических знаний и практических навыков решения математических и физических задач (ОПК-4);

- способен представлять результаты профессиональной деятельности в устной и письменной форме в соответствии с нормами и правилами, принятыми в профессиональном сообществе (ОПК-6).

# 1. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

## 1.1. Основные положения

Потенциометрия – это электрохимический метод определения активности ионов, основанный на измерении равновесного потенциала электрода, погруженного в испытуемый раствор. Обычно измеряют

В основе метода лежит уравнение Нернста:

$$E_X = E^0 + \frac{RT}{nF} \times \ln a_M \quad (1)$$

где  $E_X$  – потенциал металлического электрода при данной концентрации ионов металла в растворе;  $E^0$  – потенциал этого же электрода в растворе с концентрацией ионов, равной единице (стандартный потенциал);  $a_M$  – активность ионов металлов;  $R$  – молярная газовая постоянная, равная 8.314 Дж/град×моль;  $T$  – абсолютная температура, в градусах Кельвина, К;  $F$  – постоянная Фарадея, равная 96500 Кл;  $n$  – число электронов, принимающих участие в реакции.

Активность связана с концентрацией иона металла зависимостью:

$a_M = f \times C_M$ , где  $f$  – коэффициент активности,  $C_M$  – концентрация ионов металла. В разбавленных растворах коэффициент активности близок к единице, поэтому можно пользоваться другой формой уравнения Нернста:

$$E_X = E^0 + \frac{RT}{nF} \times \ln C_M \quad (2)$$

Если в уравнение (2) подставить вместо  $R$  и  $T$  соответствующие значения (температуру принимают равной 25°C) и учесть коэффициент перехода от натуральных логарифмов к десятичным (2.3026), то оно получит следующий вид:

$$E_X = E^0 + \frac{0.059}{n} \times \lg C_M \quad (3)$$

В тех случаях, когда измерения проводят в растворах, содержащих ионы одного и того же металла в различных степенях окисления, применяют инертный металлический электрод, чаще всего платиновый, потенциал которого зависит от соотношения концентраций окисленной (Окс) и восстановленной (Вос) форм ионов:

$$E_X = E_{\text{Окс/Вос}}^0 + \frac{0.059}{n} \times \lg \frac{[\text{Окс}]}{[\text{Вос}]} \quad (4)$$

Уравнения (3), (4) лежат в основе потенциометрического метода анализа. Потенциал отдельного электрода измерить невозможно, поэтому используют гальванический элемент (электролитическую ячейку) с двумя электродами: на одном из электродов протекает электрохимическая реакция с участием определяемого вещества (иона) и этот измерительный электрод носит название *индикаторного*, в качестве второго электрода используют электрод, потенциал которого известен и имеет постоянное значение в исследуемой среде. Измеряют электродвижущую силу (ЭДС) полученного гальванического элемента.

Существуют два основных варианта использования этих положений в электроаналитической химии. Первый вариант – это измерение потенциала электрода, погруженного в испытуемый раствор, и вычисление концентрации определяемых ионов непосредственно по уравнению (3). Такой способ называют *прямой потенциометрией* (абсолютной). Применяется он, в первую очередь, для определения концентрации водородных ионов (рН-метрия), а также для определения активности различных ионов (ионометрия). Для аналитических определений удобнее использовать концентрацию веществ. Однако ее расчет по значению активности не всегда возможен, т.к. ионная сила обычно неизвестна. Поэтому используют специальные приемы, учитывающие или компенсирующие действие ионной силы раствора. К ним относятся: метод градуировочного графика и метод добавок. В настоящее время прямая потенциометрия находит применение в пищевой промышленности: определение щелочных металлов в пищевых продуктах, кальция в детском питании, в полуфабрикатах сахарного производства, фтора в питьевой воде, йода в морских водорослях, хлорид-ионов в молочных продуктах, нитратов в сельскохозяйственном сырье и сельскохозяйственных продуктах, для определения отдельных лекарственных препаратов, контроле производственных процессов и анализе объектов окружающей среды.

Второй вариант – это метод *потенциометрического титрования*. Сущность метода заключается в том, что в испытуемый раствор

погружают индикаторный электрод и титруют раствор, измеряя в процессе титрования потенциал электрода. Концентрация определяемых ионов изменяется в зависимости от объема прибавленного рабочего раствора неравномерно: сначала изменение невелико, затем становится более заметным и, наконец, в точке эквивалентности достигает наибольшего значения. Из уравнения (4) видно, что потенциал электрода зависит от концентрации ионов в растворе, поэтому он также изменяется, причем максимальное изменение соответствует эквивалентному отношению реагирующих веществ. По зависимости потенциала от объема рабочего раствора можно установить точку эквивалентности как точку перегиба кривой титрования. Ордината в точке перегиба соответствует потенциалу электрода в конце титрования, абсцисса – объему титранта, израсходованного на определение концентрации раствора. Таким образом, *потенциометрическое титрование представляет обычный титриметрический метод анализа; особенность его заключается в том, что точку эквивалентности определяют по характерному изменению потенциала электрода в процессе титрования.*

Потенциометрическое титрование по своим возможностям значительно превосходит титриметрический метод с применением цветных индикаторов и обладает по сравнению с ним следующими преимуществами:

1. Большой правильностью и точностью результатов определения, поскольку субъективная оценка конца титрования заменяется объективными показателями чувствительных приборов.

2. Большой чувствительностью, т.е. при той же точности позволяет определять меньшие количества вещества.

3. Позволяет осуществлять титрование в мутных или окрашенных растворах, когда затруднительно или вовсе исключено использование цветных индикаторов.

4. Дает возможность дифференцированно определять смеси веществ в одной порции исследуемого раствора.

5. Отсутствием индикаторных погрешностей.

6. Допускает автоматизацию процесса титрования.



## 1.2. Электроды в потенциометрии

*Электроды* – это устройства, посредством которых устанавливают процесс переноса или разделения зарядов, возникающих на поверхности раздела фаз, а также при помощи которых создают и изменяют направление тока.

Электрод является электронным проводником тока, погруженным в ионный проводник тока. На поверхности электрода меняется тип проводимости - ионная проводимость переходит в электронную. Таким образом, под *электродом* понимают границу раздела, на которой электронный механизм переноса заряда меняется на ионный и наоборот.

Можно выделить несколько типов электродов, используемых в потенциометрии. Электродами могут служить металлы, представляющие восстановленную форму обратимой окислительно-восстановительной системы (Ag, Cu и т.д.). При погружении такого электрода в раствор электролита, содержащий одноименный с металлом электрода ион, создается разность потенциалов между электродом и раствором, которая зависит от активности соответствующего иона металла. В этом случае говорят об *электродах первого рода*.

Электроды, изготовленные из инертного материала (например, Pt, Au), служат переносчиками электронов от восстановленной формы к окисленной, и их потенциал является функцией соотношения активностей окисленной и восстановленной форм определяемого вещества. Это – *окислительно-восстановительные электроды*.

Если металлический электрод (например, Ag) покрыть тонким слоем труднорастворимого соединения (AgCl), и поместить в раствор содержащий одноименный с труднорастворимым соединением анион (например, Cl<sup>-</sup>), то разность потенциалов зависит от активности соответствующего аниона в растворе. В этом случае мы имеем дело с *электродом второго рода (Ag/ AgCl/ Cl<sup>-</sup>)*.

Если же слой труднорастворимого соединения содержит второй катион, который тоже образует с анионом труднорастворимое соединение, но с большей растворимостью, чем растворимость соединения металла электрода (например, Ag/Ag<sub>2</sub>S/CuS), то разность

потенциалов зависит от активности второго катиона в растворе. В этом случае получаем *электрод третьего рода*.

*Ионоселективные электроды* представляют собой электрохимические полуэлементы, в которых разность потенциалов на границе раздела фаз электродный материал - электролит зависит от активности определяемого иона в растворе. Важнейшей составной частью ионоселективных электродов является полупроницаемая мембрана – тонкая пленка, отделяющая внутреннюю часть электрода (внутренний раствор) от анализируемого (или твердоконтактные кристаллические), обладающие способностью участвовать в реакциях ионного равновесия преимущественно с ионами (веществами) только одного вида.

### 1.2.1. Процессы на электродах

В потенциометрии применяют гальванический элемент, включающий два электрода.

Потенциал индикаторного электрода зависит от активности (концентрации) определяемых ионов в растворе.

Для измерения потенциала индикаторного электрода в раствор погружают второй электрод, потенциал которого не зависит от концентрации определяемых ионов. Такой электрод называется *электродом сравнения* или *стандартным электродом*.

Потенциал индикаторного электрода ( $E_{инд}$ ) измеряют по отношению к стандартному электроду ( $E_{ст}$ ), имеющему известный и постоянный потенциал, и определяют разность потенциалов этих электродов ( $E_x$ ) (уравнение 5):

$$E_x = E_{инд} - E_{ст}. \quad (5)$$

Способы измерения могут быть различны в зависимости от цели анализа, требуемой точности и имеющейся в лаборатории аппаратуры. Более точен компенсационный метод, когда искомую разность потенциалов измеряют при отсутствии тока в цепи. Для этого пользуются специальными приборами-потенциометрами, позволяющими измерять потенциалы электродов с большой точностью.

В потенциометрическом анализе важно правильно выбрать подходящий индикаторный электрод и стандартный электрод.

### 1.2.2. Стандартные электроды

Величины потенциалов стандартных электродов хорошо проверены и известны. Все эти электроды представляют электроды второго рода, содержащие раствор электролита с анионом малорастворимой соли в большой концентрации. Часто применяется насыщенный раствор такой соли. Такое устройство обеспечивает неизменяемость потенциала электрода даже в том случае, если через него протекает электрический ток. Это первое требование, которое предъявляется к стандартным электродам. Электрод второго рода представляет систему, в которой концентрация ионов металла определяется уравнением 6:

$$\begin{aligned} & \text{M} | \text{MA}_{(\text{тв})} | \text{A}^- \\ & (\text{твердая фаза}) | (\text{насыщенный раствор}), \\ & [\text{M}^+] = \frac{K_s}{[\text{A}^-]} \end{aligned} \quad (6)$$

где  $K_s$  – это константа растворимости (ПР - произведение растворимости) малорастворимого соединения МА.

Предположим, что стандартный электрод включен как анод. Тогда при прохождении тока на аноде будет происходить реакция (уравнение 7):



В присутствии избытка анионов  $\text{A}^-$  образовавшиеся катионы металла переходят в твердую фазу МА. Концентрация анионов  $\text{A}^-$  при этом изменяется мало. Поэтому в соответствии с уравнением (6) концентрация ионов металла, а, следовательно, и потенциал электрода остается неизменным.

Электроды сравнения должны обладать обратимостью, воспроизводимостью и стабильностью. В качестве стандартных электродов чаще всего используют насыщенный каломельный электрод, хлоридсеребряный электрод и ртутно-сульфатный электрод.

**Каломельный электрод.** Каломельный насыщенный электрод представляет электролитическую цепь:  $\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{Cl}_{2(\text{тв})} | \text{KCl}_{(\text{нас})}$

Потенциал каломельного электрода определяется выражением 8:

$$E_x = E^0 - 0.058 \times \lg[Cl^-] \quad (8)$$

Концентрация хлорид-ионов в насыщенном растворе KCl постоянна, следовательно, потенциал каломельного электрода также будет постоянной величиной. Потенциал такого электрода по отношению к водородному электроду составляет 0.246 В.

**Хлоридсеребряный электрод.** Чтобы приготовить такой электрод, серебряную проволоку погружают в насыщенный раствор хлористого калия, содержащий небольшое количество хлористого серебра. Лучше хлористое серебро предварительно расплавить и серебряную проволоку окунуть в расплавленную массу. После охлаждения на электроде получается равномерный слой хлористого серебра, который хорошо проводит электрический ток. Затем электрод погружают в насыщенный раствор хлористого калия. Стандартный потенциал хлоридсеребряного электрода равен 0.222 В.

### 1.2.3. Индикаторные электроды

В потенциометрии используют два основных класса индикаторных электродов: металлические и мембранные. Эти электроды отличаются по механизму формирования измеряемого потенциала.

1. Электроды, на межфазных границах которых протекают реакции с участием электронов, называют электронообменными. К ним относятся все металлические электроды. Среди них различают активные (электроды первого, второго и третьего родов) и инертные (окислительно-восстановительные) металлические электроды.
2. В механизме формирования потенциалов активных металлических электродов (электроды первого, второго и третьего родов), кроме того, участвуют ионы металлов, находящиеся в растворе на границе раздела фаз и металлы в составе кристаллической решетки. Такой механизм носит название электронно-ионный.
3. Электроды, на межфазных границах которых протекают ионообменные реакции, называют мембранными или ионообменными (ионоселективными).

К индикаторным электродам предъявляют некоторые специальные требования:

1. Индикаторные электроды должны быть обратимыми по отношению к одному виду ионов.

2. Индикаторные электроды должны быть химически устойчивы по отношению к веществам, находящимся в растворе.

3. Потенциал индикаторного электрода должен устанавливаться быстро.

### 1.2.3.1. Индикаторные электроды, используемые в рН-метрии

Для потенциометрического определения рН применяют водородный, хингидронный и стеклянный электроды.

**Водородный электрод.** Водородный электрод для практических целей используется сравнительно редко, но его потенциал служит эталоном нулевого потенциала. Он представляет платиновую пластинку, электролитически покрытую платиновой чернью, которую насыщают газообразным водородом. При погружении такого электрода в раствор кислоты с определенной концентрацией между водородом ( $H_2$ ) и ионами водорода в растворе ( $H^+$ ) устанавливается равновесие, и потенциал электрода определяется уравнением: ( $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$ )

$$E_x = E^0 + 0.058 \times \lg[H^+] \quad (9)$$

Стандартный потенциал водородного электрода принят равным нулю, поэтому уравнение (9) упрощается:

$$E_x = 0.058 \times \lg[H^+] \quad (10)$$

откуда

$$pH = - \frac{E_x}{0.058} \quad (11)$$

Водородным электродом можно измерить концентрацию водородных ионов в широких пределах (от 1 до 14 рН), в кислых и щелочных растворах, что является главным преимуществом этого электрода. Однако водородный электрод имеет существенные недостатки:

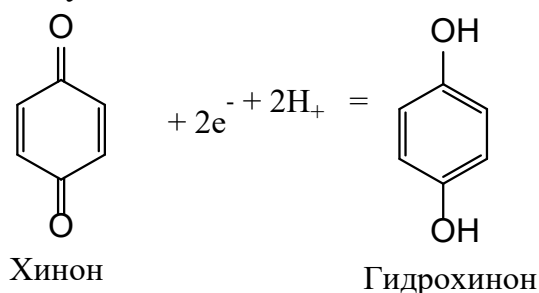
1. водород необходимо очень тщательно очищать, т.к. многие вещества отравляют водородный электрод (сероводород, мышьяковистый водород, кислород и др.);

2. перед каждым измерением необходимо полностью насыщать платиновую чернь водородом, что обычно требует много времени;

3. равновесный потенциал устанавливается медленно, особенно в щелочных растворах;

4. электрод нельзя применять в растворах, содержащих сильные окислители или восстановители.

**Хингидронный электрод.** Хингидрон – малорастворимое молекулярное соединение хинона и гидрохинона –  $C_6H_4O_2 \times C_6H_4(OH)_2$ . В растворе хингидрон расщепляется, образуя обратимую окислительно-восстановительную систему:



Состояние равновесия между окисленной и восстановленной формами зависит от концентрации водородных ионов раствора.

Насыщенный раствор хингидрона с погруженным в него платиновым электродом называется хингидронным электродом.

Потенциал такого электрода определяется уравнением 12:

$$E_X = E_{\text{Окс/Вос}}^0 + \frac{0.058}{2} \times \lg \frac{[C_6H_4O_2] \times [H^+]^2}{[C_6H_4(OH)_2]} \quad (12)$$

В растворе хингидрона концентрации хинона (Окс) и гидрохинона (Вос) одинаковы, поэтому

$$E_X = E_{\text{Окс/Вос}}^0 + 0.058 \times \lg[H^+] \quad (13)$$

или

$$pH = \frac{E_{\text{Окс/Вос}}^0 - E_X}{0.058} \quad (14)$$

Стандартный потенциал  $E^0$  равен 0.704 В. Таким образом, измеряя потенциал хингидронного электрода, можно затем легко вычислить рН или концентрацию водородных ионов раствора.

Для приготовления хингидронного электрода в анализируемый раствор вносят щепотку хингидрона, раствор перемешивают некоторое время, а затем в него погружают платиновый электрод.

Равновесие между электродом и раствором устанавливается очень быстро. Главное преимущество хингидронного электрода – простота устройства. Однако этот электрод нельзя использовать для измерения рН в щелочных растворах. При рН более 9 гидрохинон очень легко окисляется кислородом воздуха, и раствор сразу же становится бурым. В этих условиях показания электрода неправильны. Кроме того, хингидронный электрод так же, как и водородный, нельзя применять для определения рН в средах, содержащих сильные окислители или восстановители.

**Стекланный электрод.** При изготовлении такого электрода на конце трубки выдувают шарик с тонкими стенками. Обычно применяют легкоплавкое стекло, в состав которого входит 75% кремниевой кислоты, 6% оксида кальция и 22% оксида натрия. Внутрь трубки наливают стандартный раствор кислоты (0.1 н раствор хлороводородной кислоты), и погружают туда стандартный электрод, например, хлоридсеребряный, который выполняет роль внутреннего электрода сравнения. Трубку с раствором хлороводородной кислоты и стандартным электродом погружают в исследуемый раствор. На границе двух фаз - тонкой стеклянной пленки и водного раствора с определенной концентрацией водородных ионов возникает разность потенциалов, обусловленная диффузией ионов водорода в гелевый слой на поверхности стекла. Величина разности потенциалов пропорциональна концентрации водородных ионов. На этом явлении основано действие стеклянного электрода. ЭДС этой цепи связана с активностью ионов водорода в растворе уравнением 15:

$$E_x = const + 0.058 \times \lg[H^+] \quad (15)$$

где *const* - постоянная, которая зависит, в основном, от сорта стекла.

Стекланный электрод имеет ряд преимуществ по сравнению с другими рассмотренными электродами для измерения рН:

1. Он пригоден для измерения концентрации ионов  $H^+$  в области от 0 до 12-13 рН.

2. Электрод нечувствителен к различным примесям в растворе, он не отравляется и им можно пользоваться для измерения рН в растворах, содержащих сильные окислители и восстановители, а также катионы отдельных металлов.

Одна из причин погрешности стеклянного электрода может быть обусловлена потенциалом асимметрии. Две стороны стеклянной мембраны даже если по обе стороны шарика стеклянного электрода находится один и тот же раствор обладают несколько отличными друг от друга свойствами. Между одинаковыми вспомогательными электродами, находящимися внутри и снаружи стеклянного электрода, всегда имеется небольшая разность потенциалов. Поскольку потенциалы двух вспомогательных электродов равны по величине и противоположны по знаку, эта разность потенциалов обусловлена *асимметрией* двух сторон стеклянной мембраны.

Причины асимметрии. Любое воздействие, способное изменять состав и ионообменные свойства мембраны, может влиять на потенциал асимметрии. Некоторые из наиболее важных причин:

1. Изменение сорбционной способности поверхностного слоя стеклянной мембраны за счет, например, потери щелочных металлов при тепловой обработке в процессе изготовления стеклянного шарика; дегидратация набухшего поверхностного слоя: высушивание или продолжительное выдерживание в дегидратирующем растворе.

2. Разрушение набухшего поверхностного слоя: механическое воздействие, химическая обработка.

3. Нарушение обменной способности по отношению к ионам водорода: адсорбция чужих ионов, жирные пленки и поверхностно-активные вещества.

Возникновению асимметрии способствует неодинаковое напряжение на двух сторонах стеклянной поверхности. Если пустоты на одной из поверхностей кремнекислородной решетки становятся заметно искаженными и отличными по величине и форме от пустот на другой поверхности, то нарушается равновесие переноса ионов между стеклом и раствором и возникает асимметрия. Вымачивание перед работой стеклянного электрода в 0.1 М растворе хлороводородной кислоты уменьшает потенциал асимметрии. Нивелируют влияние этого потенциала путем градуировки стеклянного электрода по стандартным буферным растворам.

Водородная функция стеклянного электрода нарушается в сильноокислой (при рН около 0) и сильнощелочной областях (при рН



больше 10). Причинами могут быть: возможное растворение стекла в сильноокислой среде, конкуренция катионов щелочных металлов с протонами. Использование стекол разного состава (например, литиевых) позволяет уменьшить щелочную ошибку в десятки раз.

### 1.2.3.2. Индикаторные электроды, используемые в ионометрии

Ионоселективные электроды (ИСЭ) позволяют специфически количественно определять большое число веществ, в том числе простые неорганические ионы и сложные органические соединения. Небольшой расход исследуемого вещества, а также простота и экспрессность процесса измерения позволяют использовать ИСЭ в самых различных исследованиях. По существу, ИСЭ подобны хорошо известным стеклянным электродам для измерения рН. Техника измерения такими электродами аналогична технике измерения рН.

Основными характеристиками ИСЭ являются электродная функция, селективность и время отклика. Электрод имеет нернстовскую электродную функцию в интервале активностей (концентраций), где зависимость потенциала ( $E_X$ ) от  $-lg a_A$  ( $pA$ ) линейна и имеет угловой коэффициент  $0.058/n$  ( $B/pA$ ). Величина концентрационного интервала зависит от природы мембраны. При низких концентрациях электрод утрачивает электродную функцию. Значение  $pA$ , найденное как перпендикуляр из точки перегиба на ось абсцисс, характеризует величину предела обнаружения.

Селективность электрода определяется коэффициентом селективности. Коэффициент селективности ( $K_{A/B}$ ) характеризует способность ионоселективного электрода отличать определяемый ион ( $A$ ) от посторонних ионов ( $B$ ). Если ионоселективный электрод в паре с соответствующим электродом сравнения погружен в раствор, содержащий исследуемый ион, то ЭДС цепи описывается уравнением Никольского-Эйзенмана (уравнение 16):

$$E_X = const \pm \frac{2.3RT}{z_A F} \times \lg \left[ a_A + \sum_{n=1}^n K_{A/B} a_B^{\frac{z_A}{z_B}} \right] \quad (16)$$

где  $a_A$  и  $a_B$  - активности анализируемого и мешающих ионов в пробе,  $z_A$  и  $z_B$  - заряд анализируемого и мешающего ионов,  $K_{A/B}$  -

коэффициент селективности. Чем меньше величина  $K_{A/B}$ , тем выше селективность определения соответствующим ионоселективным электродом.

Время отклика – время, затрачиваемое на установление постоянного значения потенциала электрода в растворе, содержащем определяемую концентрацию вещества. Его находят по зависимости потенциала электрода от времени с момента погружения в анализируемый раствор.

В зависимости от применяемого электродно-активного материала ионоселективные электроды можно разделить на электроды с твердой и жидкостной мембранами. Электроды с твердой мембраной можно, в свою очередь, подразделить на стеклянные электроды, электроды с кристаллической мембраной и гомогенные или гетерогенные осадочные мембранные электроды.

#### ***Электроды с твердыми мембранами***

*Стеклянные электроды.* Использование при изготовлении стеклянных электродов для рН-метрии новых видов алюмосиликатных стекол, которые наряду с чувствительностью к ионам водорода обладают и высокой специфичностью к ионам натрия, привело к созданию Na-селективных электродов. Можно указать следующие Na-селективные стекла: 11%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 18%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , остальное  $\text{SiO}_2$ ; 10.6%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 10%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , остальное  $\text{SiO}_2$ .

Попытки изготовить такой же специфический калиевый электрод до настоящего времени были безуспешными. Все сорта стекол, которые применяли для K-селективных электродов, в равной мере обратимы ко всем однозарядным ионам, таким как  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Tl}^+$ . Поэтому электроды из таких стекол считают катион чувствительными: 20%  $\text{K}_2\text{O}$ , 5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , остальное  $\text{SiO}_2$ ; 20%  $\text{K}_2\text{O}$ , 5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 9%  $\text{V}_2\text{O}_5$ , остальное  $\text{SiO}_2$ .

*Ионоселективные электроды с кристаллическими мембранами.* Если кристалл механически прочен, химически устойчив в измеряемом растворе и обладает малой растворимостью, то его можно использовать в качестве электродной мембраны.

Кристаллические мембраны обладают чрезвычайно высокой селективностью. Перенос заряда в кристалле происходит за счет

дефектов кристаллической решетки, при этом вакансии занимаются соседними ионами. Занятие освободившегося места допускается только определенным (по размеру, форме и распределению заряда) подвижным ионом. Все другие ионы не в состоянии перемещаться в кристалле и не могут внести свой вклад в процесс переноса заряда. Селективность у твердых кристаллических мембранных электродов достигается ограничением движения всех ионов в кристалле за исключением определяемого. Влияние посторонних ионов обычно обусловлено химическими реакциями на поверхности кристалла. Малая растворимость электродно-активных веществ мембраны ( $\text{LaF}_3$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}+\text{CuS}$ ) обеспечивает очень низкие пределы обнаружения. Наиболее изучены электроды на основе мембран из фторида лантана.

Было установлено, что из фторидов некоторых редкоземельных элементов, в частности, фторида лантана, можно изготавливать электроды с чисто фторидной проводимостью. Для уменьшения обменного сопротивления можно ввести в кристалл двухвалентный ион –  $\text{Eu}^{2+}$ . Фторидная функция с теоретическим наклоном по уравнению Нернста может быть получена до концентрации ионов фтора порядка  $1 \times 10^{-7}$  моль/л. При более низких концентрациях наблюдаются отклонения от прямолинейной зависимости, что связано с растворимостью  $\text{LaF}_3$  в исследуемом растворе ( $K_s(\text{LaF}_3) = 10^{-29}$ ). Помимо ионов фтора такой электрод может быть использован для косвенного определения ряда катионов ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$  и т.д.), образующих прочные фторидные комплексы.

### ***Жидкостные мембранные электроды***

Жидкая фаза мембранного электрода обычно находится в контакте с водными растворами, поэтому она должна быть нерастворимой в воде и иметь достаточно низкое давление паров, чтобы избежать ее интенсивного испарения. Этим требованиям отвечают многие жидкие органические вещества, обладающие сравнительно большим молекулярным весом и низкой диэлектрической проницаемостью. Обычно от исследуемого раствора жидкую мембрану отделяет целлюлозная диализная пленка, служащая, в основном, для предотвращения потери органической жидкости.

Жидкая фаза мембраны содержит кроме растворителя ионит с активной группой, заряд которой противоположен по знаку заряду переносимого через мембрану противоиона. Жидкий ионит – это обычно органическая соль, которая в полярных растворителях существует в виде нейтральных недиссоциируемых молекул.

В жидкой мембране молекулы ионита не закреплены жестко и могут перемещаться через фазу мембраны. На поверхности мембраны может происходить процесс ионного обмена между ионами, находящимися в органической фазе, и свободными ионами, присутствующими в водном растворе. Селективность электрода, главным образом, зависит от избирательности этого ионообменного процесса. Для обеспечения требуемой селективности необходимо, чтобы ионит образовывал с искомым ионом более прочный комплекс, чем с любым потенциально мешающим ионом, присутствующим в анализируемом растворе. Такие электроды относят к *электродам с подвижными носителями*.

Достаточно широко используются жидкостные мембранные электроды на основе эфиров фосфорной кислоты для избирательного определения ионов  $\text{Ca}^{2+}$  в присутствии ионов  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Na}^+$ . Например, в качестве такой мембраны использовали 0.1 М раствор кальциевой соли додецилфосфорной кислоты в диоктилфенилфосфонате. В диапазоне концентраций  $1 \times 10^{-1}$ – $1 \times 10^{-5}$  моль/л такой кальциевый электрод ведет себя в точном соответствии с уравнением Нернста. Нижний предел ( $1 \times 10^{-6}$  моль/л и ниже) кальциевой функции электрода определяется растворимостью кальциевой соли фосфатного эфира в водной фазе.

Примеры вышеописанных электродов приведены в табл. 1.

Примером нейтрального макроциклического переносчика является циклический антибиотик валиномицин, используемый в К - селективном электроде. Нейтральные переносчики в органическом растворителе это незаряженные липофильные полидентатные лиганды, способные взаимодействовать с определенным ионом и повышать его степень связанности в мембране.

В качестве нейтральных переносчиков в ИСЭ используют также краун-эфиры, каликсарены, полиэфиры, циклодекстрины и др.

Таблица 1.

## Характеристики некоторых ионселективных электродов

Определяемый ион	Мембрана	Интервал выполнения электродной функции	Условия функционирования ИСЭ и коэффициенты селективности
<i>Электроды с кристаллическими мембранами</i>			
F <sup>-</sup>	LaF <sub>3</sub>	10 <sup>-6</sup> -0.1 М	pH 4.0-8.0; $K_{F^-/Cl^-} (Br^-, I^-, NO_3^-, SO_4^{2-}) \sim 10^{-3}$
Ag <sup>+</sup>	Ag <sub>2</sub> S	10 <sup>-7</sup> -1 М	pH 2.0-9.0; $K_{Ag^+/Cu^{2+}} \sim 10^{-6}$ ; $K_{Ag^+/Pb^{2+}} \sim 10^{-11}$
Cu <sup>2+</sup>	CuS+Ag <sub>2</sub> S	10 <sup>-8</sup> -1 М	pH 0-14.0; мешают ионы Ag <sup>+</sup> и Hg <sup>2+</sup>
Br <sup>-</sup>	AgBr+Ag <sub>2</sub> S	5×10 <sup>-6</sup> – 1 М	pH 2.0-12.0; $K_{Br^-/Cl^-} \sim 5 \times 10^{-3}$ ; $K_{Br^-/I^-} \sim 5 \times 10^{-3}$ ; $K_{Br^-/CN^-} = 10^2$ ; $K_{Br^-/OH^-} \sim 10^5$
<i>Электроды с жесткой матрицей (стеклянные)</i>			
H <sup>+</sup>	Стекло состава SiO <sub>2</sub> -CaO-BaO- Cs <sub>2</sub> O-Li <sub>2</sub> O- La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	pH 0.5-11.0	$K_{H^+/Na^+} = 10^{-13}$
Na <sup>+</sup>	Стекло состава Li <sub>2</sub> O-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	pNa 0.5-11.0	$K_{Na^+/K^+} = 10^{-3}$
<i>Электроды с подвижными носителями</i>			
Ca <sup>2+</sup>	Дидодецилфосфат кальция	10 <sup>-5</sup> -1 М	pH 5.5-11.0; $K_{Ca^{2+}/Mg^{2+}} = 1.4 \times 10^{-2}$ ; $K_{Ca^{2+}/Sr^{2+}} = 1.7 \times 10^{-2}$
K <sup>+</sup>	Валиномицин	10 <sup>-5</sup> -1 М	pH 2.0-11.0; $K_{K^+/Na^+} = 2.6 \times 10^{-4}$ ; $K_{K^+/Li^+} = 2.3 \times 10^{-4}$
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1,10- Фенантролинат никеля (II)	10 <sup>-5</sup> -1 М	pH 2.0-12.0 $K_{NO_3^-/NO_2^-} = 6 \times 10^{-2}$ ; $K_{NO_3^-/Cl^-} = 6 \times 10^{-3}$ ; $K_{NO_3^-/PO_4^{3-}} = 3 \times 10^{-4}$ ; $K_{NO_3^-/F^-} = 9 \times 10^{-4}$
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1,10- Фенантролинат железа (II)	10 <sup>-5</sup> – 10 <sup>-1</sup>	$K_{ClO_4^-/Cl^-} = 2 \times 10^{-4}$ ; $K_{ClO_4^-/Br^-} = 6 \times 10^{-4}$ ; $K_{ClO_4^-/NO_3^-} = 1.5 \times 10^{-3}$

Существуют также сенсibilизированные электроды: газочувствительные и ферментные.

### **1.2.3.3. Индикаторные электроды, используемые при потенциометрическом титровании**

В потенциометрическом титровании, как и в титриметрии, могут быть использованы все четыре типа химических реакций: кислотно-основные, окислительно-восстановительные, комплексообразования и осаждения. Выбор индикаторного электрода зависит от используемой реакции.

При проведении кислотно-основного титрования в качестве индикаторного электрода применим любой электрод с водородной функцией: водородный, хингидронный, стеклянный и др.

Индикаторными электродами в окислительно-восстановительном титровании могут служить электроды из благородных металлов (платины, палладия и др.), являющихся переносчиками электронов. Потенциал индикаторного электрода должен фиксировать изменение соотношения окисленной и восстановленной форм редокс системы.

Индикаторные электроды при потенциометрическом титровании в методах осаждения и комплексообразования являются более или менее избирательными. В этих методах применяют как металлические, так и ионоселективные электроды (табл. 1), чувствительные к изменению концентрации или определяемых ионов или иону-осадителю (осадительное титрование).

### **1.3. Способы нахождения конечной точки титрования**

Результаты определения методом потенциометрического титрования более точны, чем при использовании прямой потенциометрии, т.к. в этом случае вблизи точки эквивалентности небольшому изменению концентрации соответствует большое изменение потенциала индикаторного электрода. В ходе титрования измеряют и записывают ЭДС ячейки после добавления каждой порции титранта. Для определения конечной точки потенциометрического титрования строят кривые титрования.

Кривые потенциометрического титрования строят в различных координатах (рис.1).

а – интегральная кривая титрования, строится в координатах  $E - V$ ;

б, в – дифференциальные кривые титрования строятся в координатах

$$\frac{dE}{dV} - V \text{ и } \frac{d^2E}{dV^2} - V;$$

г – кривая титрования по методу Грана строится в координатах

$$(V_0 + V) \times 10^{\pm\left(\frac{\Delta E}{\theta} - k\right)} - V.$$

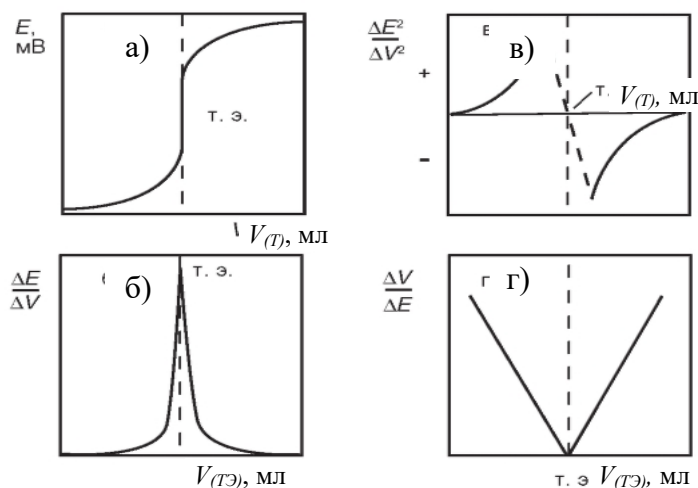


Рис.1. Типы кривых потенциометрического титрования ( $E$  – измеряемая ЭДС,  $V_{(T)}$  – объем прибавленного титранта,  $V_{(TЭ)}$  – объем титранта, прибавленного в точке эквивалентности): а – интегральная кривая титрования; б, в – дифференциальные кривые титрования; г – кривая титрования по методу Грана

Наиболее простой способ построения кривой титрования - график зависимости потенциала электрода от объема титранта (рис. 2).

Важным свойством кривой титрования является неравномерность изменения определяемой величины в ходе анализа. Сначала величина меняется незначительным образом, формируя пологую часть кривой. По мере приближения к точке эквивалентности изменения становятся более резкими, а после прохождения точки они уменьшаются и формируют вторую пологую часть кривой. Перпендикуляры, опущенные из точки эквивалентности на оси координат, отвечают значениям эквивалентного объема ( $V_{экв}$ ) и потенциала ( $E_{экв}$ ) в точке эквивалентности.

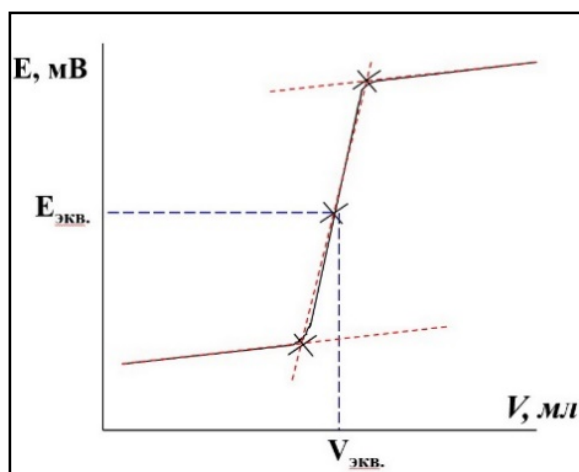


Рис.2. Интегральная кривая потенциметрического титрования

При дифференциальном способе построения кривых титрования проводят расчет изменения потенциала на единицу изменения объема реагента  $\Delta E / \Delta V$ . Надежным способом определения конечной точки титрования является построение кривых титрования в координатах  $\Delta^2 E / \Delta V^2$ . При титровании слабых кислот и оснований для построения кривых титрования используют метод Грана. Сущность метода заключается в том, что экспериментальные данные преобразуют в функции, дающие линейную зависимость от объема титранта. Кривая титрования, построенная в координатах  $(V_0 + V) \times 10^{\pm(\frac{\Delta E}{\theta} - k)} - V$ , (где  $V_0$  – исходный объем титруемого раствора,  $V$  – добавленный объем титранта,  $\Delta E$  – изменение потенциала индикаторного электрода,  $\theta - 2.3 \frac{RT}{F}$ ,  $k$  – постоянная для данного титрования), имеет вид двух прямых линий, пересекающихся между собой и осью абсцисс в точке эквивалентности.

#### 1.4. Титрование в неводных средах

Титрование в неводных средах имеет особое значение в тех случаях, когда практически невозможно определять вещества и анализировать их смеси в воде (из-за плохой растворимости веществ, сильного гидролизующего действия воды, нечетких конечных точек титрования и т.д.). К числу таких соединений относятся слабые и очень слабые кислоты и основания с малой степенью электролитической диссоциации, многие лекарственные и токсичные вещества. Их кислотно-основные свойства в неводных растворителях способны усиливаться и дифференцироваться.



В подходящей неводной среде можно получить очень хорошие результаты для смесей кислот, константы которых различаются менее, чем на четыре порядка (одно из ограничений классической титриметрии в водных растворах). Применяя неводное или полуневодное титрование, можно провести дифференцированное потенциметрическое титрование смеси некоторых сильных кислот из-за дифференцирующих свойств различных органических растворителей. В качестве титрантов используют растворы сильных кислот или сильных оснований. Например, при потенциметрическом титровании трет-бутанольного раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HCl}$  изопропаноловым раствором гидроксида тетрабутиламмония на кривой титрования наблюдаются два скачка: первый соответствует титрованию  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до  $\text{HSO}_4^-$ , второй – нейтрализации  $\text{HSO}_4^-$  до  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Также определение содержания соляной и монохлоруксусной кислот в смеси при титровании водного раствора является сложной задачей в связи с трудностью обнаружения двух скачков титрования. При титровании в ацетоне оба скачка выражены достаточно четко и содержание каждой кислоты в смеси может быть рассчитано. Некоторые двухосновные кислоты не удается ступенчато оттитровать в воде, тогда как в среде кетонов на кривых титрования наблюдается два скачка.

Очень слабые органические основания ( $\text{p}K > 12$ ) необходимо титровать хлорной кислотой в среде уксусного ангидрида, т.к. он более активно (чем ледяная уксусная кислота) усиливает основные свойства аминов.

Неводное титрование органических веществ, проявляющих кислотные свойства (фенолы, барбитураты, карбоновые кислоты, сульфаниламиды и др.) выполняют, используя в качестве растворителя диметилформамид или его смесь с бензолом. Титрантом служит раствор гидроксида натрия в смеси метанола и бензола или раствор метилата натрия.

Использование полностью неводных растворителей требует специальных приемов градуировки стеклянного электрода, который наиболее часто используется в неводном кислотном-основном титровании в качестве индикаторного.

## 1.5. Вопросы для самоконтроля

1. Дайте определение потенциометрии как метода анализа. В каких вариантах потенциометрия существует в настоящее время? Природа аналитического сигнала в потенциометрии.

2. Сущность метода прямой потенциометрии и потенциометрического титрования. Перечислите возможности и ограничения прямой потенциометрии и потенциометрического титрования.

3. Напишите уравнение Нернста и поясните значения всех входящих в него величин.

4. Что называется электродным потенциалом? Что такое стандартный и формальный (реальный) электродный потенциал? Какие факторы влияют на величину электродного потенциала? Назовите единицу измерения электродного потенциала, чему она равна? Какова погрешность измерения значения потенциала при потенциометрических измерениях?

5. Объясните механизм возникновения потенциала: ионно-электронный, электронный, ионообменный.

6. Какие аналитические характеристики можно вычислить по данным потенциометрических измерений?

7. Какие требования предъявляются к химическим реакциям, используемым в потенциометрии?

8. Обоснуйте аналитические возможности кислотно-основного и окислительно-восстановительного титрования, с использованием реакций осаждения и комплексообразования в потенциометрическом варианте. Способы установления конечной точки титрования в косвенной потенциометрии.

9. Назовите область рабочих концентраций в прямой потенциометрии и потенциометрическом титровании.

10. Какие способы обработки кривых титрования Вы знаете?

11. Какие преимущества имеет потенциометрическое титрование перед «классическим»?

12. Назовите принципиальное отличие прямой потенциометрии от косвенной.

13. Дайте определение индикаторного электрода. Назовите отличительные признаки индикаторного электрода. Каким требованиям он должен удовлетворять?

14. Что такое равновесный потенциал? Как нужно проводить измерение потенциала индикаторного электрода, чтобы его величину можно было принять равной равновесному?

15. Какие индикаторные электроды можно использовать в прямой потенциометрии, при потенциометрическом титровании: а) кислотно-основном; б) окислительно-восстановительном; в) комплексонометрическом; г) осадительном.

16. Приведите примеры активных и инертных металлических электродов. Назовите металлы, пригодные для изготовления индикаторных электродов. Перечислите требования, которым должен удовлетворять металлический электрод.

17. Опишите принципиальное устройство водородного электрода. Назовите преимущества и недостатки водородного электрода.

18. Каковы отличия металлических индикаторных электродов I рода от мембранных электродов?

19. Напишите уравнение Никольского-Эйзенмана. Чем отличается уравнение Никольского-Эйзенмана от уравнения Нернста? Какие дополнительные характеристики ионоселективного электрода входят в уравнение Никольского-Эйзенмана?

20. Назовите наиболее известный и наиболее широко применяемый ионоселективный электрод.

21. Какие электроды можно использовать как электроды сравнения? Какие требования предъявляются к ним?

22. Опишите принцип работы стандартного водородного электрода. Назовите факторы, которые могут влиять на потенциал электрода сравнения.

23. Назовите преимущества и недостатки водородного электрода как электрода сравнения.

24. Опишите принцип работы хлоридсеребряного электрода и насыщенного каломельного электрода.

25. Запишите уравнение Нернста для потенциала хлоридсеребряного и каломельного электрода. Могут ли электроды II рода служить индикаторными?

26. Почему в качестве электродов сравнения применяют чаще всего хлоридсеребряный и каломельный электроды?

## 2. ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ (ИОНОМЕТРИЯ)

### 2.1. Буферные растворы и измерение рН

#### 2.1.1. Подготовка стеклянного электрода к работе

Концентрация ионов водорода в растворе является весьма важным показателем, учет которого необходим в самых разнообразных физико-химических, биохимических, химических процессах, для контроля качества пищевых продуктов и количества некоторых фармакопейных препаратов.

Для определения рН раствора составляют электрохимическую ячейку из стеклянного индикаторного электрода и хлоридсеребряного электрода сравнения, погруженных в один и тот же испытуемый раствор. ЭДС такой ячейки равна алгебраической сумме потенциалов, возникающих на отдельных поверхностях разделов фаз: испытуемый раствор – внешняя поверхность стекла ( $E_1$ ), внутренняя поверхность стекла – внутренний стандартный раствор ( $E_2$ ), внутренний электрод сравнения ( $E_3$ ) и потенциал электрода сравнения, погруженного в испытуемый раствор ( $E_4$ ):

$$\text{ЭДС} = E_1 + E_2 + E_3 + E_4$$

ЭДС является практически функцией рН только испытуемого раствора, т.к. переменным является лишь  $E_1$ , зависящий от рН (17).

$$E_{\text{ст. эл.}} = \text{const} + \frac{RT}{F} \lg[H^+] \quad (17)$$

Если внешняя и внутренняя поверхности шарика стеклянного электрода соприкасаются с одним и тем же раствором и для замыкания цепи применены два одинаковых электрода сравнения, то из-за равенства  $E_1 = E_2$  ЭДС цепи должна оказаться равной нулю. На практике, однако, у каждого стеклянного электрода наблюдается при указанных условиях небольшая величина ЭДС – «потенциал асимметрии» (см. подробнее в разделе 1.2.3.1).

***Градуировка стеклянного электрода по стандартным буферным растворам.***

1. Для определения рН составляют электрохимическую ячейку из стеклянного индикаторного электрода и хлоридсеребряного электрода сравнения, погруженных в один и тот же испытуемый раствор. Подключают рН-метр к сети. Включают прибор и дают ему прогреться в течение нескольких минут.

2. В электрохимическую ячейку наливают один из стандартных буферных растворов (например, с рН 1.68), помещают в него промытые дистиллированной водой электроды (стеклянный и хлоридсеребряный) и измеряют рН. Кнопками иономера устанавливают на цифровом табло значение рН соответствующего стандартного раствора. Снимают показания прибора.

3. Выливают раствор (повторно его использовать нельзя!) и промывают электроды многократно дистиллированной водой из промывалки или многократно меняя воду в электрохимическую ячейку. Следует добиться, чтобы стеклянный электрод показывал значение рН около 6.

4. В электрохимическую ячейку наливают другой стандартный буферный раствор (например, с рН 9.68), помещают в него промытые дистиллированной водой электроды (стеклянный и хлоридсеребряный) и измеряют рН. Кнопками на клавиатуре иономера устанавливают на цифровом табло значение рН соответствующего стандартного раствора. Снимают показания прибора.

5. Выливают раствор (повторно его использовать нельзя!) и промывают электроды многократно дистиллированной водой из промывалки или многократно меняя воду в электрохимической ячейке. Следует добиться, чтобы стеклянный электрод показывал значение рН около 6.

6. В электрохимическую ячейку наливают промежуточный по значению рН стандартный буферный раствор (например, с рН 6.86 или 4.01), помещают в него промытые дистиллированной водой электроды (стеклянный и хлоридсеребряный) и измеряют рН. Снимают показания прибора. Если настройка проведена правильно, то иономер должен показывать значение рН, используемого промежуточного стандартного раствора.

7. Электроды осторожно промывают дистиллированной водой и хранят погруженными в воду.

Такой электрод готов к работе для измерения рН исследуемых растворов.

## 2.1.2. Приготовление буферных растворов

**Цель работы:** приобретение навыков приготовления буферных растворов и измерения их рН.

Для этого необходимо: а) выбрать компоненты буферного раствора и провести расчет их содержания в буферной смеси с заданным значением рН; б) приготовить буферный раствор; в) провести потенциометрический контроль рН буферных растворов; г) оценить соответствие рН между заданным значением и полученным.

### **Посуда и реактивы:**

1. Бюретки или градуированные пипетки
2. Мерные колбы на 25, 50 и 100 мл
3. Весовая пробирка
4. Стаканчики на 50 и 100 мл
5. Стандартные 1 М растворы NaOH, HCl, NH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>COOH.
6. Сухие твердые вещества в склянках: ацетат натрия (CH<sub>3</sub>COONa×3H<sub>2</sub>O), однозамещенный фосфат натрия (Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>×12H<sub>2</sub>O) и двузамещенный фосфат натрия (NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>×2H<sub>2</sub>O), хлорид аммония (NH<sub>4</sub>Cl).

Буферными растворами называются растворы с определенной концентрацией ионов водорода, которая практически не зависит от разведения и мало изменяется при добавлении некоторого количества сильной кислоты или щелочи. Буферным действием обычно обладают смеси, состоящие из кислоты и сопряженного с ней основания (HA/A<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>A/HA<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>A<sup>-</sup>/HA<sup>2-</sup>) или из основания и сопряженной с ним кислоты (BH<sup>+</sup>/B).

Приготовление буферных растворов складывается из разных стадий в зависимости от того, в каком виде находятся компоненты буферного раствора:

- в виде готовых растворов компонентов с известной концентрацией;
- в виде растворов с известной концентрацией, при взаимодействии которых образуется компонент буферного раствора;
- в виде сухого твердого вещества (один из компонентов) и готового раствора другого компонента с известной концентрацией.

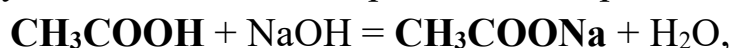
**А). Приготовление буферов из растворов с точно известной концентрацией компонентов (например,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NH}_3$  и  $\text{HCl}$ ).**

Пример 1. Приготовить ацетатный буферный раствор из 1 М  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ ) и 1 М  $\text{NaOH}$  с рН 4.75.

Для вычисления рН буферной смеси, состоящей из растворов слабой кислоты и сопряженного с ней основания, используют формулу

$$pH = pK_{HA} + \lg \frac{C_{A^-}}{C_{HA}} \quad (18)$$

Между уксусной кислотой и гидроксидом натрия идет реакция,



(жирным шрифтом выделены компоненты буферного раствора) в ходе которой образуется сопряженное основание ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ), которое является компонентом буферного раствора. Концентрация  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  будет равна количеству взятого для реакции едкого натра.

Например, берем 100 мл 1 М раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , тогда, если количество мл  $\text{NaOH}$  обозначим через  $x$ , концентрация оставшейся  $\text{CH}_3\text{COOH}$  будет равна  $(100 \text{ мл} \cdot 1 \text{ М} - 1 \text{ М} \cdot x)$ . Находим объем едкого натра из уравнения (18):

$$4.75 = 4.75 + \lg \frac{1 \cdot x}{(100 \cdot 1 - 1 \cdot x)}$$
$$\lg \frac{1 \cdot x}{(100 \cdot 1 - 1 \cdot x)} = 0, \frac{1 \cdot x}{(100 \cdot 1 - 1 \cdot x)} = 1,$$

$$1 \cdot x = (100 \cdot 1 - 1 \cdot x), \quad 2 \cdot x = 100, \quad x = 50 \text{ мл}$$

Таким образом, для получения данной буферной смеси к 100 мл 1 М раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$  нужно добавить 50 мл 1 М раствора едкого натра.

#### ***Ход работы:***

1. Отмеряем мерной колбой 100 мл 1 М  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и переносим количественно в химический стакан.

2. Рассчитанное количество мл другого компонента отмеряем градуированной пипеткой и переносим в тот же стакан.

3. Полученный буферный раствор перемешиваем и проводим предвари-тельное измерение рН индикаторной бумагой.

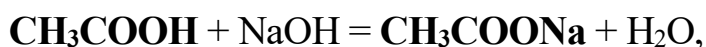
Пример 2. Приготовить 50 мл ацетатного буферного раствора из



2 М  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ ) и 2 М  $\text{NaOH}$  с рН 4.75.

Для вычисления рН буферной смеси, состоящей из растворов слабой кислоты и сопряженного с ней основания, используют формулу (18).

Между уксусной кислотой и едким натром идет реакция



(жирным шрифтом выделены компоненты буферного раствора) в ходе которой образуется сопряженное основание ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ), которое является компонентом буферного раствора. Концентрация  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  будет равна количеству взятого для реакции едкого натра.

$$4.75 = 4.75 + \lg \frac{C_{A^-}}{C_{HA}}$$
$$\lg \frac{C_{A^-}}{C_{HA}} = 0, \quad \frac{C_{A^-}}{C_{HA}} = 1$$

Обозначим через  $x$  количество мл уксусной кислоты, которое необходимо взять для получения буферного раствора. Через  $y$  обозначим количество едкого натра, участвующего в соответствующей реакции. Тогда количество сопряженного основания (ацетат-ионов) можно выразить как  $2y$  мМ, причем  $2y = C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}$ . Количество уксусной кислоты, необходимой для приготовления буферного раствора (оставшейся после взаимодействия с  $\text{NaOH}$ ) можно выразить как  $2x - 2y$ , где  $2x$  – это количество в мМ уксусной кислоты с концентрацией 2М.

Решаем уравнение:

$$\frac{2y}{2x - 2y} = 1; \quad 2y = 2x - 2y; \quad 4y = 2x; \quad 2y = x$$

Согласно условию задачи:  $x + y = 50$  мл

Решаем систему двух уравнений.

$$\begin{cases} 2y = x \\ y + x = 50 \text{ мл} \end{cases}; \quad y + 2y = 50 \text{ мл}; \quad 3y = 50;$$
$$y = 16.66 \sim 16.7 \text{ мл NaOH}$$

$$x = 2 \cdot y = 2 \cdot 16.66 = 33.32 \sim 33.3 \text{ мл CH}_3\text{COOH}$$

**Ход работы:**

1. Для получения заданной буферной смеси в мерную колбу на 50 мл отмеряем по бюретке 33.3 мл 2 М раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , доводим до метки 2М раствором  $\text{NaOH}$ .

2. Другой вариант приготовления буферного раствора: в мерную колбу на 50 мл отмеряем пипеткой на 20 мл 16.7 мл 2 М раствора NaOH, доводим до метки 2М раствором CH<sub>3</sub>COOH.

*Пример 3. Приготовить аммиачный буферный раствор с pH 9.0 из концентрированного раствора NH<sub>3</sub> ( $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$ ) и 1 М HCl.*

Щелочные буферные растворы состоят обычно из слабого основания и сопряженной с ним кислоты. Для вычисления pH используют формулы (19) или (20).

$$pH = 14 - pK_B + \lg \frac{C_B}{C_{BH^+}} \quad (19)$$

$$pH = pK_{BH^+} + \lg \frac{C_B}{C_{BH^+}} \quad (20)$$

где  $BH^+$  – сопряженная кислота по отношению к основанию  $B$ ;

$$K_{BH^+} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{K_B} \quad (21)$$

Аммиак, взаимодействуя с HCl, образует хлористый аммоний, который является компонентом буферного раствора. При этом концентрация образующейся соли, очевидно, будет равна концентрации HCl, взаимодействующей с аммиаком. Если обозначим количество мл HCl через  $x$ , то

$$C_{NH_4Cl} = C_{HCl} = 1 \cdot x \text{ мМ.}$$

Поскольку растворы аммиака могут достаточно быстро менять свою концентрацию вследствие его летучести, лучше приготовить его рабочие растворы непосредственно перед употреблением. Для приготовления 1 М раствора аммиака необходимо измерить ареометром удельный вес концентрированного аммиака. Допустим, что он равен 0.888 г/мл. Далее по таблицам находят процентное содержание аммиака, соответствующее данной плотности (32.50%), и вычисляют количество аммиака в мл, необходимое для приготовления 100 мл 1 М раствора. Исходная концентрация аммиака с учетом объема будет равна  $100 \times 1$  мМ, а после добавления HCl концентрация аммиака уменьшается до  $(100 \times 1 - 1 \times x)$  мМ. Находим  $x$  из уравнения (20):

$$9.00 = 14.00 - 4.75 + \lg \frac{(100 \cdot 1 - 1 \cdot x)}{1 \cdot x}$$

$$\lg \frac{(100 \cdot 1 - 1 \cdot x)}{1 \cdot x} = -0.25; \quad \frac{(100 \cdot 1 - 1 \cdot x)}{1 \cdot x} = 0.56; \quad x = 64.0 \text{ мл}$$

Для получения аммиачного буферного раствора с рН 9.0 нужно к 100 мл 1 М раствора  $\text{NH}_3$  прибавить 64 мл 1 М раствора  $\text{HCl}$ .

**Б) Приготовление буферов из раствора с точно известной концентрацией одного из компонентов и второго компонента в виде твердого сухого вещества (например, вариант 1: раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и твердой сухой соли  $\text{CH}_3\text{COONa} \times 3\text{H}_2\text{O}$ , вариант 2:  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  и раствора  $\text{HCl}$  кислоты, или  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \times 12\text{H}_2\text{O}$  и раствора  $\text{NaOH}$ ).**

Пример 4 (вариант 1). Приготовить ацетатный буферный раствор из твердой соли  $\text{CH}_3\text{COONa} \times 3\text{H}_2\text{O}$  и 1 М раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$  с рН 4.75.

В данном случае присутствуют оба компонента буферного раствора:  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $\text{CH}_3\text{COONa}$ . Только один из компонентов представляет собой твердое вещество. Для приготовления буферной смеси берем, например, 100 мл 1 М раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Следует вычислить, сколько граммов  $\text{CH}_3\text{COONa}$  требуется добавить для получения раствора с нужным значением рН. Обозначим через  $x$  концентрацию ацетата натрия, тогда его концентрация с учетом объема раствора будет равна  $100 \times x$  мМ, а концентрация уксусной кислоты составит  $100 \times 1$  мМ. Находим  $x$  из уравнения (18):

$$4.75 = 4.75 + \lg \frac{100 \cdot x}{100 \cdot 1}$$

$$\lg \frac{100 \cdot x}{100 \cdot 1} = 0; \quad \frac{100 \cdot x}{100 \cdot 1} = 1; \quad 100 \cdot x = 100; \quad x = 1 \text{ М}$$

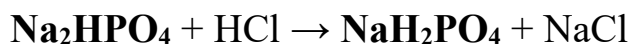
Вычисляем количество ацетата натрия в граммах ( $m$ ) (М.м.  $\text{CH}_3\text{COONa} \times 3\text{H}_2\text{O} = 136$  г/моль):

$$m = \frac{1.0 \cdot 136 \cdot 100}{1000} = 13.6 \text{ г.}$$

Таким образом, для приготовления буферного раствора с рН 4.75 нужно к 100 мл 1 М раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$  добавить 13.6 г ацетата натрия.

Пример 5 (вариант 2). Приготовить фосфатный буферный раствор из твердой соли  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \times 12\text{H}_2\text{O}$  и 1 М раствора  $\text{HCl}$  с рН 7.2 ( $K_2(\text{H}_3\text{PO}_4) = 6.3 \times 10^{-8}$ ).

Записываем уравнение соответствующей реакции:



(жирным шрифтом выделены компоненты буферного раствора).

Для вычисления рН буферной смеси, состоящей из двух кислых солей используют формулу:

$$pH = pK_2 + \lg \frac{C_{HA^{2-}}}{C_{H_2A^-}} \quad (22)$$

В данном случае один из компонентов представляет собой твердое вещество ( $Na_2HPO_4 \times 12H_2O$ ). Для приготовления буферной смеси берем, например, 100 мл 1 М раствора HCl. Следует вычислить, сколько граммов  $Na_2HPO_4 \times 12H_2O$  требуется добавить к 100 мл 1 М раствора HCl для получения раствора с нужным значением рН. Обозначим через  $100 \times x$  концентрацию  $Na_2HPO_4$ . Тогда концентрация  $NaH_2PO_4$  с учетом объема раствора будет равна  $100 \times 1$  мМ, а концентрация  $Na_2HPO_4$  составит  $100 \times x - 100 \times 1$  мМ. Находим  $x$  из уравнения (22):

$$7.2 = 7.2 + \lg \frac{(100 \cdot x - 100 \cdot 1)}{100 \cdot 1};$$

$$\lg \frac{(100 \cdot x - 100 \cdot 1)}{100 \cdot 1} = 0; \quad \frac{(100 \cdot x - 100 \cdot 1)}{100 \cdot 1} = 1; \quad x = 2 \text{ М}$$

Вычисляем количество  $Na_2HPO_4 \times 12H_2O$  в граммах ( $m$ ) (М.м.  $Na_2HPO_4 \times 12H_2O = 358$  г/моль):

Зная концентрацию в молях  $Na_2HPO_4 \times 12H_2O$  можно рассчитать количество граммов этой соли, необходимые для приготовления 100 мл буферного раствора:

Количество граммов  $Na_2HPO_4 \times 12H_2O$ :

$$m = \frac{2.0 \cdot 358 \cdot 100}{1000} = 71.6 \text{ г.}$$

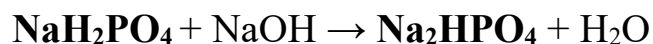
### ***Ход работы:***

1. Рассчитанное количество  $Na_2HPO_4 \times 12H_2O$  взвешивают на аналитических весах и растворяют в небольшом количестве 1 М HCl в химическом стакане, количественно переносят в мерную колбу емкостью 100 мл. Доводят до метки 1 М раствором HCl.

2. Полученный буферный раствор перемешивают и проводят предварительное измерение рН индикаторной бумагой.

Пример 6 (вариант 2): Приготовить фосфатный буферный раствор из  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  и 1 М раствора  $\text{NaOH}$  с рН 7.2 ( $K_2(\text{H}_3\text{PO}_4) = 6.3 \times 10^{-8}$ ).

Записываем уравнение соответствующей реакции:



(жирным шрифтом выделены компоненты буферного раствора).

Для вычисления рН такой буферной смеси используют формулу 22.

В данном случае один из компонентов представляет собой твердое вещество ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ ). Для приготовления буферной смеси берем, например, 100 мл 1 М раствора  $\text{NaOH}$ . Следует вычислить, сколько граммов  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  требуется добавить к 100 мл 1 М раствора  $\text{NaOH}$  для получения раствора с нужным значением рН. Обозначим через  $x$  концентрацию  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ . Тогда исходная концентрация  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  с учетом объема раствора будет равна  $100 \times x$  мМ, а концентрация  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  составит  $100 \times 1$  мМ. После взаимодействия  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  с  $\text{NaOH}$  его концентрация ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ) составит  $(100 \times x - 100 \times 1)$  мМ. Находим  $x$  из уравнения (22):

$$7.2 = 7.2 + \lg \frac{100 \cdot 1}{(100 \cdot x - 100 \cdot 1)};$$

$$\lg \frac{100 \cdot 1}{(100 \cdot x - 100 \cdot 1)} = 0; \quad \frac{100 \cdot 1}{(100 \cdot x - 100 \cdot 1)} = 1; \quad x = 2 \text{ М}$$

Вычисляем количество  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  в граммах ( $m$ ). Зная концентрацию в молях  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  можно рассчитать количество граммов этой соли, необходимые для приготовления 100 мл буферного раствора:

Количество граммов  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  (М.м.  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O} = 156$  г/моль):

$$m = \frac{2.0 \cdot 156 \cdot 100}{1000} = 31.2 \text{ г.}$$

### ***Ход работы:***

1. Рассчитанное количество  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  взвешивают на аналитических весах и растворяют в небольшом количестве 1 М  $\text{NaOH}$  в химическом стакане, количественно переносят в мерную колбу емкостью 100 мл. Доводят до метки 1 М раствором  $\text{NaOH}$ .

2. Полученный буферный раствор перемешивают и проводят предварительное измерение рН индикаторной бумагой.

### ***Приготовление буферных растворов с учетом буферной емкости***

Буферная емкость таких растворов выражается следующей формулой:

$$\pi = \frac{2.3 \cdot C_{\text{общ.}} \cdot K_{HA} \cdot [H^+]}{([H^+] + K_{HA})^2} \quad (23)$$

$$C_{\text{общ.}} = [HA] + [A^-] \quad (24)$$

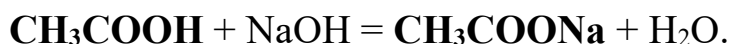
где  $C_{\text{общ.}}$  – общая концентрация компонентов буферного раствора.

Значение рН буферной смеси, состоящей из слабой кислоты и сопряженного с ней основания (соли), можно вычислить по выражению (18).

Если буферная смесь образована солями  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  и  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  трехосновной кислоты, то для расчета рН применяется уравнение (22).

*Пример 7. Приготовить 50 мл ацетатного буферного раствора, с буферной емкостью ( $\pi$ ) 0.2 и рН 4.5, из 1 М раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ ) и 1 М раствора  $\text{NaOH}$ .*

В данном случае сопряженное основание ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) образуется в результате реакции:



Поэтому исходная концентрация уксусной кислоты равна общей концентрации компонентов буферной смеси ( $C_{\text{общ.}}$ ), а концентрация ацетата натрия равна концентрации добавленного гидроксида натрия.  $C_{\text{общ.}}$  находят по формуле (23):

$$0.2 = \frac{2.3 \cdot C_{\text{общ.}} \cdot 1.8 \cdot 10^{-5} \cdot 3.16 \cdot 10^{-5}}{(3.16 \cdot 10^{-5} + 1.8 \cdot 10^{-5})^2}$$

$$C_{\text{общ.}} = [HA] + [A^-] = 0.376 \text{ М}$$

Следует отметить, что при приготовлении такого вида буферных растворов единственным источником ацетат-ионов является уксусная кислота.

Если через  $x$  обозначим концентрацию ацетат-ионов, то ее можно определить по формуле (18). При этом следует учитывать, что концентрация едкого натра равна концентрации ацетата иона.

$$4.5 = 4.75 + \lg \frac{x}{(0.376 - x)}; \quad x = C_{A^-} = C_{NaOH} = 0.135 \text{ M}$$

Зная исходную концентрацию  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{NaOH}$  и концентрацию компонентов буферной смеси в растворе, можно рассчитать количества мл кислоты и щелочи, необходимые для приготовления 50 мл буферного раствора:

а) количество 1 М  $\text{CH}_3\text{COOH}$ :  $1 \times x = 0.376 \times 50$ ;  $x = 18.8$  мл;

б) количество 1 М  $\text{NaOH}$ :  $1 \times x = 0.135 \times 50$ ;  $x = 6.75$  мл.

***Ход работы:***

В мерную колбу емкостью 50 мл пипеткой отбирают рассчитанные количества 1 М растворов  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $\text{NaOH}$ , объем раствора доводят до метки дистиллированной водой. Полученный буферный раствор перемешивают и проводят предварительное измерение рН индикаторной бумагой.

*Пример 8. Приготовить 50 мл ацетатного буферного раствора с рН 4.0 и  $\pi$  0.4, исходя из 2 М раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ ) и твердой соли  $\text{CH}_3\text{COONa} \times 3\text{H}_2\text{O}$ .*

По формуле (23) рассчитывают общую концентрацию компонентов буферной смеси:

$$0.4 = \frac{2.3 \cdot C_{\text{общ.}} \cdot 1.8 \cdot 10^{-5} \cdot 1 \cdot 10^{-4}}{(1 \cdot 10^{-4} + 1.8 \cdot 10^{-5})^2}$$

$$C_{\text{общ.}} = [\text{HA}] + [\text{A}^-] = 1.345 \text{ M}$$

По формуле (18) рассчитывают отношение концентраций компонентов смеси:

$$4.0 = 4.75 + \lg \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}; \quad \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = 0.178; \quad [\text{A}^-] = 0.178 \cdot [\text{HA}]$$

Найденное значение  $[\text{A}^-]$  подставляем в формулу для выражения  $C_{\text{общ.}}$

(24)

$$[\text{HA}] + 0.178 \times [\text{HA}] = 1.345; \quad [\text{HA}] = 1.142 \text{ M};$$

$$[\text{A}^-] = 0.178 \times [\text{HA}]; \quad [\text{A}^-] = 0.178 \times 1.142 = 0.203 \text{ M};$$

Зная исходную концентрацию  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и равновесную концентрацию компонентов буферной смеси в растворе, можно рассчитать количество мл кислоты и количество граммов соли, необходимые для приготовления 50 мл буферного раствора:

а) количество 1 М  $\text{CH}_3\text{COOH}$ :  $2 \times x = 1.142 \times 50$ ;  $x = 28.6$  мл;

б) количество граммов  $\text{CH}_3\text{COONa} \times 3\text{H}_2\text{O}$  (М.м.  $\text{CH}_3\text{COONa} \times 3\text{H}_2\text{O} = 136$  г/моль):

$$m = \frac{0.203 \cdot 136 \cdot 50}{1000} = 1.3804 \text{ г.}$$

***Ход работы:***

Рассчитанное количество  $\text{CH}_3\text{COONa} \times 3\text{H}_2\text{O}$  взвешивают на аналитических весах, растворяют в небольшом объеме дистиллированной воды и количественно переносят в мерную колбу емкостью 50 мл. Пипеткой отбирают рассчитанное количество 2 М раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и вносят в ту же мерную колбу, объем раствора доводят до метки дистиллированной водой. Полученный буферный раствор перемешиваем и проводим предварительное измерение рН индикаторной бумагой.

Значение рН буферного раствора из слабого основания и сопряженной с ним кислоты (соли) определяется по формулам (25, 26). Буферная емкость в этом случае определяется по формуле:

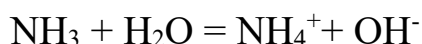
$$\pi = \frac{2.3 \cdot C_{\text{общ.}} \cdot K_{\text{BH}^+} \cdot [\text{H}^+]}{([\text{H}^+] + K_{\text{BH}^+})^2} \quad (25)$$

$$C_{\text{общ.}} = [\text{B}] + [\text{BH}^+] \quad (26)$$

где  $C_{\text{общ.}}$  – общая концентрация компонентов такого вида буферных растворов.

Пример 9. Приготовить 50 мл аммиачного буферного раствора с  $\pi = 0.3$  и  $\text{pH} = 8.5$ , исходя из 2 М растворов  $\text{HCl}$  и  $\text{NH}_3$  ( $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$ ).

В данном случае сопряженная кислота образуется в результате реакций:



Поэтому общая концентрация  $\text{NH}_3$  равняется общей концентрации компонентов буферной смеси ( $C_{\text{общ.}}$ ), а концентрация  $\text{NH}_4^+$  – ионов равняется концентрации  $\text{HCl}$ .

Для расчета  $C_{\text{общ.}}$  необходимо рассчитать константу сопряженной кислоты ( $K_{\text{NH}_4^+}$ ) с использованием формулы (27):



$$K_{H_2O} = K_{b,NH_3} \cdot K_{a,NH_4^+}, \quad (27)$$

где  $K_{H_2O}$  – константа автопротолиза воды;  $K_{b,NH_3}$  – константа основности  $NH_3$ ;  $K_{a,NH_4^+}$  – константа кислотности катиона аммония.

$$K_{NH_4^+} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{K_{NH_3}} \quad (28)$$

$$K_{NH_4^+} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1.8 \cdot 10^{-5}} = 5.56 \cdot 10^{-10}; \quad pK_{NH_4^+} = 9.25$$

Общую концентрацию компонентов буферного раствора находят по формуле (25):

$$0.3 = \frac{2.3 \cdot C_{\text{общ.}} \cdot 5.56 \cdot 10^{-10} \cdot 3.16 \cdot 10^{-9}}{(3.16 \cdot 10^{-9} + 5.56 \cdot 10^{-10})^2}$$

$$C_{\text{общ.}} = [B] + [BH^+] = 1.025 \text{ M}$$

По формуле (20) рассчитывают концентрацию  $NH_4^+$  – ионов ( $x$ ), то есть:

$$8.5 = 9.25 + \lg \frac{1.025 - x}{x}; \quad x = 0.870 \text{ M} = C_{BH^+}$$

Зная исходную концентрацию  $NH_3$ ,  $HCl$  и концентрацию компонентов буферной смеси в растворе, можно рассчитать количества мл кислоты и слабого основания, необходимые для приготовления 50 мл буферного раствора:

а) количество 2 М  $NH_3$ :  $2 \times x = 1.025 \times 50$ ;  $x = 25.6$  мл;

б) количество 2 М  $HCl$ :  $2 \times x = 0.870 \times 50$ ;  $x = 21.8$  мл.

### ***Ход работы:***

В мерную колбу емкостью 50 мл с помощью пипетки вносят рассчитанные количества 2 М растворов  $NH_3$  и  $HCl$ , объем раствора доводят до метки дистиллированной водой. Полученный буферный раствор перемешивают и проводят предварительное измерение рН индикаторной бумагой.

*Пример 10. Приготовить 50 мл аммиачного буферного раствора с  $p\pi = 0.1$  и  $pH = 10.0$ , исходя из 2 М раствора  $NH_3$  ( $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$ ) и твердой соли  $NH_4Cl$ .*

Для расчета  $C_{\text{общ.}}$  необходимо рассчитать константу сопряженной кислоты ( $K_{NH_4^+}$ ) с использованием формулы (28):

$$K_{NH_4^+} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{K_{NH_3}} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1.8 \cdot 10^{-5}} = 5.56 \cdot 10^{-10}; \quad pK_{NH_4^+} = 9.25$$

Общую концентрацию компонентов буферного раствора находят по формуле (25):

$$0.1 = \frac{2.3 \cdot C_{\text{общ.}} \cdot 5.56 \cdot 10^{-10} \cdot 1 \cdot 10^{-10}}{(1 \cdot 10^{-10} + 5.56 \cdot 10^{-10})^2}$$

$$C_{\text{общ.}} = [B] + [BH^+] = 0.337 \text{ моль/л}$$

По формуле (20) рассчитывают отношение концентраций компонентов смеси:

$$10.0 = 9.25 + \lg \frac{[B]}{[BH^+]}; \quad \frac{[B]}{[BH^+]} = 5.62; \quad [B] = 5.62 \cdot [BH^+]$$

Найденное значение  $[B]$  подставляем в формулу (26):

$$5.62 \times [BH^+] + [BH^+] = 0.337; \quad [BH^+] = 0.0509 \text{ моль/л};$$

$$[B] = 5.62 \times [BH^+];$$

$$[B] = 5.62 \times 0.0509 = 0.286 \text{ моль/л.}$$

Зная исходную концентрацию  $NH_3$  и равновесную концентрацию компонентов буферной смеси в растворе, можно рассчитать количество мл  $NH_3$  и количество граммов соли  $NH_4Cl$ , необходимые для приготовления 50 мл буферного раствора:

а) количество 2 М  $NH_3$ :  $2 \times x = 0.286 \times 50$ ;  $x = 7.15$  мл;

б) количество соли  $NH_4Cl$  в граммах ( $m$ ) равно (М.м.  $NH_4Cl = 53.5$  г/моль):

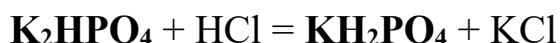
$$m = \frac{0.0509 \cdot 53.5 \cdot 50}{1000} = 0.1362 \text{ г.}$$

### ***Ход работы:***

Рассчитанное количество  $NH_4Cl$  взвешивают на аналитических весах, растворяют в небольшом объеме дистиллированной воды и количественно переносят в мерную колбу емкостью 50 мл. Пипеткой отбирают рассчитанное количество 2 М раствора  $NH_3$  и вносят в ту же мерную колбу, объем раствора доводят до метки дистиллированной водой. Полученный буферный раствор перемешивают и проводят предварительное измерение рН индикаторной бумагой.

*Пример 11. Приготовить 50 мл фосфатного буферного раствора с  $\pi = 0.3$  и  $pH = 7.0$ , исходя из 2 М раствора  $HCl$  и твердой соли  $K_2HPO_4 \times 3H_2O$  ( $K_2(H_3PO_4) = 6.3 \times 10^{-8}$ ).*

Компонентами данной буферной смеси являются  $\text{HPO}_4^{2-}$  и  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , один из компонентов этой смеси ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) образуется в результате следующей реакции:



Концентрация  $\text{HPO}_4^{2-}$  равна общей концентрации компонентов буферной смеси ( $C_{\text{общ.}}$ ), которую находят по формуле (23):

$$0.3 = \frac{2.3 \cdot C_{\text{общ.}} \cdot 6.3 \cdot 10^{-8} \cdot 1 \cdot 10^{-7}}{(1 \cdot 10^{-7} + 6.3 \cdot 10^{-8})^2}$$

$$C_{\text{общ.}} = [\text{HA}^{2-}] + [\text{H}_2\text{A}^-] = 0.550 \text{ моль/л}$$

По формуле (22) рассчитывают концентрацию  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  ( $x$ ):

$$7.0 = 7.2 + \lg \frac{(0.550 - x)}{x}; \quad x = C_{\text{H}_2\text{A}^-} = 0.337 \text{ моль/л}$$

Для приготовления 50 мл буферного раствора необходимо рассчитать количество мл 2 М  $\text{HCl}$  ( $C_{\text{HCl}} = C_{\text{KH}_2\text{PO}_4} = 0.337 \text{ моль/л}$ ) и количество граммов соли  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  ( $C_{\text{K}_2\text{HPO}_4} = 0.550 \text{ моль/л}$ ):

а) количество 2 М  $\text{HCl}$  в мл:  $2 \times x = 0.337 \times 50$ ;  $x = 8.44 \text{ мл}$ ;

б) количество  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  в граммах равно (М.м.  $\text{K}_2\text{HPO}_4 \times 3\text{H}_2\text{O} = 228.2 \text{ г/моль}$ ):

$$m = \frac{0.550 \cdot 228.2 \cdot 50}{1000} = 6.2755 \text{ г.}$$

### ***Ход работы:***

Рассчитанное количество  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  взвешивают на аналитических весах, растворяют в небольшом объеме дистиллированной воды и количественно переносят в мерную колбу емкостью 50 мл. Пипеткой отбирают рассчитанное количество 2 М раствора  $\text{HCl}$  и вносят в ту же мерную колбу, объем раствора доводят до метки дистиллированной водой, Полученный буферный раствор перемешивают и проводят предварительное измерение рН индикаторной бумагой.

*Пример 12. Приготовить 50 мл фосфатного буферного раствора с  $\pi = 0.5$  и  $\text{pH} = 6.5$ , исходя из твердых солей  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \times 12\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  ( $K_2(\text{H}_3\text{PO}_4) = 6.3 \times 10^{-8}$ ).*

Общую концентрацию компонентов буферного раствора находят по формуле (23):

$$0.5 = \frac{2.3 \cdot C_{\text{общ.}} \cdot 6.3 \cdot 10^{-8} \cdot 3.16 \cdot 10^{-7}}{(3.16 \cdot 10^{-7} + 6.3 \cdot 10^{-8})^2}$$

$$C_{\text{общ.}} = [HA^{2-}] + [H_2A^-] = 1.569 \text{ моль/л}$$

По формуле (22) рассчитывает отношение концентраций компонентов смеси:

$$6.5 = 7.2 + \lg \frac{[HA^{2-}]}{[H_2A^-]}; \quad \frac{[HA^{2-}]}{[H_2A^-]} = 0.199; \quad [HA^{2-}] = 0.199 \cdot [H_2A^-]$$

Используя формулу для  $C_{\text{общ.}}$  находим  $[H_2A^-]$ :

$$0.199 \cdot [H_2A^-] + [H_2A^-] = 1.569; \quad [H_2A^-] = 1.308 \text{ моль/л};$$

$$[HA^{2-}] = 0.199 \cdot 1.308 = 0.260 \text{ моль/л.}$$

Зная равновесные концентрации компонентов буферной смеси можно рассчитать количества  $Na_2HPO_4$  и  $NaH_2PO_4$ , необходимые для приготовления 50 мл буферного раствора:

а) количество  $Na_2HPO_4$  в граммах равно (М.м.  $Na_2HPO_4 \times 12H_2O = 358$  г/моль):

$$m = \frac{0.260 \cdot 358 \cdot 50}{1000} = 4.6540 \text{ г.}$$

б) количество  $NaH_2PO_4$  в граммах равно (М.м.  $NaH_2PO_4 \times 2H_2O = 156$  г/моль):

$$m = \frac{1.308 \cdot 156 \cdot 50}{1000} = 10.2024 \text{ г.}$$

### ***Ход работы:***

Рассчитанные количества  $Na_2HPO_4$  и  $NaH_2PO_4$  взвешивают на аналитических весах, растворяют в небольшом объеме дистиллированной воды и количественно переносят в мерную колбу емкостью 50 мл, объем раствора доводят до метки дистиллированной водой. Полученный буферный раствор перемешивают и проводят предварительное измерение рН индикаторной бумагой.

## **2.1.3. Измерение рН буферного раствора на рН-метре**

### ***Оборудование:***

1. Потенциометрическая установка
2. Индикаторный электрод – стеклянный электрод
3. Электрод сравнения – хлоридсеребряный электрод

### ***Ход работы:***

1. Включаем прибор. Ждем прогрева. Рекомендуется перед

измерением проводить проверку настройки иономера по стандартному буферному раствору, величина рН которого находится в том же диапазоне, что и рН испытуемого раствора.

2\*). Промытые дистиллированной водой электроды помещают в стакан с испытуемым раствором и снимают показания прибора.

3. После проведения измерения электроды промывают многократно дистиллированной водой и хранят в воде до следующего использования.

4. По окончании работы прибор выключают.

5. Находим отклонение полученного значения рН от заданного и погрешность определения выражаем в процентах.

### **Оформление лабораторной работы:**

1. Название лабораторной работы: «Приготовление буферных растворов и измерение рН»

2. Поставленная в работе задача.

3. Приборы и реактивы.

4. Уравнение реакции (если необходимо).

5. Расчеты количества компонентов.

6. Операции по приготовлению буферного раствора.

7. Значение рН полученного раствора

8. Погрешность приготовления и измерения рН, в процентах.

---

*\*) Рекомендуется предварительно измерить рН полученного буферного раствора с помощью индикаторной бумаги, если это не было сделано ранее.*

## 2.2. Работа с другими ионселективными электродами

### 2.2.1. Определение основных характеристик ионселективного электрода

**Цель работы:** Определение некоторых электродных функций ионселективного электрода.

**Реактивы и оборудование:**

1. Потенциометрическая установка
2. Индикаторный электрод – ионселективный электрод
3. Электрод сравнения – хлоридсеребряный электрод
4. Стандартный раствор определяемого иона, 1.0000 М
5. Индифферентный электролит, 1 М.

**Выполнение работы:**

Определение основных характеристик ионселективного электрода осуществляется по единому алгоритму для всех используемых ионселективных электродов с использованием градуировочного графика.

При проведении ионометрических определений необходимо, чтобы измеряемые растворы имели постоянную ионную силу. Это достигается введением индифферентного электролита – буферного раствора или другого электролита с достаточно большой ионной силой.

1. Построение градуировочного графика.

*а) Приготовление серии стандартных растворов.*

Для построения градуировочного графика готовят серию растворов из исходного стандартного раствора определяемого иона путем последовательного разбавления. Для приготовления растворов с постоянной ионной силой в раствор вносят определенное количество фонового электролита.

В мерную колбу на 50 мл отмеряют пипеткой 5 стандартного раствора, 5 мл буфера (по указанию преподавателя) и доводят дистиллированной водой до метки. Раствор выливают в стакан (раствор №1). Для приготовления следующего раствора берут такую же аликвоту из раствора №1, переносят ее в ту же мерную колбу, добавляют 4.5 мл буфера (это связано с тем, что определенное

количество буферного раствора уже содержится в растворе №1) и доводят водой до метки. Полученный раствор переливают в следующий стаканчик (раствор №2), из которого опять берут аликвоту для приготовления следующего раствора и т.д. Готовят 5-6 таких растворов. Рассчитывают концентрацию определяемого иона в каждом из полученных растворов. Последний раствор должен содержать определяемый ион на уровне  $1 \times 10^{-6}$  М. Один из примеров приведен в табл. 2.

Таблица 2

Приготовление стандартных растворов для построения градуировочного графика (ионселективный электрод),  $V_{\text{к}}=50$  мл

№	C, М	Способ приготовления, $V_{\text{колбы}} = 50$ мл
1	$1 \times 10^{-1}$	5 мл 1 М стандартного раствора, 5 мл буфера, 40 мл $\text{H}_2\text{O}$
2	$1 \times 10^{-2}$	5 мл раствора №1, 4.5 мл буфера, 40.5 мл $\text{H}_2\text{O}$
3	$1 \times 10^{-3}$	5 мл раствора №2, 4.5 мл буфера, 40.5 мл $\text{H}_2\text{O}$
4	$1 \times 10^{-4}$	5 мл раствора №3, 4.5 мл буфера, 40.5 мл $\text{H}_2\text{O}$
5	$1 \times 10^{-5}$	5 мл раствора №4, 4.5 мл буфера, 40.5 мл $\text{H}_2\text{O}$
6	$1 \times 10^{-6}$	5 мл раствора №5, 4.5 мл буфера, 40.5 мл $\text{H}_2\text{O}$

***! При приготовлении серии стандартных растворов колбу, в которой готовят растворы, и пипетку каждый раз промывают дистиллированной водой.***

*б) Проведение потенциометрических измерений.*

Таблица 3

Результаты потенциометрических измерений с использованием ионселективного электрода

№ раствора	Концентрация ионов (C), М	$pC = -\lg C$	Потенциал электрода, В
1			
2			
и т.д.			

В стакан с исследуемым раствором вносят ионоселективный электрод и электрод сравнения и измеряют потенциал системы. Измерения проводят, начиная с самого разбавленного раствора и переходя к более концентрированным растворам. Результаты измерений заносят в табл. 3:

Строят зависимость потенциала электрода от логарифма концентрации ионов с обратным знаком, т.е.  $E$  от  $-\lg C$ .

## 2. Основные характеристики ионоселективного электрода и их определение.

*а) область рабочих концентраций ионоселективного электрода;*

*б) нернстовская функция – угловой коэффициент наклона градуировочной прямой ( $S = \operatorname{tg} \beta$ );*

*в) предел обнаружения;*

*г) коэффициент селективности ионоселективного электрода.*

а) Область рабочих концентраций ионоселективного электрода представляет собой прямолинейную зависимость между величиной концентрации определяемого вещества и потенциалом индикаторного электрода. Ее определяют по градуировочному графику как диапазон концентраций до выхода значения аналитического сигнала на предел.

б) Нернстовскую функцию (коэффициент чувствительности) находят как тангенс угла наклона градуировочной зависимости величины потенциала ионоселективного электрода от концентрации определяемого вещества. Обычно измеряют изменение потенциала электрода на линейном участке градуировочной зависимости при изменении концентрации определяемого вещества на порядок. Единицы измерения – В, (например,  $\operatorname{tg} \alpha = 0.059$  В).

в) Предел обнаружения находят как концентрацию соответствующую точке перегиба на градуировочном графике. Единицы измерения – М.

Более точное определение (рекомендованное комиссией ИЮПАК): пределом обнаружения считается такая концентрация определяемого иона, при которой измерительный сигнал вдвое больше фонового. Это соответствует случаю, когда отклонение от закона Нернста составляет  $0.018/n$  В (т.е.  $0.059/n \times \lg 2 = 0.018/n$ , при  $25^\circ\text{C}$ ), где  $n$  – заряд определяемого иона.



з) Коэффициент селективности ( $K_{A/B}$ ) является одной из важнейших характеристик ионоселективного электрода, показывающий на какое значение надо умножить активность мешающих ионов, чтобы получить на индикаторном электроде такое же изменение потенциала, как и для определяемых ионов. Определение  $K_{A/B}$  см. в разделе 2.2.2.

### 2.2.2. Определение коэффициентов селективности ионоселективных электродов

**Цель работы:** Оценка мешающего влияния посторонних ионов на электродную функцию ионоселективного электрода.

**Реактивы и оборудование:**

1. Потенциометрическая установка
2. Индикаторный электрод – ионоселективный электрод
3. Электрод сравнения – хлоридсеребряный электрод
4. Стандартный раствор определяемого иона, 1.0000 М
5. Индифферентный электролит, 1.0 М

Согласно методике, готовят серию растворов определяемого иона на фоне постоянной концентрации мешающего иона. Строят градуировочный график в области концентраций, позволяющих наблюдать отклонение от прямолинейной зависимости (точку перегиба). Коэффициент селективности рассчитывают по уравнению  $K_{A/B} = C_A/C_B$ , где  $C_A$  – концентрация определяемого иона в точке перегиба на графике зависимости  $E = f(-\lg C)$ ,  $C_B$  – концентрация мешающего иона.

**Определение коэффициента селективности на примере нитратселективного электрода по отношению к нитрит-иону**

1. Построение градуировочного графика.

*а) Приготовление серии стандартных растворов.*

Для построения градуировочного графика готовят серию растворов из исходного стандартного раствора определяемого иона и мешающего компонента путем последовательного разбавления (табл. 4.). С каждым последующим раствором концентрация  $NO_3^-$  должна уменьшаться на порядок. Концентрация  $NO_2^-$  должна оставаться постоянной.

В мерную колбу на 50 мл отмеряют пипеткой 5 мл стандартного раствора 1 М  $\text{KNO}_3$ , 5 мл 0.1 М  $\text{NaNO}_2$ , 5 мл буфера и доводят дистиллированной водой до метки. Раствор выливают в стакан (раствор №1). Для приготовления следующего раствора берут 5 мл из раствора №1, добавляют 4.5 мл р-ра  $\text{NaNO}_2$ , 4.5 мл буфера и доводят водой до метки (раствор №2) и т.д. (см. табл. 4.)

Таким образом готовят 5-6 растворов.

Таблица 4

Приготовление стандартных растворов для построения градуировочного графика (нитратселективный электрод),  $V_{\text{к}}=50$  мл

№	С, М	Способ приготовления, $V_{\text{колбы}} = 50\text{мл}$
1	$1 \times 10^{-1}$	5 мл 1 М $\text{KNO}_3$ ; 5 мл 0.1 М $\text{NO}_2^-$ ; 5 мл буфера, 35 мл $\text{H}_2\text{O}$
2	$1 \times 10^{-2}$	5 мл раствора №1; 4.5 мл 0.1 М $\text{NO}_2^-$ ; 4.5 мл буфера, 36 мл
3	$1 \times 10^{-3}$	5 мл раствора №2; 4.5 мл 0.1 М $\text{NO}_2^-$ ; 4.5 мл буфера, 36 мл
4	$1 \times 10^{-4}$	5 мл раствора №3; 4.5 мл 0.1 М $\text{NO}_2^-$ ; 4.5 мл буфера, 36 мл
5	$1 \times 10^{-5}$	5 мл раствора №4; 4.5 мл 0.1 М $\text{NO}_2^-$ ; 4.5 мл буфера, 36 мл
6	$1 \times 10^{-6}$	5 мл раствора №5; 4.5 мл 0.1 М $\text{NO}_2^-$ ; 4.5 мл буфера, 36 мл

*б) Проведение потенциометрических измерений.*

1. Включают иономер.

2. В ячейку с исследуемым раствором погружают ионоселективный электрод и электрод сравнения.

3. Измерения начинают с самого разбавленного раствора, переходя к более концентрированным растворам (электроды между определениями не моют).

4. Кнопками на клавиатуре иономера устанавливают на цифровом табло определяемый ион ( $\text{NO}_3^-$ ).

5. Измеряют потенциал системы Е (мВ). Результаты измерений заносят в табл. 3.

6. По полученным данным строят градуировочный график зависимости Е, мВ от концентрации раствора нитрат-иона ( $-\lg C$ ).

7. Градуировочный график используют для определения коэффициента селективности используемого ионселективного электрода. Кроме того, градуировочный график позволяет определить

и другие характеристические параметры: угловой коэффициент наклона градуировочной прямой ( $S = \text{tg}\beta$ ), предел обнаружения.

## 2. Расчет коэффициента селективности ионоселективного электрода.

Коэффициент селективности рассчитывают, как отношение минимальной концентрации основного иона ( $C_A$ ), при которой потенциал индикаторного электрода уже не зависит от концентрации мешающего иона к концентрации мешающего иона ( $C_B$ ). Для расчета определяют точку пересечения обеих линейных ветвей градуировочной прямой. Коэффициент селективности рассчитывают по уравнению  $K_{A/B} = C_A/C_B$ , где  $C_A$  – концентрация определяемого иона в точке перегиба на графике зависимости  $E = f(-\lg C)$ .

Точно также можно определить коэффициент селективности по отношению к другим ионам ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ).

### **2.2.3. Определение нитрат-ионов в растительном материале**

Нитраты накапливаются в продуктах и воде при избыточном содержании в почве азотных удобрений. Установлено, что нитраты и нитриты вызывают у человека метгемоглобинемию (кислородное голодание), рак желудка, отрицательно влияют на нервную и сердечно-сосудистую системы, на развитие эмбрионов. Поэтому, необходим контроль за содержанием нитратов в продуктах питания.

**Цель работы:** Определение нитрат-ионов в анализируемом образце с помощью ионоселективного электрода.

#### ***Реактивы и оборудование:***

1. Иономер
2. Индикаторный электрод – нитратселективный электрод
3. Электрод сравнения – хлоридсеребряный электрод
4. Стандартный раствор нитрата калия, 1.0 М  $\text{KNO}_3$
5. Ацетатный буферный раствор ( $\text{pH} = 5.0$ ), 1.0 М
6. Алюмокалиевые квасцы, 1% раствор

#### ***Выполнение работы:***

##### 1. Построение градуировочного графика.

Для построения градуировочного графика готовят серию

растворов из исходного стандартного раствора  $\text{KNO}_3$  путем последовательного разбавления. В качестве индифферентного электролита используют ацетатный буферный раствор (см. табл. 2).

### 2. Проведение потенциометрических измерений.

См раздел 2.2.1.

### 3. Определение нитрат-ионов в растительном материале.

#### *Пробоподготовка*

Навеску растительного материала (яблоко, морковь, огурец, томаты) 12-15 г, взятую на весах, измельчают в ступке. Заливают отдельными порциями 1%-ного раствора алюмокалиевых квасцов, тщательно перемешивают. Из ступки экстракт образца количественно переносят в мерную колбу на 50 мл (в колбу вставляют воронку, в нее несколько слоев фильтровального материала) и отделяют от нерастворимого остатка, доводят до метки раствором алюмокалиевых квасцов.

### 4. Определение нитрат-ионов в соках.

#### *Пробоподготовка*

Отбирают 25 мл сока в мерную колбу на 50 мл, доводят до метки 1%-ым раствором алюмокалиевых квасцов и перемешивают.

### 5. Проведение потенциометрических измерений

Аликвоту приготовленного раствора (10-20 мл) вносят в мерную колбу на 50 мл, добавляют то же количество буферного раствора, что и при построении градуировочного графика, доводят до метки дистиллированной водой. Переносят содержимое колбы в стакан для потенциометрических измерений, опускают в раствор два электрода - нитратселективный и хлоридсеребряный и измеряют потенциал системы. По градуировочному графику определяют концентрацию нитрат-ионов в анализируемом растворе в М ( $C_{изм.}$ ). Рассчитывают концентрацию нитрат ионов в исходном растворе после пробоподготовки:

$$C_{изм.} \times 50 \text{ мл} = C_x \times 10 \text{ мл}$$

Проводят параллельное определение содержания нитрат иона этого же образца.

Рассчитывают содержание нитрат-ионов в образце в мг/кг (29).

$$m(\text{NO}_3^-) = \frac{C_x \cdot V \cdot M_r \cdot 1000}{a} \quad (29)$$

где  $C_x$  – концентрация  $\text{NO}_3^-$  рассчитанная по градуировочному графику с учетом разбавления (M), V – объем колбы (50 мл),  $M_r$  – молекулярная масса  $\text{NO}_3^-$  (62 г/моль), a – навеска образца, 1000 – перевод г в мг.

Полученные данные сопоставляют с предельно-допустимыми концентрациями (ПДК), представленными в табл. 5.

Таблица 5

ПДК на нитрат-ионы в сельскохозяйственных продуктах

Продукты	ПДК, мг/кг	
	Открытый грунт	Закрытый грунт
Картофель	250	-
Морковь	250	-
Помидоры	150	300
Огурцы	150	400
Свекла	1400	-
Лук-перо	600	800
Яблоки	60	-

#### 2.2.4. Определение фторид-ионов в зубной пасте

Фтор повышает устойчивость зубов к кариесу, стимулирует кроветворение, репаративные процессы при переломах костей, реакции иммунитета, участвует в росте скелета, предупреждает развитие старческого остеопороза. Также в сочетании с кальцием влияет на устойчивость организма к радиационному поражению и является биокатализатором процессов минерализации, способствуя связыванию тканями фосфата кальция, используемого с лечебной целью при рахите. Но при недостатке фтора у человека развивается заболевание - кариес, а при избытке – флюороз. Зубы при флюорозе крошатся, что может привести к возникновению кариозных осложнений. Поэтому, важно знать содержание фторидов в водопроводной воде, в зубной пасте. Таким образом, определение фторид - ионов является актуальной задачей.

**Цель работы:** Определение фторид-иона в зубной пасте с помощью ионоселективного электрода.

**Реактивы и оборудование:**

1. Ионномер
2. Индикаторный электрод – фторидселективный электрод
3. Электрод сравнения – хлоридсеребряный электрод
4. Стандартный раствор определяемого иона ( $5 \times 10^{-1}$  М NaF)
5. Ацетатный буферный раствор (pH = 5.0), 1 М

**Выполнение работы:**

1. Построение градуировочного графика

*а) Приготовление стандартных растворов NaF из  $5 \times 10^{-1}$  М раствора NaF.*

В мерную колбу на 50 мл отмеряют пипеткой 5 мл стандартного раствора  $5 \times 10^{-1}$  М NaF, 5 мл ацетатного буферного раствора и доводят дистиллированной водой до метки. Раствор выливают в стакан (раствор №1). Для приготовления следующего раствора берут такую же аликвоту из раствора №1, переносят ее в ту же мерную колбу, добавляют 4.5 мл буфера (это связано с тем, что определенное количество буферного раствора уже содержится в растворе №1) и доводят водой до метки. Полученный раствор переливают в следующий стакан (раствор №2), из которого опять берут аликвоту для приготовления следующего раствора и т.д. Готовят 5-6 таких растворов. Рассчитывают концентрацию определяемого иона в каждом из полученных растворов. Последний раствор должен содержать определяемый ион на уровне  $1 \times 10^{-6}$  М (табл. 6).

*Таблица 6*

Приготовление стандартных растворов для построения градуировочного графика (фторидселективный электрод),  $V_k=50$  мл

№	C, М	Способ приготовления, $V_{\text{колбы}} = 50\text{мл}$
1	$5 \times 10^{-2}$	5 мл $5 \times 10^{-1}$ М стандартного раствора NaF; 5 мл буфера; 40 мл
2	$5 \times 10^{-3}$	5 мл раствора №1; 4.5 мл ацетатного буфера; 40.5 мл H <sub>2</sub> O
3	$5 \times 10^{-4}$	5 мл раствора №2; 4.5 мл ацетатного буфера; 40.5 мл H <sub>2</sub> O
4	$5 \times 10^{-5}$	5 мл раствора №3; 4.5 мл ацетатного буфера; 40.5 мл H <sub>2</sub> O
5	$5 \times 10^{-6}$	5 мл раствора №4; 4.5 мл ацетатного буфера; 40.5 мл H <sub>2</sub> O

***! При приготовлении серии стандартных растворов колбу, в которой готовят растворы, и пипетку каждый раз промывают дистиллированной водой.***

***б) Проведение потенциометрических измерений.***

1. Включают иономер.
2. В ячейку с исследуемым раствором погружают ионоселективный электрод и электрод сравнения.
3. Измерения потенциала начинают с самого разбавленного раствора, переходя к более концентрированным растворам (электроды между определениями не моют).
4. Кнопками на клавиатуре иономера устанавливают на цифровом табло определяемый ион ( $F^-$ ).
5. Измеряют потенциал системы  $E$  (мВ). Результаты измерений заносят в табл. 3.
6. По полученным данным строят градуировочный график зависимости  $E$ , мВ от концентрации раствора нитрат-иона ( $-\lg C$ ).

***Определение фторид-ионов***

Навеску зубной пасты 0.07-0.1 г взвешивают на аналитических весах в стеклянном стакане. Растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды и количественно переносят в мерную колбу на 50 мл, добиваясь полного растворения образца. Приливают 5 мл ацетатного буферного раствора и доводят до метки дистиллированной водой. Содержимое колбы переносят в электрохимическую ячейку и определяют потенциал системы. Результаты измерений заносят в табл. 3.

По построенному ранее графику рассчитывают содержание фторид-иона в пасте (мг/кг). Проводят параллельное определение содержания фторид-иона в том же образце пасты.

Находят среднее значение содержания фторид-иона в зубной пасте по формуле (30) и сравнивают с содержанием фторид-ионов конкретной марки зубной пасты.

$$C_{F^-} = \frac{C_x \cdot M_r \cdot 50}{1000 \cdot a} \quad (30)$$

где  $C_x$  – концентрация  $F^-$ , рассчитанная по градуировочному графику (М),  $V$  – объем колбы (50 мл),  $M_r$  – молекулярная масса  $F^-$  (19 г/моль),  $a$  – навеска образца. 1000 – перевод мл в л.

### 2.2.5. Определение концентрации ионов меди (II) в электролите меднения

**Цель работы:** Определение иона меди (II) в анализируемом образце с помощью соответствующего ионоселективного электрода по градуировочному графику.

#### **Реактивы и оборудование:**

1. Потенциометрическая установка
2. Индикаторный электрод - медьселективный электрод
3. Электрод сравнения - хлоридсеребряный электрод
4. Стандартный раствор меди (II), 1.0000 М
5. Раствор нитрата калия, 1 М

#### **Выполнение работы**

##### 1. Построение градуировочного графика.

*а) Приготовление серии стандартных растворов.*

Для построения градуировочного графика готовят серию растворов из исходного стандартного раствора меди (II) путем последовательного разбавления. В качестве индифферентного электролита используют 1 М раствор  $KNO_3$  (см. табл. 2.).

*б) Проведение потенциометрических измерений.*

В электрохимическую ячейку с медьселективным электродом и электродом сравнения вносят исследуемый раствор и измеряют потенциал системы. Результаты измерений заносят в табл. 3. Строят зависимость  $E$  от  $-\lg C$ .

##### 2. Определение концентрации ионов меди в электролитах меднения.

Определенный объем исследуемого раствора (1-10 мл) вносят в мерную колбу на 50 мл, добавляют то же количество раствора  $KNO_3$ ,



что и при построении градуировочного графика, доводят до метки дистиллированной водой. Полученный раствор переносят в электрохимическую ячейку для потенциометрических измерений. Измеряют потенциал медьселективного электрода и по градуировочному графику с учетом разбавления определяют искомую концентрацию ионов меди (II). Вычисляют концентрацию ионов меди (II) в г/л.

$$C_{Cu^{2+}} = C_x \cdot M_r$$

$C_x$  – концентрация  $Cu^{2+}$  рассчитанная по градуировочному графику (М),  $M_r$  – молекулярная масса  $Cu^{2+}$  (64 г/моль)

### 3. ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ (ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ)

#### 3.1. Потенциометрическое кислотно-основное титрование

В кислотно-основном титровании индикаторные электроды являются универсальными. Независимо от силы кислот и оснований в процессе химической реакции изменяется концентрация ионов водорода, поэтому в качестве индикаторного применяют любой электрод чувствительный к ионам водорода.

Потенциометрическое кислотно-основное титрование возможно в неводных и смешанных растворителях в случаях, когда вещества не растворяются в воде или константы кислотности различаются менее чем на четыре порядка.

##### 3.1.1. Титрование сильной кислоты

**Цель работы:** Построение кривой титрования, определение точки эквивалентности и концентрации кислоты.

**Реактивы и оборудование:**

1. Потенциометрическая установка для титрования
2. Индикаторный электрод – стеклянный электрод
3. Электрод сравнения – хлоридсеребряный электрод
4. Стандартный раствор NaOH, 0.1000 (0.2000) М

**Выполнение работы:**

1. В мерную колбу на 50 мл отбирают аликвотную часть исследуемого раствора, содержащего HCl или другую сильную кислоту (8 - 12 мл по указанию преподавателя), доводят до метки дистиллированной водой. Полученный раствор переносят в ячейку для потенциометрического титрования, опускают в раствор стеклянный и хлоридсеребряный электроды.

2. Титрование проводят стандартным раствором щелочи, прибавляя раствор титранта порциями по 0.5 мл. Если изменение рН между соседними точками превышает 0.2 единицы рН, титрант добавляют по 0.2 мл, если 0.5 единиц рН – по каплям. Резкое

изменение рН указывает на скачок титрования. После скачка рН продолжают титрование, прибавляя еще по 0.5 мл титранта (2-3 мл), чтобы получить другую ветвь кривой титрования.

3. Проводят параллельное титрование по той же методике.

4. Строят кривые титрования в координатах рН – V (интегральная форма) по которым находят точку эквивалентности.

5. Вычисляют концентрацию HCl или другой кислоты (M), или содержание кислоты в граммах (г).

$$C_{HA} = \frac{C_{NaOH} \cdot V_{NaOH}}{V_{HA}};$$
$$m = \frac{C_{NaOH} \cdot V_{NaOH} \cdot M_r}{1000}$$

где  $V_{HA}$  – объем колбы (50 мл),  $V_{NaOH}$  – эквивалентный объем NaOH, найденный по кривой титрования (мл),  $C_{NaOH}$  – концентрация NaOH (M),  $M_r$  – молекулярная масса HCl (36.5 г/моль).

### 3.1.2. Определение лекарственных веществ потенциометрическим титрованием

В состав многих лекарственных препаратов лекарственные соединения входят в виде гидрохлоридов, поэтому их определение возможно с помощью потенциометрического кислотно-основного титрования. К числу таких лекарственных препаратов относятся дибазол, но-шпа, папаверин, афобазол. Для улучшения растворимости используют смешанные растворители.

Поскольку хингидронный электрод сохраняет свою электродную функцию в области рН 1-9, то его, наряду со стеклянным электродом, можно использовать для определения концентрации лекарственных веществ в виде гидрохлоридов.

#### ***Определение дибазола***

***Дибазол*** (2-бензилбензимидазола гидрохлорид) – производное бензимидазола (рис. 3). Понижает артериальное давление за счет уменьшения сердечного выброса и расширения периферических сосудов. Дибазол применяют при артериальной гипертензии, гипертоническом кризе, спазме гладкой мускулатуры внутренних органов

(в т.ч. желудка, кишечника), остаточных явлениях полиомиелита, периферического паралича лицевого нерва. Лекарственные формы: таблетки и ампулы.

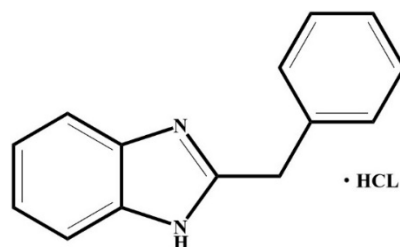


Рис. 3. Структурная формула 2-бензилбензимидазола гидрохлорид.  
Брутто-формула:  $C_{14}H_{12}N_2$

**Цель работы:** Количественное определение лекарственного вещества в таблетках с помощью потенциометрического титрования в водно-органической среде.

**Реактивы и оборудование:**

1. Потенциометрическая установка для титрования
2. Индикаторный электрод – стеклянный или хингидронный электроды
3. Электрод сравнения – хлоридсеребряный электрод
4. Мешалка
5. Стандартный раствор NaOH, 0.1000 (0.2000) M
6. Лекарственная форма – дибазол в виде таблеток по 0.02 г

**Выполнение работы:**

1. В фарфоровой ступке растирают 4 таблетки лекарственного препарата по 0.02 г., количественно переносят в химический стакан. Добавляют 25 мл ацетона (или спирта) и 20 мл воды, перемешивают, переносят в мерную колбу на 50 мл и доводят дистиллированной водой до метки. Помещают раствор в электрохимическую ячейку со стеклянным (или хингидронным<sup>†</sup>) и хлоридсеребряным электродами.

2. Титрование проводят стандартным раствором щелочи при перемешивании, прибавляя раствор титранта порциями по 0.5 мл. Если изменение pH между соседними точками превышает 0.5 единицы pH, титрант добавляют по 0.3 мл, если 0.2 единицы pH – по 0.2 мл.

<sup>†</sup> Насыщенный раствор хингидрона с погруженным в него платиновым электродом называется хингидронным электродом (см. раздел 1.2.3.1.). Хингидрон добавляют на кончике шпателя. Раствор перемешивают. Постоянное значение потенциала (E) или pH устанавливается в течение 1-5 мин.

Резкое изменение рН указывает на скачок титрования. После скачка рН продолжают титрование, прибавляя еще по 0.5 мл титранта (2-3 мл), чтобы получить другую ветвь кривой титрования. Скачок на кривой титрования отвечает оттитрованности хлористоводородной кислоты, поскольку дибазол применяют в виде гидрохлорида ( $C_{14}H_{12}N_2 \cdot HCl$ ).

3. Строят кривую титрования в координатах рН – V, по которой находят точку эквивалентности и эквивалентный объем титранта.

4. Вычисляют содержание дибазола в граммах, в одной таблетке, используя эквивалентный объем, вычисленный по кривой титрования:

$$m = \frac{C_T \cdot M_r \cdot V_{\text{ЭКВ.}}}{1000 \cdot 4}$$

где  $C_T$  – концентрация титранта,  $V_{\text{ЭКВ.}}$  – эквивалентный объем титранта,  $M_r$  – молекулярная масса дибазола гидрохлорида (244.5 г/моль); 1/4 – коэффициент пересчета на одну таблетку

Сопоставляем полученные результаты с данными фармакопеи.

### **Определение но-шпы**

**Но-шпа** (1-(3,4-диэтоксипбензилиден)-6,7-диэтокси-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина гидрохлорид) – спазмолитическое средство, производное изохинолина (рис. 4). Применяют при заболеваниях желчевыводящих путей, например, холецистите, при спазмах гладкой мускулатуры мочевыводящих путей: нефролитиазе, цистите, спазмах мочевого пузыря.

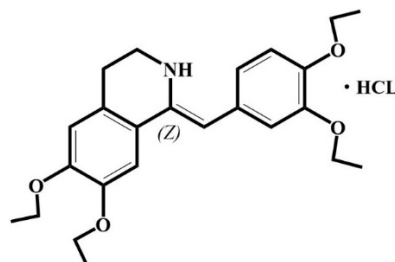


Рис. 4. Структурная формула 1-(3,4-диэтоксипбензилиден)-6,7-диэтокси-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина гидрохлорид.

Брутто-формула:  $C_{24}H_{31}NO_4$

**Цель работы:** Количественное определение лекарственного вещества в таблетках с помощью потенциометрического титрования в водно-органической среде.

### **Реактивы и оборудование:**

1. Потенциометрическая установка для титрования
2. Индикаторный электрод – стеклянный (или хингидронный) электроды
3. Электрод сравнения – хлоридсеребряный
4. Мешалка
5. Стандартный раствор NaOH, 0.1000 (0.2000) M
6. Лекарственная форма – но-шпа в виде таблеток по 0.04 г.

### **Выполнение работы:**

1. В фарфоровой ступке растирают 4 таблетки лекарственного препарата по 0.04 г, количественно переносят в химический стакан. Добавляют 25 мл ацетона (или спирта) и 20 мл воды, перемешивают, переносят в мерную колбу на 50 мл и доводят дистиллированной водой до метки. Помещают раствор в электрохимическую ячейку со стеклянным (или хингидронным) и хлоридсеребряным электродами.

2. Титрование проводят стандартным раствором щелочи, прибавляя раствор титранта порциями по 0.5 мл. Если изменение рН между соседними точками превышает 0.5 единицы рН, титрант добавляют по 0.3 мл, если 0.2 единицы рН – по 0.2 мл. Резкое изменение рН указывает на фиксирование скачка титрования. После скачка рН продолжают титрование, прибавляя по 0.2-0.3-0.5 мл титранта (не менее 1-2 мл), чтобы получить другую ветвь кривой титрования. Скачок на кривой титрования отвечает процессу титрования хлористоводородной кислоты, поскольку но-шпу применяют в виде гидрохлорида ( $C_{24}H_{31}NO_4 \cdot HCl$ ).

3. Строят кривую титрования в координатах рН – V, по которой находят точку эквивалентности и эквивалентный объем титранта.

4. Вычисляют содержание но-шпы в граммах, в одной таблетке, используя эквивалентный объем, вычисленный по кривой титрования:

$$m = \frac{C_T \cdot M_r \cdot V_{\text{ЭКВ.}}}{1000 \cdot 4}$$

где  $C_T$  – концентрация титранта,  $V_{\text{ЭКВ.}}$  – эквивалентный объем титранта,  $M_r$  – молекулярная масса но-шпы гидрохлорида (433.5 г/моль); 1/4 – коэффициент пересчета на одну таблетку.

Сопоставляем полученные результаты с данными фармакопеи.

### **Определение папаверина гидрохлорида**

**Папаверин** (1-(3,4-диметоксибензил)-6,7-диметоксиизохинолина гидрохлорид) – производное изохинолина, лекарственное средство спазмолитического и гипотензивного действия (рис. 5). Применяют при спазмах гладких мышц органов брюшной полости, бронхов, периферических сосудов, сосудов головного мозга, почек.

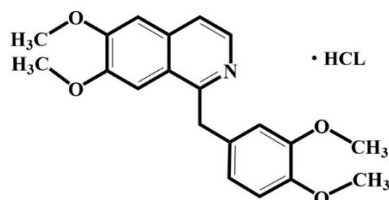


Рис. 5. Структурная формула 1-(3,4-диметоксибензил)-6,7-диметоксиизохинолина гидрохлорид  
Брутто-формула:  $C_{20}H_{21}NO_4$

**Цель работы:** Количественное определение лекарственного вещества в таблетках с помощью потенциометрического титрования в водно-органической среде.

#### **Реактивы и оборудование:**

1. Потенциометрическая установка для титрования
2. Индикаторный электрод – стеклянный или хингидронный (платиновый электрод в насыщенном растворе хингидрона)
3. Электрод сравнения – хлоридсеребряный
4. Мешалка
5. Стандартный раствор NaOH, 0.1000 М
6. Лекарственная форма – папаверина гидрохлорид в виде таблеток по 0.04 г.

#### **Выполнение работы:**

Выполнение работы проводится аналогично вышеописанным работам в разделе 2.3.1.2.

Вычисляют содержание папаверина в граммах, в одной таблетке, используя эквивалентный объем, вычисленный по кривой титрования:

$$m = \frac{C_T \cdot M_r \cdot V_{\text{экв.}}}{1000 \cdot 4}$$

где  $C_T$  – концентрация титранта,  $V_{\text{экв.}}$  – эквивалентный объем титранта,  $M_r$  – молекулярная масса папаверина гидрохлорида (375.5 г/моль), 1/4 – коэффициент пересчета на одну таблетку.

Сопоставляем полученные результаты с данными фармакопеи.

### 3.1.3. Потенциометрическое определение слабых органических кислот (бензойной, аскорбиновой, ацетилсалициловой)

**Бензойная кислота** – простейшая одноосновная карбоновая кислота ароматического ряда ( $K_a = 6.3 \times 10^{-5}$ ) (рис. 6). Бензойную кислоту применяют в медицине при кожных заболеваниях, как наружное антисептическое (противомикробное) и фунгицидное (противогрибковое) средство, а её натриевую соль, – бензоат натрия – как отхаркивающее средство в составе микстур от кашля.

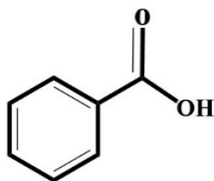


Рис. 6. Структурная формула бензойной кислоты.

Брутто - формула:  $C_7H_6O_2$

**Ацетилсалициловая кислота** (2-(Ацетилокси)бензойная кислота) – производное салициловой кислоты (рис. 7) широко известное под торговой маркой «Аспирин». Ацетилсалициловую кислоту применяют как противовоспалительное, жаропонижающее средство, антиагрегационное, анальгезирующее. Препараты ацетилсалициловой кислоты применяются для профилактики сердечно-сосудистых заболеваний.

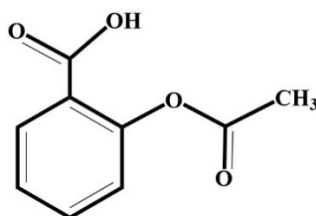


Рис. 7. Структурная формула 2-(Ацетилокси)бензойной кислоты.

Брутто - формула:  $C_9H_8O_4$

**Аскорбиновая кислота** (гамма-лактон 2,3-дегидро-L-гулоновая кислота). Один из изомеров — L-аскорбиновая кислота известна как витамин С, который выполняет биологические функции восстановителя и кофермента некоторых метаболических процессов, является антиоксидантом (рис. 8). Аскорбиновая кислота является антиоксидантом, она регулирует окислительно-восстановительные процессы, восполняющие дефицит витамина С.



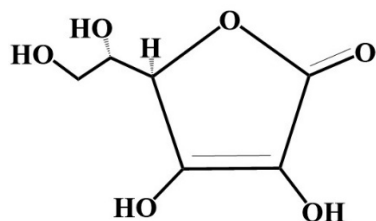


Рис. 8. Структурная формула гамма-лактон 2,3-дегидро-L-гулоновой кислоты.

Брутто - формула:  $C_6H_8O_6$

**Цель работы:** Потенциометрическое определение слабых кислот.

**Реактивы и оборудование:**

1. Потенциометрическая установка для титрования
2. Индикаторный электрод – стеклянный электрод
3. Электрод сравнения – хлоридсеребряный электрод
4. Мешалка
5. Стандартный раствор NaOH, 0.2000 М или 0.1000 М

Титрование слабых кислот в водном растворе возможно провести с погрешностью на уровне 0.1%, если величина константы кислотности  $K_a$  не меньше  $1 \times 10^{-7}$ . Поскольку точка эквивалентности слабых кислот находится в щелочной области рН, то для их определения возможно применение только стеклянного электрода.

**Выполнение работы:**

1. В мерную колбу на 50 мл отбирают аликвотную часть исследуемого раствора (6-10 мл по указанию преподавателя). Доводят до метки дистиллированной водой. Полученный раствор переносят в ячейку для потенциометрического титрования и опускают в раствор стеклянный и хлоридсеребряный электроды.

2. Титрование проводят стандартным раствором щелочи, прибавляя раствор титранта порциями по 0.5 мл. Первоначально записывают значение рН исходного раствора. Если изменение рН между соседними точками превышает 0.2 единицы рН, титрант добавляют по 0.2 мл, если 0.5 единиц рН – по каплям. После скачка потенциала продолжают добавлять щелочь (еще 2-3 мл) для получения второй ветви кривой титрования.

3. Проводят параллельное титрование по той же методике.

4. Строят кривые титрования в координатах рН – V, по которым находят точки эквивалентности.

5. Вычисляют содержание кислоты в граммах, используя эквивалентный объем, найденный по кривой титрования, по формуле

$$m = \frac{C_T \cdot M_r \cdot V_{\text{ЭКВ.}}}{1000}$$

где  $C_T$  – концентрация титранта,  $V_{\text{ЭКВ.}}$  – эквивалентный объем титранта,  $M_r$  – молекулярная масса аскорбиновой кислоты (176 г/моль),

### **3.1.4. Определение констант диссоциации слабых кислот и оснований**

Кривые кислотно-основного титрования помимо определения концентрации и количества кислот и оснований, позволяют определять и некоторые константы, характеризующие эти соединения и их способность вступать в отдельные реакции, в частности, константы диссоциации кислот и оснований.

**Цель работы:** Освоение приемов потенциометрического определения констант диссоциаций слабых кислот и оснований.

#### **Реактивы и оборудование:**

1. Потенциометрическая установка для титрования
2. Индикаторный электрод – стеклянный электрод
3. Электрод сравнения – хлоридсеребряный электрод
4. Мешалка
5. Стандартный раствор NaOH, 0.1000-0.2000 М
6. Стандартный раствор HCl, 0.1000-0.2000 М
7. Индифферентный электролит (KNO<sub>3</sub>), 1 М

Сущность экспериментального определения констант диссоциации слабых кислот и оснований сводится к потенциометрическому титрованию их, соответственно, растворами щелочи и сильной кислоты. Ионную силу растворов при этом поддерживают постоянной добавлением какой-либо соли (KCl, KNO<sub>3</sub> и т.д.).

#### **Выполнение работы:**

1. В мерную колбу на 50 мл отбирают 25 мл исследуемого раствора, содержащего слабую кислоту или слабое основание (по

указанию преподавателя), добавляют 5 мл 1 М раствора  $\text{KNO}_3$ , доводят до метки дистиллированной водой. Полученный раствор переносят в ячейку для потенциометрического титрования, опускают в раствор стеклянный и хлоридсеребряный электроды.

2. Титрование проводят стандартным раствором щелочи или кислоты, прибавляя раствор титранта порциями по 0.5 мл. Если изменение рН между соседними точками превышает 0.2 единицы рН, титрант добавляют по 0.2 мл, если 0.5 единиц рН - по каплям. Резкое изменение рН соответствует скачку титрования. После скачка рН продолжают титрование, прибавляя еще по 0.5 мл титранта (2-3 мл), чтобы получить другую ветвь первой кривой титрования.

3. Проводят параллельное титрование по той же методике.

4. Строят кривые титрования в координатах рН – V, по которым рассчитывают константы диссоциации слабой кислоты или слабого основания.

Расчет для слабой кислоты проводят по формуле:

$$pH = pK_{HA} + \lg \frac{[A^-]}{[HA]}, \quad \text{при } [HA] = [A^-], \quad pK_{HA} = pH.$$

для слабого основания:

$$pH = 14 - pK_B + \lg \frac{[B]}{[BH^+]}, \quad \text{при } [B] = [BH^+], \quad pK_B = 14 - pH.$$

На кривой титрования находят точку, соответствующую 50% оттитрованности слабой кислоты или слабого основания. Для этого находят эквивалентный объем титранта на оси абсцисс (он соответствует 100% оттитрованности). Делят этот объем пополам (50% оттитрованности) и проводим перпендикуляр от оси абсцисс до кривой титрования. Точку пересечения проецируем на ось ординат, полученное значение рН соответствует рК кислоты или основания.

### 3.1.5. Потенциометрическое определение неорганических кислот

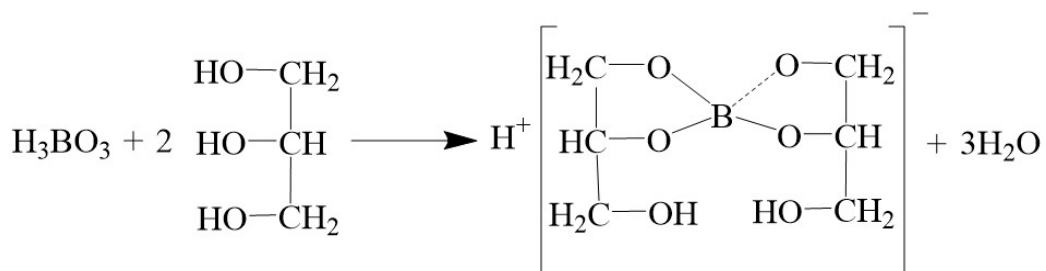
#### *Потенциометрическое определение борной кислоты – $\text{H}_3\text{BO}_3$*

*Борная кислота* – универсальный антисептик и дезинфицирующее средство. Обладает слабыми бактериостатическими и фунгистатическими свойствами, оказывает

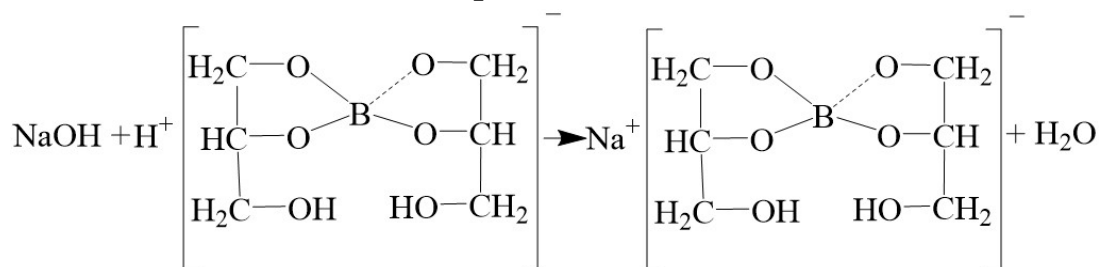
противопедикулезное действие.

**Цель работы:** Потенциометрическое определение очень слабой кислоты.

Борная кислота – это слабая трехосновная кислота ( $K_{a1} = 7.1 \times 10^{-10}$ ,  $K_{a2} = 1.8 \times 10^{-13}$ ,  $K_{a3} = 1.6 \times 10^{-14}$ ). Классическое титрование невозможно даже по первой ступени диссоциации кислоты, но в присутствии полиоксисоединений, например, глицерина или маннита, она проявляет себя более сильной кислотой.



Борноглицериновая и борноманнитовая кислоты имеют значения констант диссоциации на уровне  $n \times 10^{-5}$ , что позволяет им вступать в реакцию кислотно-основного титрования:



**Реактивы и оборудование:**

1. Потенциометрическая установка для титрования
2. Индикаторный электрод – стеклянный
3. Электрод сравнения – хлоридсеребряный
4. Мешалка
5. Стандартный раствор NaOH, 0.2000 М
6. Глицерин или маннит

**Выполнение работы:**

1. В мерную колбу на 50 мл отбирают аликвотную часть исследуемого раствора (3-5 мл по указанию преподавателя), добавляют 10 мл глицерина или 1 г маннита и доводят до метки дистиллированной водой.

2. Полученный раствор переносят в ячейку для потенциометрического титрования, опускают в раствор стеклянный и хлоридсеребряный электроды.

3. Титрование проводят стандартным раствором щелочи, прибавляя раствор титранта порциями по 0.5 мл. Если изменение рН между соседними точками превышает 0.2 единицы рН, титрант добавляют по 0.3 мл, если 0.5 единицы рН – по каплям. Резкое изменение рН указывает на фиксирование скачка титрования. После скачка рН продолжают титрование, прибавляя по 0.2-0.3-0.5 мл титранта (не менее 1-2 мл), чтобы получить другую ветвь кривой титрования. Скачок на кривой титрования отвечает процессу титрования борноглицериновой кислоты.

4. Строят кривую титрования в координатах рН – V, по которой находят точку эквивалентности и эквивалентный объем титранта.

5. Вычисляют содержание  $H_3BO_3$  в граммах по скачку на кривой титрования по формуле.

$$m = \frac{C_T \cdot M_r \cdot V_{\text{ЭКВ.}}}{1000}$$

где  $C_T$  – концентрация титранта,  $V_{\text{ЭКВ.}}$  – эквивалентный объем титранта,  $M_r$  – молекулярная масса борной кислоты (62 г/моль),

### ***Титрование многоосновной кислоты ( $H_3PO_4$ ) и определение ее концентрации***

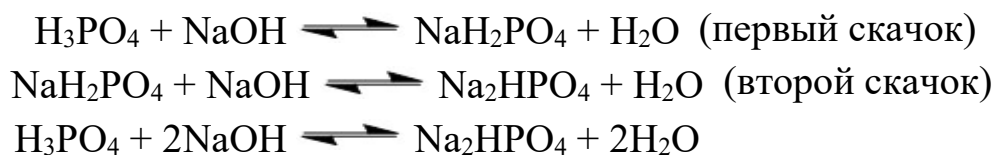
Ортофосфорная кислота широко применяется в стоматологии при пломбировании зубов. Ею протравливают зубную эмаль перед процедурой. В незначительных количествах ортофосфорная кислота применяется в составах отбеливателей для зубов.

***Цель работы:*** Построение кривой титрования и определение содержания  $H_3PO_4$  в исследуемом растворе.

#### ***Реактивы и оборудование:***

1. Потенциометрическая установка для титрования
2. Индикаторный электрод – хингидронный (платиновый электрод в насыщенном растворе хингидрона)
3. Электрод сравнения – хлоридсеребряный электрод
4. Мешалка
5. Стандартный раствор NaOH, 0.1000-0.2000 М

Определение фосфорной кислоты основано на ее дифференцированном титровании по двум ступеням согласно уравнениям, что соответствует двум скачкам на кривой титрования:



Испытуемый раствор титруют стандартным раствором щелочи, используя хингидронный электрод. Стандартный потенциал хингидронного электрода  $E_{\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2/\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2}^0 = 0.72 \text{ В}$ . В процессе титрования с ростом pH раствора потенциал хингидронного электрода уменьшается, а при pH = 8 становится меньше  $E^0$  электрода сравнения, что приводит к изменению знака потенциала (кривая титрования проходит через ноль и наблюдается в области отрицательных потенциалов).

#### ***Выполнение работы:***

1. В мерную колбу на 50 мл отбирают аликвотную часть раствора  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (8-10 мл по указанию преподавателя), доводят до метки дистиллированной водой. Полученный раствор переносят в ячейку для потенциометрического титрования, опускают в раствор платиновый и хлоридсеребряный электроды, добавляют хингидрон на кончике шпателя. Раствор перемешивают.

2. Титрование проводят раствором NaOH, приливая его вначале по 0.5 мл. Когда изменение потенциала между соседними определениями превысит 20 мВ, добавляют по 0.2 мл раствора титранта. Если изменение потенциала между соседними точками превышает 40 мВ, титрант добавляют по каплям. После скачка потенциала продолжают титрование, прибавляя еще 1-2 мл, чтобы получить другую ветвь кривой титрования (в этой области потенциал изменяется незначительно в результате образования фосфатного буферного раствора – смесь  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$ ).

3. Для регистрации второго скачка потенциала продолжают титрование приливая NaOH вначале по 0.5 мл. Когда изменение потенциала между соседними определениями превысит 20 мВ, добавляют по 0.2 мл раствора титранта. Если изменение потенциала между соседними точками превышает 40 мВ, титрант добавляют по

каплям. После скачка потенциала продолжают титрование, прибавляя еще 1-2 мл, чтобы получить другую ветвь кривой титрования.

4. Проводят параллельное титрование по той же методике.

5. Строят кривые титрования в координатах  $E - V$ , по которым находят первую и вторую точки эквивалентности.

6. Содержание  $H_3PO_4$  в граммах определяют, используя эквивалентный объем NaOH в первой ( $m_1$ ) или второй точках ( $m_2$ ) эквивалентности по формулам:

$$m_1 = \frac{C_T \cdot V_{T,1} \cdot M_{\text{ЭКВ1}}}{1000}$$

где  $C_T$  – концентрация титранта, н;  $V_{T,1}$  – эквивалентный объем NaOH, найденный по первому скачку на кривой титрования, мл;  $M_{\text{ЭКВ1}}$  – молярная масса эквивалента  $H_3PO_4$  при  $f=1$  (где  $f$  – фактор эквивалентности).

$$m_2 = \frac{C_T \cdot V_{T,2} \cdot M_{\text{ЭКВ2}}}{1000}$$

где  $C_T$  – концентрация титранта, н;  $V_{T,2}$  – эквивалентный объем NaOH, найденный по второму скачку на кривой титрования, мл;  $M_{\text{ЭКВ2}}$  – молярная масса эквивалента  $H_3PO_4$  при  $f=1/2$ . При правильном расчете и корректном выполнении титрования  $m_1 \approx m_2$

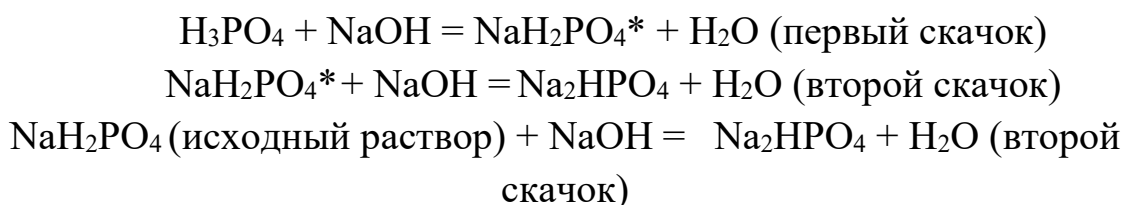
### ***Определение фосфорной кислоты дигидрофосфата натрия ( $H_3PO_4$ и $NaH_2PO_4$ ) при их совместном присутствии***

Цель работы: Потенциометрическое определение слабой кислоты и ее сопряженного основания при совместном присутствии.

#### ***Реактивы и оборудование:***

1. Потенциометрическая установка для титрования
2. Индикаторный электрод - стеклянный электрод, хингидронный электрод
3. Электрод сравнения - хлоридсеребряный электрод
4. Стандартный раствор NaOH, 0,1000 М
5. Анализируемый раствор - смесь растворов  $H_3PO_4$  и  $NaH_2PO_4$ .

Метод основан на последовательном титровании фосфорной кислоты по двум ступеням диссоциации с учетом того, что исходный раствор дигидрофосфата натрия ( $NaH_2PO_4$ ) титруется совместно с продуктом образующимся при титровании фосфорной кислоты по первой ступени ( $NaH_2PO_4^*$ ):



### **Выполнение работы**

1. В мерную колбу на 25 (50) мл отбирают аликвотную часть исследуемого раствора, содержащего  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  (по указанию преподавателя), доводят до метки дистиллированной водой. Полученный раствор переносят в ячейку для потенциометрического титрования со стеклянным (хингидронным) и хлоридсеребряным электродами.

2. Титрование проводят стандартным раствором щелочи, прибавляя раствор титранта порциями по 0,5 мл. Если изменение рН между соседними точками превышает 0,2 единицы рН, титрант добавляют по 0,2 мл, если 0,5 единиц рН - по каплям. После достижения первого скачка титрования продолжают титровать до получения второго скачка, а затем до незначительного изменения рН.

3. Проводят параллельное титрование по той же методике.

4. Строят кривые титрования в координатах  $V$  - рН, по которым находят две точки эквивалентности.

5. Вычисляют содержание  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $m_1$ ) и  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  ( $m_2$ ) в граммах по обычным формулам титриметрии. При расчете содержания  $\text{H}_3\text{PO}_4$  используют объем раствора  $\text{NaOH}$ , израсходованный на ее титрование ( $V_1$ ). Содержание  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  находят, вычитая из общего объема щелочи ( $V_2$ ), объем, пошедший на титрование  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $V_2 - V_1$ ).

$$m_1 = \frac{C_T \cdot V_1 \cdot M_{\text{ЭКВ1}}}{1000}$$

где  $C_T$  – концентрация титранта, н;  $V_1$  – эквивалентный объем  $\text{NaOH}$ , найденный по первому скачку на кривой титрования, мл;  $M_{\text{ЭКВ1}}$  – молярная масса эквивалента  $\text{H}_3\text{PO}_4$  при  $f=1$  (где  $f$  – фактор эквивалентности).

$$m_2 = \frac{C_T \cdot (V_2 - V_1) \cdot M_{\text{ЭКВ2}}}{1000}$$

где  $C_T$  – концентрация титранта, н;  $(V_2 - V_1)$  - объем, пошедший на титрование  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , мл;  $M_{\text{ЭКВ2}}$  – молярная масса эквивалента  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  при  $f=1$ .



### 3.1.6. Определение сильной и слабой кислот при совместном присутствии

*Определение смеси хлористоводородной и борной кислот (HCl и H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>).*

**Цель работы:** Потенциометрическое определение сильной и слабой кислот при совместном присутствии.

**Реактивы и оборудование:**

1. Потенциометрическая установка для титрования
2. Индикаторный электрод - стеклянный электрод
3. Электрод сравнения - хлоридсеребряный электрод
4. Стандартный раствор NaOH, 0,1000 М
5. Глицерин или маннит

**Выполнение работы**

1. В мерную колбу на 25 (50) мл отбирают аликвотную часть исследуемого раствора, содержащего HCl и H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (по указанию преподавателя), доводят до метки дистиллированной водой. Полученный раствор переносят в ячейку для потенциометрического титрования, опускают в раствор стеклянный и хлоридсеребряный электроды.

2. Титрование проводят стандартным раствором щелочи, прибавляя раствор титранта порциями по 0,5 мл. Если изменение рН между соседними точками превышает 0,2 единицы рН, титрант добавляют по 0,2 мл, если 0,5 единиц рН - по каплям. Резкое изменение рН указывает на фиксирование первого скачка титрования. После скачка рН продолжают титрование, прибавляя еще по 0,2 мл титранта (1-2 мл), чтобы получить другую ветвь первой кривой титрования. Затем к раствору добавляют 10 мл глицерина или маннита, раствор перемешивают до однородного состояния и продолжают добавлять щелочь до обнаружения второго скачка титрования. Второй скачок отвечает процессу титрования борноглицериновой кислоты, которая является более сильной кислотой, чем борная.

3. Проводят параллельное титрование по той же методике.

4. Строят кривые титрования в координатах V - рН, по которым находят точки эквивалентности.

5. Вычисляют содержание HCl ( $m_1$ ) в граммах по первому скачку кривой титрования ( $V_1$ ).

$$m_1 = \frac{C_T \cdot V_1 \cdot M_r}{1000}$$

где  $C_T$  – концентрация титранта, н;  $V_1$  – эквивалентный объем NaOH, найденный по первому скачку на кривой титрования, мл;  $M_r$  – молекулярная масса HCl.

Содержание  $H_3BO_3$  ( $m_2$ ) находят, вычитая из общего объема щелочи ( $V_2$ ), объем, пошедший на титрование HCl ( $V_2 - V_1$ ).

$$m_2 = \frac{C_T \cdot (V_2 - V_1) \cdot M_r}{1000}$$

где  $C_T$  – концентрация титранта, н; ( $V_2 - V_1$ ) - объем, пошедший на титрование  $H_3BO_3$ , мл;  $M_r$  – молекулярная масса  $H_3BO_3$ .

### ***Определение хлористоводородной и уксусной кислот (HCl и $CH_3COOH$ ) при их совместном присутствии***

***Цель работы:*** Потенциометрическое определение сильной и слабой кислот при совместном присутствии, используя дифференцирующее действие органического растворителя.

#### ***Реактивы и оборудование:***

1. Потенциометрическая установка для титрования
2. Индикаторный электрод - стеклянный электрод
3. Электрод сравнения - хлоридсеребряный электрод
4. Стандартный раствор NaOH, 0,1000 М
5. Ацетон

Дифференцированное титрование смеси хлороводородной и уксусной кислот в водном растворе невозможно провести с достаточной точностью из-за сливания скачков потенциала при титровании этих кислот. Поэтому титрование осуществляют в двух аликвотных порциях анализируемого раствора: в первой - в водной среде находят количество мл стандартного раствора щелочи, эквивалентное суммарному содержанию кислот, во второй - в водно-ацетоновой среде определяют содержание HCl. Последнее становится возможным вследствие уменьшения степени диссоциации уксусной кислоты в присутствии ацетона.

## **Выполнение работы**

1. В мерную колбу на 25 (50) мл отбирают аликвотную часть исследуемого раствора, содержащего HCl и CH<sub>3</sub>COOH (по указанию преподавателя). Доводят до метки дистиллированной водой. Полученный раствор переносят в ячейку для потенциометрического титрования и опускают в раствор стеклянный и хлоридсеребряный электроды.

2. Титрование проводят стандартным раствором щелочи, прибавляя раствор титранта порциями по 0,5 мл. Если изменение рН между соседними точками превышает 0,2 единицы рН, титрант добавляют по 0,2 мл, если 0,5 единиц рН - по каплям. Первый нечеткий скачок титрования соответствует оттитрованной HCl. После скачка потенциала продолжают добавлять щелочь до обнаружения второго скачка титрования, который отвечает оттитрованию суммарного содержания обеих кислот ( $V_1$ ).

3. Определение содержания HCl проводят в водно-ацетоновой среде (1:1), прибавляя к аликвотной части испытуемого раствора равный объем ацетона и титруя стандартным раствором щелочи до первого скачка титрования ( $V_2$ ).

4. Проводят параллельное титрование по той же методике.

5. Строят кривые титрования в координатах  $V$  - рН, по которым находят точки эквивалентности.

5. Вычисляют содержание HCl ( $m_1$ ) в граммах по первому скачку кривой титрования в водно-ацетоновой среде ( $V_2$ ). Содержание CH<sub>3</sub>COOH ( $m_2$ ) находят по разности объемов титранта, затраченных на суммарное титрование обеих кислот в водной среде и на титрование HCl в водно-ацетоновой среде ( $V_1 - V_2$ ).

$$m_1 = \frac{C_T \cdot V_2 \cdot M_r}{1000}$$

где  $C_T$  – концентрация титранта, н;  $V_2$  – эквивалентный объем NaOH по первому скачку кривой титрования в водно-ацетоновой среде, мл;  $M_r$  – молекулярная масса HCl.

$$m_2 = \frac{C_T \cdot (V_1 - V_2) \cdot M_r}{1000}$$

где  $C_T$  – концентрация титранта, н; ( $V_1 - V_2$ ) - объем, пошедший на

титрование  $\text{CH}_3\text{COOH}$  кислоты в водной среде с учетом титрования  $\text{HCl}$  в водно-ацетоновой среде, *мл*;  $M_r$  – молекулярная масса  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

### 3.2. Потенциометрическое окислительно-восстановительное титрование

При окислительно-восстановительном титровании чаще всего используют окислительно-восстановительные электроды, которые имеют универсальный характер – их потенциал зависит в растворе от соотношения концентраций окисленной и восстановленной форм вещества. Поэтому, если в процессе химической реакции изменяется степень окисления веществ, в качестве индикаторного используют, чаще всего, платиновый электрод.

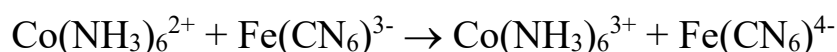
#### 3.2.1. Определение кобальта (II) в растворе

**Цель работы:** Используя оксидиметрическое титрование, показать преимущества потенциометрической индикации конечной точки титрования по сравнению с применением цветных индикаторов.

**Реактивы и оборудование:**

1. Потенциометрическая установка для титрования
2. Индикаторный электрод - платиновый электрод
3. Электрод сравнения - хлоридсеребряный электрод
4. Стандартный раствор гексацианоферрата калия ( $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ), 0,1000 М
5. Хлорид аммония, 20%-ый раствор
6. Водный раствор аммиака, 25%-ый раствор

Оксидиметрическое определение кобальта (II) основано на реакции окисления комплексных ионов кобальта (II) гексацианоферратом калия в аммиачной среде:



**Выполнение работы**

1. В мерную колбу на 50 мл отмеряют 5-10 мл раствора соли  $\text{Co}$  (II) (по указанию преподавателя), добавляют 10 мл 20%-ого раствора хлорида аммония и 10 мл 25%-ого раствора аммиака, добавляют дистиллированную воду до метки.

2. Полученный раствор переносят в потенциометрическую ячейку и опускают в раствор платиновый и хлоридсеребряный

электроды. Титрование проводят раствором  $K_3[Fe(CN)_6]$ , приливая его вначале по 0,5 мл. Когда изменение потенциала между соседними определениями превысит 20 мВ, добавляют по 0,2 мл раствора титранта. Если изменение потенциала между соседними точками превышает 40 мВ, титрант добавляют по каплям. После скачка потенциала продолжают титрование, прибавляя еще 2-3 мл, чтобы получить другую ветвь кривой титрования.

3. Проводят параллельное определение по той же методике.

4. Строят кривые титрования в координатах  $V - E$ , по которым находят точку эквивалентности.

5. Вычисляют содержание кобальта (II) в граммах.

$$m = \frac{C_T \cdot V_T \cdot M_r}{1000}$$

где  $C_T$  – концентрация титранта, н;  $V_T$  – эквивалентный объем  $K_3[Fe(CN)_6]$ , мл;  $M_r$  – атомная масса кобальта (II) (56 г/моль)

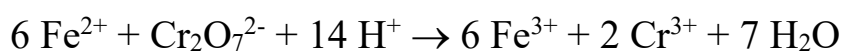
### 3.2.2. Определение железа (II) в соли Мора

**Цель работы:** Расчет содержания определяемого вещества в образце по кривым окислительно-восстановительного титрования.

#### **Реактивы и оборудование:**

1. Потенциометрическая установка для титрования
2. Индикаторный электрод - платиновый электрод
3. Электрод сравнения - хлоридсеребряный электрод
4. Серная кислота (1:3) или (1:5)
5. Стандартный раствор бихромата калия, 0,1000 н

Количественное определение железа (II) основано на реакции окисления Fe (II) до Fe (III) раствором бихромата калия. В ходе титрования раствор приобретает зеленую окраску, интенсивность которой возрастает по мере приближения к точке эквивалентности:



#### **Выполнение работы**

1. Пробоподготовка: навеску образца 0,2-0,5 г, содержащего соль Мора, растворяют в небольшом количестве воды и добавляют 10 мл серной кислоты (1:3), количественно переносят в мерную колбу, доводят до метки дистиллированной водой.

2. Проведение потенциометрических измерений: полученный раствор переносят в ячейку для потенциометрического титрования, опускают в раствор платиновый и хлоридсеребряный электроды.

Титрование проводят раствором бихромата калия, приливая его вначале по 0,5 мл. Когда изменение потенциала между соседними определениями превысит 20 мВ, добавляют по 0,2 мл раствора бихромата калия. Если изменение потенциала превышает 30-40 мВ, раствор бихромата калия добавляют по каплям. По достижении точки эквивалентности добавляют избыток (2-3) мл раствора бихромата калия.

3. По той же методике проводят параллельное титрование.

4. Строят кривые титрования в координатах  $V - E$ , по которым находят точку эквивалентности. Содержание железа (II) находят в процентах.

$$\% = \frac{C_T \cdot V_T \cdot M_r}{10 \cdot a}$$

где  $a$  – масса навески соли Мора, г;  $C_T$  – концентрация титранта, н;  $V_T$  – эквивалентный объем  $K_2Cr_2O_7$ , мл;  $M_r$  – атомная масса железа (II) (56 г/моль).

### 3.2.3. Определение железа (II) в лекарственных формах

Железо – биологически значимый микроэлемент для человека. Оно входит в состав большого количества белков и ферментов, которые обеспечивают возможность дыхания, синтез ДНК, метаболизм холестерина, иммунные и ферментативные реакции. Как микроэлемент железо необходимо для обеспечения доставки кислорода в ткани, органы и системы человека. Для лечения железодефицитной анемии применяют препараты как железа (II), так и железа (III). Препараты железа (II) являются более эффективными, но менее безопасными.

**Цель работы:** Определение содержания соединений железа (II) в таблетках по кривым окислительно-восстановительного титрования.

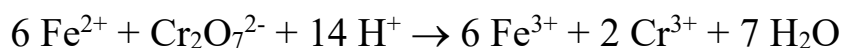
**Реактивы и оборудование:**

1. Потенциометрическая установка для титрования
2. Индикаторный электрод – платиновый электрод

3. Электрод сравнения – хлоридсеребряный электрод
4. Мешалка
5. Серная кислота (1:3) или (1:5)
6. Стандартный раствор дихромата калия, 0.1000 н
7. Лекарственный препарат – таблетки по 0.32 г лекарственного препарата «Сорбифер дурулес»

Железо (II) в виде различных соединений может содержаться в составе целого ряда лекарственных препаратов: «Сорбифер дурулес», «Активферрин», «Гемофер пролангатум», «Тардифферон», «Ферроплекс», «Ферроградумет», «Ферро-фольгамма».

Количественное определение железа (II) основано на реакции окисления Fe (II) до Fe (III) раствором дихромата калия. В ходе титрования раствор приобретает зеленую окраску, интенсивность которой возрастает по мере приближения к точке эквивалентности:



#### ***Выполнение работы:***

1. В фарфоровой ступке растирают 1 таблетку лекарственного препарата, содержащего соединение железа (II), количественно переносят в химический стакан, растворяют в небольшом количестве воды и добавляют 10 мл серной кислоты (1:3), количественно переносят в мерную колбу, доводят до метки дистиллированной водой.

2. Проведение потенциометрических измерений: полученный раствор переносят в ячейку для потенциометрического титрования, опускают в раствор платиновый и хлоридсеребряный электроды.

Титрование проводят раствором дихромата калия, приливая его вначале по 0.5 мл. Когда изменение потенциала между соседними определениями превысит 20 мВ, добавляют по 0.2 мл раствора дихромата калия. Если изменение потенциала превышает 30-40 мВ, раствор дихромата калия добавляют по каплям. По достижении точки эквивалентности добавляют избыток (2-3) мл раствора дихромата калия.

3. По той же методике проводят параллельное титрование.

4. Строят кривые титрования в координатах V – E, по которым находят точку эквивалентности.

Находят содержание железа (II) в г в одной таблетке.

$$m = \frac{C_{K_2Cr_2O_7} \cdot V_{K_2Cr_2O_7} \cdot M_{\text{ЭКВ}}}{1000}$$

где  $C_{K_2Cr_2O_7}$  – концентрация титранта, н;  $V_{K_2Cr_2O_7}$  – эквивалентный объем  $K_2Cr_2O_7$ , найденный на кривой титрования, мл;  $M_{\text{ЭКВ}}$  – молярная масса эквивалента железа (II) при  $f = 1$ .

Сопоставляем найденную величину с данными фармакопеи.

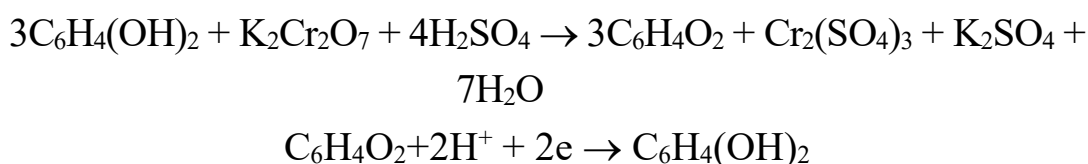
### 3.2.4. Определение гидрохинона в растворе

**Цель работы:** Оценка возможности потенциометрического определения органических соединений, используя окислительно-восстановительную реакцию.

**Реактивы и оборудование:**

1. Потенциометрическая установка для титрования
2. Индикаторный электрод – платиновый электрод
3. Электрод сравнения – хлоридсеребряный электрод
4. Мешалка
5. Дихромат калия, 0.1000 н раствор
6. Серная кислота (1:3) или (1:5)

Потенциометрическое определение гидрохинона основано на реакции окисления  $C_6H_4(OH)_2$  до  $C_6H_4O_2$  раствором дихромата калия. В ходе титрования раствор приобретает коричневую окраску, интенсивность которой возрастает по мере приближения к точке эквивалентности:



**Выполнение работы:**

1. В мерную колбу на 50 мл отмеряют 5-10 мл раствора гидрохинона (по указанию преподавателя), добавляют 10 мл серной кислоты (1:3). Полученный раствор переносят в потенциометрическую ячейку, опускают в раствор платиновый и хлоридсеребряный электроды.

2. Титрование проводят раствором дихромата калия, приливая его вначале по 0.5 мл. Когда изменение потенциала между соседними



определениями превысит 20 мВ, добавляют по 0.2 мл раствора дихромата калия. Если изменение потенциала превышает 30-40 мВ, раствор дихромата калия добавляют по каплям. Резкое изменение потенциала соответствует скачку титрования. Добавляют избыток (3-5) мл раствора дихромата калия.

3. По той же методике проводят параллельное титрование.

4. Строят кривые титрования в координатах  $V - E$ , по которым находят точку эквивалентности. Содержание гидрохинона в образце выражают в граммах:

$$m = \frac{C_{K_2Cr_2O_7} \cdot V_{K_2Cr_2O_7} \cdot M_{ЭКВ}}{1000}$$

где  $C_{K_2Cr_2O_7}$  – концентрация титранта,  $n$ ;  $V_{K_2Cr_2O_7}$  – эквивалентный объем  $K_2Cr_2O_7$ , найденный на кривой титрования,  $мл$ ;  $M_{ЭКВ}$  – молярная масса эквивалента гидрохинона при  $f = 1/2$ .

### 3.3. Потенциометрическое комплексометрическое титрование

#### 3.3.1. Комплексометрическое определение железа (III) в растворе

Для лечения железодефицитной анемии часто назначают препараты содержащие железо (III), которые хотя и отличаются меньшей биодоступностью, чем препараты с железом (II), но обладают меньшим количеством побочных эффектов.

Железо (III) входит в состав следующих лекарственных препаратов: «Феррум лек», «Мальтофер», «Биофер», «Феринжент», «Ферроксид», «Ферропол», «Венофер», «Космофер», «Ликферр», «Монофер».

**Цель работы:** Ознакомление с потенциометрическим титрованием по методу комплексообразования. Определение содержания железа (III) в граммах в контролируемом образце.

**Реактивы и оборудование:**

1. Потенциометрическая установка для титрования
2. Индикаторный электрод - платиновый электрод
3. Электрод сравнения - хлоридсеребряный электрод
4. Мешалка

5. Стандартный раствор комплексона III, 0.0500 М

6. Раствор соли Мора, 0.02 н

7. Ацетат аммония, 25% раствор

Метод основан на том, что комплексон III образует гораздо более устойчивый комплекс с одним из компонентов редокс пары  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  (ионами  $Fe^{3+}$ ). Так, можно оттитровать раствор, содержащий ионы железа (III), проследив за изменением потенциала платинового электрода, погруженного в исследуемый раствор.

Соответствующими электрохимическими реакциями будут:



Эти реакции обуславливают следующие потенциалы индикаторного электрода:

$$E_{\text{равн.}}^I = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + \frac{RT}{F} \times \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]},$$

$$E_{\text{равн.}}^{II} = E_{FeY^-, H^+/Fe^{2+}, H_2Y^{2-}}^0 + \frac{RT}{F} \times \lg \frac{[FeY^-] \cdot [H^+]^2}{[Fe^{2+}] \cdot [H_2Y^{2-}]},$$

или

$$E_{\text{равн.}}^{III} = E_{FeY^-, H^+/Fe^{2+}, H_2Y^{2-}}^0 + \frac{RT}{F} \times \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} + \frac{RT}{F} \times \lg \beta.$$

Следовательно, после достижения точки эквивалентности происходит достаточно резкое уменьшение потенциала.

Титрование можно проводить в довольно широком интервале рН. В кислых растворах (рН < 3) образование комплекса протекает относительно медленно, что отражается на скорости установления равновесного потенциала ( $E_{\text{равн.}}$ ). В растворах с рН = 4  $E_{\text{равн.}}$  устанавливается достаточно быстро.

### **Выполнение работы:**

1. В мерную колбу на 50 мл отмеряют 5-10 мл раствора соли Fe (III) (по указанию преподавателя), добавляют 2 мл 25%-ого раствора ацетата аммония, 1 мл 0.02 н раствора соли Мора и доводят дистиллированной водой до метки. Полученный раствор переносят в потенциометрическую ячейку и опускают в раствор платиновый и хлоридсеребряный электроды.

2. Титрование проводят раствором комплексона III, приливая его вначале по 0.5 мл. Когда изменение потенциала между соседними определениями превысит 20 мВ, добавляют по 0.2 мл раствора титранта. Если изменение потенциала между соседними точками превышает 40 мВ, титрант добавляют по каплям. После скачка потенциала продолжают титрование, прибавляя еще 2-3 мл, чтобы получить другую ветвь кривой титрования.

3. Проводят параллельное титрование по той же методике.

4. Строят кривые титрования в координатах  $V - E$ , по которым находят точку эквивалентности.

5. Вычисляют содержание железа в граммах в исследуемом растворе.

$$m = \frac{C_{\text{ТрБ}} \cdot V_{\text{ТрБ}} \cdot M_{\text{ЭКВ}}}{1000}$$

где  $C_{\text{ТрБ}}$  – концентрация титранта, н;  $V_{\text{ТрБ}}$  – эквивалентный объем титранта, найденный на кривой титрования, мл;  $M_{\text{ЭКВ}}$  – молярная масса эквивалента железа при  $f = 1$ .

### 3.3.2. Комплексометрическое определение железа (III) в лекарственном препарате

**Цель работы:** Количественное определение лекарственного вещества в таблетках с помощью потенциометрического титрования по методу комплексообразования.

**Реактивы и оборудование:**

1. Потенциометрическая установка для титрования
2. Индикаторный электрод – платиновый электрод
3. Электрод сравнения – хлоридсеребряный электрод
4. Мешалка
5. Стандартный раствор комплексона III, 0.0500 М
6. Раствор соли Мора, 0.02 н
7. Ацетат аммония, 25% раствор
8. Лекарственная форма – таблетки по 0.4 г лекарственного препарата «Феррум лек»

### **Выполнение работы:**

1. В фарфоровой ступке растирают 1 таблетку лекарственного препарата, количественно переносят в химический стакан. Добавляют 50 мл воды, перемешивают, переносят в мерную колбу на 100 мл и доводят дистиллированной водой до метки.

2. В мерную колбу на 50 мл отбирают аликвоту 10 мл лекарственного препарата, добавляют 2 мл 25%-ого раствора ацетата аммония, 1 мл 0.02 н раствора соли Мора и доводят дистиллированной водой до метки. Полученный раствор переносят в потенциометрическую ячейку и опускают в раствор платиновый и хлоридсеребряный электроды.

3. Титрование проводят раствором комплексона III, приливая его вначале по 0.5 мл. Когда изменение потенциала между соседними определениями превысит 20 мВ, добавляют по 0.2 мл раствора титранта. Если изменение потенциала между соседними точками превышает 40 мВ, титрант добавляют по каплям. После скачка потенциала продолжают титрование, прибавляя еще 2-3 мл, чтобы получить другую ветвь кривой титрования.

4. Проводят параллельное титрование по той же методике.

5. Строят кривые титрования в координатах  $V - E$ , по которым находят точку эквивалентности.

6. Вычисляют содержание железа в граммах в исследуемом растворе.

$$m = \frac{C_{\text{ТрБ}} \cdot V_{\text{ТрБ}} \cdot M_{\text{Экв}} \cdot V_{\text{к}}}{1000 \cdot V_{\text{ал}}}$$

где  $C_{\text{ТрБ}}$  – концентрация титранта, н;  $V_{\text{ТрБ}}$  – эквивалентный объем титранта, найденный на кривой титрования, мл;  $M_{\text{Экв}}$  – молярная масса эквивалента железа (III) при  $f=1$ ;  $V_{\text{ал}}$  – объем аликвоты, в нашем случае 10 мл;  $V_{\text{к}}$  – объем колбы, в нашем случае 100 мл.

Сопоставляем полученные результаты с данными фармакопеи.

### **3.4. Потенциометрическое титрование по методу осаждения**

#### ***Определение свинца (II) в растворе***

Цель работы: Ознакомление с потенциометрическим

титрованием по методу осаждения. Определение содержания свинца (II) в контролируемом образце.

### Реактивы и оборудование:

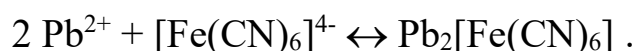
1. Потенциометрическая установка для титрования
2. Индикаторный электрод - платиновый электрод
3. Электрод сравнения - хлоридсеребряный электрод
4. Раствор гексацианоферрата (II) калия ( $K_4[Fe(CN)_6]$ ), 0,1000 М
5. Раствор гексацианоферрата (III) калия ( $K_3[Fe(CN)_6]$ ), 1%-ый раствор
6. Уксусная кислота, 1 М раствор

При потенциометрическом титровании ионов свинца невозможно применение электрода первого рода (металлического свинца) из-за его большой пассивируемости. Поэтому обычно в качестве индикаторного электрода используют электрод второго рода.

Смесь ионов  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  и  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  в растворе, представляющая обратимую окислительно-восстановительную систему, является потенциалоопределяющей в случае использования инертного электрода (обычно платинового). Потенциал такого электрода выражается согласно следующему уравнению:

$$E_{равн.}^I = E_{[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}}^0 + \frac{RT}{F} \lg \frac{C_{[Fe(CN)_6]^{3-}}}{C_{[Fe(CN)_6]^{4-}}}$$

Ионы свинца образуют малорастворимые осадки:  $Pb_3(Fe(CN)_6)_2$  и  $Pb_2[Fe(CN)_6]$ . Поэтому, если до титрования в исследуемый раствор прибавить немного раствора соли  $K_3[Fe(CN)_6]$ , то возможно образование  $Pb_3[Fe(CN)_6)_2$ . При прибавлении же стандартного раствора  $K_4[Fe(CN)_6]$  ионы свинца переходят в менее растворимое соединение  $Pb_2[Fe(CN)_6]$  по реакции:



Электрохимическая реакция, протекающая с участием редокс системы  $[Fe(CN)_6]^{3-} / [Fe(CN)_6]^{4-}$  в присутствии ионов  $Pb^{2+}$ , выражается уравнением:

$$[Fe(CN)_6]^{3-} + 2 Pb^{2+} + e^- \rightleftharpoons Pb_2[Fe(CN)_6]$$

$$E_{равн.}^{II} = E_{[Fe(CN)_6]^{3-}, Pb^{2+}/Pb_2[Fe(CN)_6]}^0 + \frac{RT}{F} \lg C_{[Fe(CN)_6]^{3-}} \cdot C_{Pb^{2+}}$$

$$\text{Учитывая, что } C_{Pb^{2+}} = \frac{PP_{Pb_2[Fe(CN)_6]}}{C_{[Fe(CN)_6]^{4-}}}, \text{ получаем}$$

$$E_{\text{равн.}}^{II} = E_{[Fe(CN)_6]^{3-}, Pb^{2+}/Pb_2[Fe(CN)_6]}^0 + \frac{RT}{F} \lg PP_{Pb_2[Fe(CN)_6]} + \frac{RT}{F} \lg \frac{C_{[Fe(CN)_6]^{3-}}}{C_{[Fe(CN)_6]^{4-}}}.$$

Очевидно, что потенциал индикаторного электрода отвечает величине  $E_{\text{равн.}}^{II}$  до точки эквивалентности и  $E_{\text{равн.}}^I$  после достижения точки эквивалентности. В области точки эквивалентности наблюдается достаточно резкий скачок потенциала, обусловленный тем, что потенциалы  $E_{\text{равн.}}^I$  и  $E_{\text{равн.}}^{II}$  различаются между собой на величину  $\frac{RT}{F} \lg PP_{Pb_2[Fe(CN)_6]}$ .

### **Выполнение работы**

1. В мерную колбу на 50 мл отмеряют 5-10 мл раствора соли Pb (II) (по указанию преподавателя), добавляют 20 мл 1 н раствора уксусной кислоты и 1 мл 1%-ого раствора гексацианоферрата (III) калия, добавляют дистиллированную воду до метки. Полученный раствор переносят в потенциометрическую ячейку и опускают в раствор платиновый и хлоридсеребряный электроды.

2. Титрование проводят раствором  $K_4[Fe(CN)_6]$ , приливая его вначале по 0,5 мл. Когда изменение потенциала между соседними определениями превысит 20 мВ, добавляют по 0,2 мл раствора титранта. Если изменение потенциала между соседними точками превышает 40 мВ, титрант добавляют по каплям. После скачка потенциала продолжают титрование, прибавляя еще 2-3 мл, чтобы получить другую ветвь кривой титрования.

3. Проводят параллельное титрование по той же методике.

4. Строят кривые титрования в координатах V - E, по которым находят точку эквивалентности.

5. Вычисляют содержание свинца в граммах в исследуемом растворе с учетом состава образующегося при титровании осадка.

$$m = \frac{C_T \cdot V_T \cdot M_{\text{ЭКВ}}}{1000}$$

где  $C_T$  – концентрация титранта, н;  $V_T$  – эквивалентный объем  $K_4[Fe(CN)_6]$ , мл;  $M_{\text{ЭКВ}}$  – молярная масса эквивалента свинца (II) при  $f = 2$ .

## 4. Контрольные вопросы к практическим работам

### 4.1. Общие вопросы к методам потенциометрии

1. Какой электрод сравнения используют при потенциометрических измерениях? Его устройство и механизм действия. Электрохимическая реакция, лежащая в основе функционирования электрода.

2. В чем преимущества и недостатки метода трех касательных при обработке кривых титрования при выполнении потенциометрического титрования?

3. Какие еще способы обработки кривых титрования вы знаете? Какие другие способы определения точки эквивалентности еще существуют?

4. Какие преимущества потенциометрического титрования по сравнению с классическим вы можете назвать на примере выполняемой вами работы?

5. С чем связаны объективные предпосылки процесса автоматизации потенциометрического титрования (на примере окислительно-восстановительного титрования)? Обоснуйте возможность процесса автоматизации окислительно-восстановительного титрования на примере выполняемой вами работы?

6. Назовите самые селективные ИСЭ для определения катионов и анионов? С чем это связано?

### 4.2. Вопросы к отдельным работам

*1. Определение концентрации лекарственного вещества (дибазола, но-шпы, папаверина и др.) потенциометрическим титрованием*

1. Какие индикаторные электроды могут быть использованы при выполнении этой работы? Их преимущества и недостатки, область применения.

2. Почему можно использовать хингидронный электрод? Каково его устройство? Механизм функционирования? Как связаны в этом случае значения потенциала и рН?

3. Почему на кривой титрования наблюдается 1 скачок?

4. Объясните, почему возможно титрование дибазола (но-шпы, папаверина и др.) предлагаемым способом?

5. Объясните ход кривой титрования лекарственного вещества: чему равен рН в исходной точке, промежуточных и конечной точках?

6. Чему равен фактор эквивалентности, например, дибазола?

7. Как учитывается эта величина при расчете количества дибазола?

8. Как можно вычислить рН в точке эквивалентности, чему он равен?

9. От каких факторов зависит величина скачка рН (Е) на кривых титрования?

**2. Определение концентрации слабых кислот (бензойной, аскорбиновой, ацетилсалициловой и др.)**

1. Какие индикаторные электроды можно использовать при выполнении этой работы? Какой индикаторный электрод был использован?

2. Почему нельзя использовать при выполнении этой работы хингидронный электрод?

3. Какую самую слабую кислоту еще можно оттитровать с заметным скачком рН на кривых титрования? Какова должна быть  $K_{HA}$ ?

4. Объясните ход кривой титрования кислоты: чему равен рН в исходной точке, в процессе титрования, в конечной точке, в конце титрования?

5. Чему равен рН в точке эквивалентности, как его можно определить, какие факторы для этого надо учитывать?

6. От каких факторов зависит величина скачка на кривых кислотно-основного титрования?

7. В каких случаях следует применять метод Грана для интерпретации результатов потенциометрических измерений?



### **3. Определение константы кислотности слабой органической кислоты**

1. Какие индикаторные электроды могут быть использованы при выполнении этой работы?

2. Какие преимущества имеет стеклянный электрод, хингидронный электрод? Каково их устройство? Механизм функционирования?

3. Что представляет собою кривая титрования слабой органической кислоты? Чем она отличается от кривой титрования сильной кислоты?

4. Почему результаты титрования можно использовать для расчета  $pK$  кислоты? На каких факторах и закономерностях это основано?

5. Насколько слабую кислоту можно оттитровать с заметным скачком  $pH$  на кривых титрования?

6. Как учитываются эти величины при расчете  $pK$  кислоты?

7. Предложите другой способ определения  $pK$  кислоты по результатам титрования.

8. Почему мы не используем значение  $pH$  в точке эквивалентности для расчета  $pK$  кислоты? А принципиально это возможно?

### **4. Определение концентрации борной кислоты**

1. Какие индикаторные электроды можно использовать при выполнении этой работы? Какой индикаторный электрод был использован?

2. Почему нельзя использовать при выполнении этой работы хингидронный электрод?

3. Какую самую слабую кислоту еще можно оттитровать с заметным скачком  $pH$  на кривых титрования? Какова должна быть  $K_{HA}$ ?

4. Почему невозможно прямое титрование борной кислоты в используемых условиях?

5. Какова роль глицерина (маннита) в этой работе? Какие еще соединения можно использовать при выполнении этой работы? Напишите уравнения реакций.

6. Почему борная кислота оттитровывается только по первой ступени?

7. Объясните ход кривой борной кислоты: чему равен рН в исходной точке, в процессе титрования, в конечной точке в конце титрования?

8. Чему равен рН в точке эквивалентности, как его можно определить, какие факторы для этого надо учитывать?

9. От каких факторов зависит величина скачка на кривых кислотно-основного титрования?

10. Как по данным этой работы определить  $K$  диссоциации борно-глицериной кислоты?

### ***5. Определение концентрации фосфорной кислоты***

1. Какие индикаторные электроды могут быть использованы при выполнении этой работы? Их преимущества и недостатки, область применения.

2. Почему был использован хингидронный электрод? Каково его устройство? Механизм функционирования? Как связаны значения потенциала и рН? Написать уравнения реакций.

3. Объясните ход кривой титрования фосфорной кислоты: чему равен рН в исходной точке, конечной и промежуточных точках?

4. Почему на кривой титрования 2 скачка, а не один, не три?

5. Чему равен фактор эквивалентности фосфорной кислоты при титровании по 1-й ступени, по 2-й?

6. Как учитываются это величины при расчете количества фосфорной кислоты?

7. Как можно вычислить рН в точках эквивалентности, чему он равен?

8. Должны ли отличаться результаты, полученные при использовании эквивалентного объема ( $V_{1,э.кв.}$ ) по первой ступени титрования от результатов, полученных с использованием эквивалентного объема ( $V_{2,э.кв.}$ ) полученного по второй ступени? Если есть расхождения, то в чем причина?

9. От каких факторов зависит величина скачка рН на кривых титрования?

## **6. Определение смеси фосфорной кислоты и дигидрофосфата натрия**

1. Какие индикаторные электроды могут быть использованы при выполнении этой работы? Их преимущества и недостатки, область применения.

2. Почему был использован хингидронный электрод? Каково его устройство? Механизм функционирования? Как связаны значения потенциал и рН?

3. Почему на кривой титрования 2 скачка, а не один или три?

4. Объясните ход кривой титрования смеси фосфорной кислоты и дигидрофосфата натрия: чему равен рН в исходной точке, конечной и промежуточных точках, точках эквивалентности?

5. Чему равен фактор эквивалентности фосфорной кислоты при титровании, чему равен фактор эквивалентности дигидрофосфата натрия при титровании?

6. Как учитываются это величины при расчете количества фосфорной кислоты и дигидрофосфата натрия?

7. Какому процессу (что оттитровывается?) отвечает второй скачок на кривой титрования?

8. Как должны учитываться при расчетах эквивалентные объемы ( $V_{\text{экв.}}$ ) титранта, полученные при титровании по первой ступени и по второй ступени и почему?

9. От каких факторов зависит величина скачка на кривых кислотно-основного титрования?

## **7. Определение в смеси HCl и борной кислот**

1. Какие индикаторные электроды можно использовать при выполнении этой работы? Какой индикаторный электрод был использован?

2. Почему нельзя использовать при выполнении этой работы хингидронный электрод?

3. Почему невозможно прямое титрование борной кислоты в используемых условиях?

4. Какую самую слабую кислоту еще можно оттитровать с заметным скачком рН на кривых титрования? Какова должна быть  $K_{\text{HA}}$ ?

5. Какова роль глицерина в этой работе? Какие еще соединения

можно использовать при выполнении этой работы?

6. Почему при титровании смеси наблюдаются два скачка рН?

7. Почему борная кислота оттитровывается только по первой ступени?

8. С чем связано падение рН (уменьшение значения рН) при добавлении глицерина?

9. Объясните ход кривой титрования HCl и борной кислоты: чему равен рН в исходной точке, в процессе титрования, в конечной точке, в конце титрования?

10. Чему равен рН в точке эквивалентности, как его можно определить, какие факторы для этого надо учитывать?

11. От каких факторов зависит величина скачка на кривых кислотно-основного титрования?

12. Как по данным этой работы определить К диссоциации борно-глицериновой кислоты?

### **8. Определение смеси HCl и уксусной кислоты:**

11. Какие индикаторные электроды можно использовать при выполнении этой работы?

2. Чему соответствуют 2 скачка на кривых титрования?

3. Почему в водном растворе скачок, отвечающий за титрование HCl на кривой титрования выражен хуже, чем в водно-ацетоновом растворе?

4. В чем роль ацетона при выполнении этой работы?

5. Какими свойствами обладает ацетон как растворитель?

6. Какие свойства растворителей имеют значение при выполнении кислотно-основного титрования?

7. Объясните ход кривой титрования HCl и уксусной кислоты в смеси: чему равен рН в исходной точке, в процессе титрования, в точках эквивалентности, в конце титрования?

8. С какими факторами связана величина скачка на кривых кислотно-основного титрования?

9. При каком значении константы кислотности кислоты ( $K_a$ ) ее еще можно оттитровать с заметным скачком на кривых титрования?

### **9. Определение ионов кобальта (II)**

1. Какие индикаторные электроды могут быть использованы в этой работе? Какой электрод использовали и почему?

2. Какая электрохимическая реакция лежит в основе определения ионов кобальта?

3. Какими процессами обусловлен скачок на кривой титрования? От каких факторов зависит величина скачка на кривых окислительно-восстановительного титрования?

4. От каких конкретных факторов зависит величина скачка на кривых титрования в этом случае?

5. Какие процессы обуславливают начальную и конечную ветви кривой потенциометрического титрования?

6. Как можно вычислить потенциал в точке эквивалентности в данной работе? Чему он должен быть равен теоретически, а практически?

$$E^0_{[Co(NH_3)_6]^{3+}/[Co(NH_3)_6]^{2+}} = 0,1 \text{ В}$$

$$E^0_{[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}} = 0,36 \text{ В}$$

7. Как влияет число электронов, участвующих в окислительно-восстановительных реакциях, на форму кривых титрования?

8. Почему при выполнении этой работы обработка кривой титрования методом трех касательных подходит практически идеально?

### **10. Определение содержания железа (II) в образце**

1. Какие индикаторные электроды могут быть использованы в этой работе? Какой электрод использовали?

2. Какие химические реакции лежат в основе определения ионов железа (II)?

3. Чем удобен дихромат калия как титрант?

4. Объясните ход кривой титрования. Какие процессы обуславливают начальную и конечную ветви потенциометрической кривой титрования?

5. Какими химическими (электрохимическими) процессами обусловлен скачок на кривой титрования? От каких величин он зависит в случае окислительно-восстановительного титрования?

6. Чему равно значение потенциала в точке эквивалентности теоретически, а практически?

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = 0.77 \text{ В}; E_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}}^0 = 1.33 \text{ В}$$

### **11. Определение гидрохинона**

1. Какие индикаторные электроды могут быть использованы в этой работе? Какой электрод использовали и почему?

3. Какая электрохимическая реакция лежит в основе определения гидрохинона?

4. С чем связан выбор дихромата калия как титранта?

5. Какими процессами обусловлен скачок на кривой титрования? От каких факторов зависит величина скачка на кривых окислительно-восстановительного титрования?

6. Объясните ход кривой титрования. Какие процессы обуславливают начальную и конечную ветви потенциометрической кривой титрования?

7. Какими химическими (электрохимическими) процессами обусловлен скачок на кривой титрования? От каких величин он зависит в случае окисли

тельно-восстановительного титрования?

8. Как можно вычислить в этой работе потенциал в точке эквивалентности?

9. Чему равно значение потенциала в точке эквивалентности теоретически, а практически?

$$E_{C_6H_4O_2/C_6H_4(OH)_2}^0 = 0.710 \text{ В}; E_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}}^0 = 1.33 \text{ В}$$

10. Как влияет число электронов, участвующих в окислительно-восстановительных реакциях, на форму кривых титрования?

### **12. Комплексометрическое определение ионов железа (III)**

1. Какие индикаторные электроды принципиально можно использовать для определения концентрации ионов железа (III)?

2. Почему при выполнении этой работы можно использовать платиновый электрод?

3. Какие химические реакции лежат в основе этой работы?

5. Какие процессы обуславливают ход кривой титрования: начальную и конечную ветви потенциометрической кривой титрования?

6. Какова роль добавки ионов железа (II) в этой работе?

7. Чем определяется в этой работе потенциал в точке эквивалентности? Чему он равен?

8. Какие условия необходимо соблюдать для успешного использования реакции комплексонометрического титрования в потенциометрическом варианте?

9. От каких факторов зависит величина скачка на кривых комплексонометрического титрования?

### ***13. Определение ионов свинца (II)***

1. Какие индикаторные электроды могут быть использованы в этой работе? Какой электрод использовали?

2. Какие химические реакции лежат в основе определения ионов свинца (II)?

3. Какими процессами обусловлен скачок на кривой титрования?

4. Какие процессы обуславливают начальную и конечную ветви потенциометрической кривой титрования?

5. Какова роль добавки ионов железа (III) в этой работе?

6. Чему равен фактор эквивалентности свинца в этой работе и почему?

7. Чему равен потенциал в точке эквивалентности в этой работе?

8. От каких факторов зависит скачок потенциалов на кривой титрования?

### ***14. Работа с ионоселективными электродами (ИСЭ)***

***1. Определение концентрации ионов в образце.***

***2. Определение коэффициента селективности ионоселективного электрода***

***3. Определение других характеристических параметров ИСЭ.***

1. Что такое ионоселективные электроды? Их принципиальное устройство. Классификация по назначению, по типу используемых мембран.

2. Механизм функционирования ИСЭ. Какой механизм возникновения потенциала реализуется в ИСЭ?

3. Как Вы понимаете термин «прямая потенциометрия»?
4. Почему необходимо использовать метод градуировочного графика для определения ионов при прямых ионометрических определениях?
5. В каких координатах строится градуировочный график и почему?
6. Для чего проводят ионометрические определения на фоне буферных растворов? Возможно для этих же целей использовать растворы с достаточно большой концентрацией ионов?
7. Как изменяется потенциал ионоселективного электрода при определении анионов на примере  $F^-$ -ионов, катионов на примере ионов  $Cu^{2+}$  (увеличивается, уменьшается) и почему?
8. В каких концентрационных интервалах наблюдается линейная зависимость между потенциалом и концентрацией определяемых ионов в прямой потенциометрии?
9. Что такое предел обнаружения и как его находят?
10. Изменится ли предел обнаружения, если определение проводить в присутствии мешающих ионов? Показать на примере своих определений.
11. Какие факторы влияют на величину предела обнаружения?
12. Почему градуировочный график выходит на предел?
13. Что такое нернстовская функция (наклон градуировочного графика)? Чему она равна в Вашей работе? Соответствует ли это значение теоретическим представлениям? Почему всегда стремятся получить большее значение Нернстовской функции?
14. Что такое коэффициент селективности и что означает конкретное значение коэффициента селективности, которое Вы получили? Какие выводы можно сделать, исходя из его величины?
15. Как можно определить коэффициенты селективности ионселективного электрода? Какие способы определения коэффициентов селективности существуют?
16. Какие факторы влияют на селективность ИСЭ?
17. Напишите уравнение Никольского, чем это уравнение отличается от уравнения Нернста?



18. Можно ли вычислить величину *const* в уравнении Нернста для ионоселективного электрода? Предложите свой вариант.

$$E = const \pm \frac{0.059}{n} \lg a_{\text{иона}}$$

19. Время отклика ИСЭ: от каких факторов зависит, для какого варианта потенциометрии этот параметр имеет большее значение?

### **15. Приготовление буферных растворов и измерение рН**

1. Какие растворы называют буферными и почему? Приведите примеры. Обладают ли буферным действием растворы аминокислот?

2. Назовите основные отличительные признаки буферных растворов.

3. Напишите уравнения для расчета рН буферного раствора. От каких величин зависит величина рН буферного раствора?

4. Самый простой способ приготовления буферного раствора. Какие растворы можно для этого использовать?

5. Какой индикаторный электрод используются в этой работе? В чем его преимущество перед другими электродами, дающими отклик на изменение рН? Почему не используют другие электроды с водородной функцией?

6. Принципиальное устройство стеклянного электрода. Механизм его функционирования.

7. Как осуществляют подготовку электрода к работе?

8. Что такое «градуировка стеклянного электрода по буферным растворам»? Для чего она необходима?

9. Что такое потенциал асимметрии, какими причинами он обусловлен? Как устраняют его влияние на практике?

10. Какие еще погрешности могут возникать при работе со стеклянным электродом? Что такое щелочная и кислотная погрешности? Как можно уменьшить их влияние на работу стеклянного электрода?

11. Запишите уравнение Нернста для стеклянного электрода, уравнение Никольского-Эйзенмана.

12. С какими факторами связана высокая селективность стеклянного электрода к ионам  $H^+$ ?

13. Возможно изготовление ИСЭ для определения других ионов на основе стеклянной мембраны?

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Белюстин, А.А.* Потенциометрия: физико-химические основы и применения : учебное пособие / А. А. Белюстин. — Санкт-Петербург : Лань, 2022. — 336 с. — ISBN 978-5-8114-1838-1. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/211916> (дата обращения: 15.03.2022). — Режим доступа: для авториз. пользователей.

2. *Мовчан, Н.И.* Аналитическая химия : учебник / Н.И. Мовчан, Р.Г. Романова, Т.С. Горбунова [и др.]. — Москва : ИНФРА-М, 2022. — 394 с. — (Высшее образование: Бакалавриат). — DOI 10.12737/12562. - ISBN 978-5-16-009311-6. - Текст : электронный. - URL: <https://znanium.com/catalog/product/1693697> (дата обращения: 15.03.2022). – Режим доступа: по подписке.

3. *Будников, Г. К.* Методы и достижения современной аналитической химии: учебник для вузов / Г. К. Будников, В. И. Вершинин, Г. А. Евтюгин [и др.] ; Под редакцией проф. В. И. Вершинина. — 2-е изд., стер. — Санкт-Петербург : Лань, 2021. — 588 с. — ISBN 978-5-8114-7962-7. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/169809> (дата обращения: 15.03.2022). — Режим доступа: для авториз. пользователей.

4. *Лебухов, В. И.* Физико-химические методы исследования : учебник / В. И. Лебухов, А. И. Окара, Л. П. Павлюченкова. — Санкт-Петербург : Лань, 2021. — 480 с. — ISBN 978-5-8114-1320-1. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/168467> (дата обращения: 15.03.2022). — Режим доступа: для авториз. пользователей.

5. *Беляев, А. П.* Физическая и коллоидная химия. Руководство к практическим занятиям: учеб. пособие / под ред. А. П. Беляева. - 2-е изд., перераб. и доп. - Москва : ГЭОТАР-Медиа, 2021. - 368 с. - ISBN 978-5-9704-5734-4. - Текст : электронный // ЭБС "Консультант студента" : [сайт]. - URL : <https://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785970457344.html> (дата обращения: 15.03.2022). - Режим доступа : по подписке.

6. *Березина, С. Л.* Физико-химические методы анализа. Ч. 2 : учебно-методическое пособие / С. Л. Березина и др. - Москва : Издательство МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2020. - 40 с. - ISBN 978-5-7038-5411-2. - Текст : электронный // ЭБС "Консультант студента" : [сайт]. - URL : <https://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785703854112.html> (дата обращения: 15.03.2022). - Режим доступа : по подписке.

7. *Валова (Копылова), В. Д.* Физико-химические методы анализа : практикум / В. Д. Валова (Копылова), Л. Т. Абесадзе. — 2-е изд., стер. - Москва : Издательско-торговая корпорация «Дашков и К°», 2020. - 220 с. - ISBN 978-5-394-03534-0. - Текст : электронный. - URL: <https://znanium.com/catalog/product/1092950> (дата обращения: 15.03.2022). — Режим доступа: по подписке.

8. *Булатов, М. И.* Аналитическая химия. Методы идентификации и определения веществ : учебник / М. И. Булатов, А. А. Ганеев, А. И. Дробышев [и др.] ; под редакцией Л. Н. Москвина. — Санкт-Петербург : Лань, 2019. — 584 с. — ISBN 978-5-8114-3217-2. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/112067> (дата обращения: 15.03.2022). — Режим доступа: для авториз. пользователей.

9. *Горячева, В. Н.* Электрохимические методы анализа : учебно-методическое пособие / В. Н. Горячева, С. Л. Березина, Ж. Н. Медных, А. Д. Смирнов. - Москва : Издательство МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2019. - 46 с. - ISBN 978-5-7038-5163-0. - Текст : электронный // ЭБС "Консультант студента" : [сайт]. - URL : <https://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785703851630.html> (дата обращения: 15.03.2022). - Режим доступа : по подписке.

10. *Вершинин В. И.* Аналитическая химия : учебник / В. И. Вершинин, И. В. Власова, И. А. Никифорова. — 2-е изд., перераб и доп. — Санкт-Петербург : Лань, 2017. — 428 с. — ISBN 978-5-8114-2561-7. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/97670> (дата обращения: 15.03.2022). — Режим доступа: для авториз. пользователей.

## Глоссарий

**Активность ( $a$ )** – эффективная, кажущаяся концентрация вещества (иона), соответственно которой оно действует в химических реакциях. Активность выражается в тех же единицах, что и концентрация растворов (моль).

**Аналитический сигнал** – средний результат измерения физической величины на заключительной стадии анализа, функционально связанный с содержанием определяемых компонентов. Например, потенциал в потенциометрии.

**Буферная емкость** раствора измеряется количеством сильного основания или кислоты, которое необходимо добавить к 1 л данного раствора, чтобы изменить рН на единицу. Буферная емкость зависит от концентрации сопряженной кислотно - основной пары, достигает максимального значения, когда соотношение между кислотой и сопряженным основанием (или основанием и сопряженной с ним кислоты) равно единице.

**Буферный раствор** – раствор, рН которого не изменяется при разбавлении или добавлении небольших количеств кислоты или основания. Буферную смесь можно приготовить:

1. из слабой кислоты и ее сопряженного основания;
2. из слабого основания и сопряженной с ним кислоты. Буферное действие проявляется в интервале  $\text{pH} = \text{pK}_{\text{на}} \pm 1$ , где  $\text{pK}_{\text{на}}$  – рК кислотности слабой кислоты или  $\text{pH} = (14 - \text{pK}_{\text{в}}) \pm 1$ , где  $\text{pK}_{\text{в}}$  – рК основности слабого основания.

**Время отклика электрода** – это время, необходимое на установление постоянного значения потенциала, которое зависит от времени достижения состояния равновесия в растворе.

**Градуировочная характеристика** – зависимость аналитического сигнала от содержания определяемого компонента, устанавливаемая опытным или расчетным путем и выраженная в виде формул (градуировочной функции), графиков.

**Диапазон определяемых содержаний** – предусмотренная данной методикой область значений определяемых содержаний. Может задаваться граничными значениями аналитического сигнала.

**Дифференциальные кривые титрования** – это кривые титрования, построенные в координатах

$$\frac{dE}{dV} - V \text{ и } \frac{d^2E}{dV^2} - V$$

**Интегральная кривая титрования** – это кривая титрования, построенная в координатах  $E - V$ , где  $V$  – объем титранта

**Ионная сила раствора ( $\mu$ )** выражается полусуммой произведений концентраций всех присутствующих в растворе ионов на квадрат заряда данного иона:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_i c_i \cdot z_i^2$$

где  $c_i$  - концентрация отдельно присутствующих в растворе ионов,  $z_i$  - их заряды.

**Ионометрия** – метод прямого определения концентрации (активности) ионов с использованием ионоселективных электродов. К ионометрии относят: рН-метрию, катионо- и анионометрии, методы анализа, связанные с использованием ферментных электродов.

**Комплексонометрическое потенциометрическое титрование.** Кривые потенциометрического комплексонометрического титрования отображают изменение концентрации иона металла ( $pM$ ) в ходе титрования. Для обнаружения точки эквивалентности в реакциях, приводящих к образованию растворимых комплексных соединений, применяют как металлические электроды, обратимые относительно титруемых или титрующих компонентов реакции, так и различные мембранные ионоселективные электроды. Металлический электрод при титровании раствора, ионов металла лигандом до точки эквивалентности функционирует как электрод 2 рода. Скачок потенциала ( $pM$ ) на кривой титрования зависит от концентрации определяемого металла и величины константы устойчивости образующегося комплексного соединения.

**Коэффициент селективности ( $K_{A/B}$ )** характеризует способность ионоселективного электрода отличать определяемый ион (А) от посторонних ионов (В). Чем меньше коэффициент селективности, тем выше селективность электрода.

**Коэффициент чувствительности** – значение первой производной градуировочной функции при определяемом содержании. Для градуировочных графиков, построенных без преобразования аналитического сигнала и определяемого содержания, коэффициент

чувствительности (S) равен угловому коэффициенту градуировочного графика.

**Кривая потенциометрического титрования** – графическое изображение изменения ЭДС электрохимической ячейки в зависимости от объема прибавленного титранта.

**Кривые титрования по методу Грана** – это кривые титрования, построенные в координатах

$$(V_0 + V) \times 10^{\pm\left(\frac{\Delta E}{\theta} - k\right)} - V$$

где  $V_0$  – исходный объем титруемого раствора,  $V$  – добавленный объем титранта,  $\Delta E$  – изменение потенциала индикаторного электрода,  $\theta$  –  $2.3 \frac{RT}{F}$ ,  $k$  – постоянная для данного титрования).

**Механизм возникновения потенциала: ионообменный** – реализуется при использовании ионоселективных электродов. В этом случае устанавливается равновесие между определяемыми ионами в растворе и такими же ионами в составе мембраны, которое характеризуется мембранным потенциалом – разностью потенциалов между растворами электролитов, разделенных мембраной.

**Механизм возникновения потенциала: ионно-электронный** – связан с процессами, происходящими вблизи поверхности металлических электродов, погруженных в водный раствор соли этого металла. При этом происходит два процесса: переход атомов металла с поверхности металла в раствор и переход ионов металла из раствора в поверхностный слой металла. При достижении равенства скоростей выхода катионов в раствор и их вхождением в металл устанавливается динамическое равновесие, обусловленное взаимной компенсацией этих процессов, и определенная разность потенциалов между металлом и раствором.

**Механизм возникновения потенциала: электронный** – наблюдается для инертных электродов (платина, графит), которые не могут посылать свои ионы в раствор. В этой системе ионы металла будут подходить к инертному металлу и отдавать ему или принимать от него электроны. Инертный материал электрода в равновесной системе принимает косвенное участие – служит проводником электронов.

**Неводное титрование** – кислотно-основное титрование в неводных растворителях, обладающих способностью усиливать кислотные или основные свойства соединений. Титрование в неводных средах применяют тогда, когда:

1) определяемое соединение (кислота, или основание) является очень слабыми ( $K_{HA} < 10^{-6}$ ) и оттитровать его в воде, не превышая заданные предельные значения погрешности, нельзя;

2) вместе с определяемым соединением (кислотой или основанием) в водных растворах титруются и другие протолиты, по своей силе мало отличающиеся от определяемого соединения;

3) определяемое соединение плохо растворяется в воде. Для титрования слабых кислот и оснований используют растворители с большой диэлектрической проницаемостью и малой константой автопротолиза с преобладанием кислых свойств для оснований и основных – для слабых кислот.

**Обратимый электродный процесс** – процесс, в котором лимитирующей стадией является стадия доставки (отвода) вещества к электроду. Для обратимых процессов справедливо уравнение Нернста.

**Окислительно-восстановительное титрование.** В качестве индикаторного электрода, независимо от того, какие окислительно-восстановительные системы применяются при титровании, используют электроды из благородных металлов (Pt, Au), которые выполняют функции переносчика, электронов. Величина скачка потенциалов, форма и положение точки эквивалентности на потенциометрической кривой зависят от силы редокс-систем (разности стандартных окислительно-восстановительных потенциалов) и числа электронов, принимающих участие в окислительно-восстановительном процессе.

**Осадительное потенциометрическое титрование** основано на образовании малорастворимых соединений, сопровождающееся изменением концентрации ионов в растворе, что отражается на величине потенциала индикаторного электрода. В качестве индикаторного электрода используют электроды обратимые относительно собственных катионов или ионоселективные электроды, чувствительные к одному из ионов, участвующих в титровании. Величина скачка потенциала зависит от растворимости осадка ( $K_s$ ) и

концентрации определяемого иона. Дифференциальное титрование смесей нескольких ионов одним и тем же титрантом возможно, если  $K_s$  образующихся осадков отличаются друг от друга не меньше, чем на 3 порядка.

**pH-метрия** – способ определения концентрации (активности) ионов водорода в растворах. Основана на использовании индикаторных электродов, потенциал которых зависит от pH (водородный, хингидронный, сурьмяный, стеклянный электроды), в режиме прямой потенциометрии.

**Потенциал асимметрии** – одна из причин погрешности стеклянного электрода. Две стороны стеклянной мембраны ведут себя различно. Две стороны шарика стеклянного электрода, помещенные в один и тот же раствор имеют небольшую разность потенциалов по отношению к одинаковым вспомогательным электродам, находящимися внутри и снаружи стеклянного электрода. Эта разность потенциалов обусловлена асимметрией двух сторон стеклянной мембраны, поскольку потенциалы двух вспомогательных электродов равны по величине и противоположны по знаку.

**Потенциал равновесный** – его величина зависит от активности компонентов, участвующих в электродной реакции по уравнению Нернста.

**Потенциал реальный (формальный)** – потенциал, учитывающий условия конкретной среды: ионную силу, pH, взаимодействие с растворителями, возможные конкурирующие реакции (осаждения, комплексообразования). Значение реального, а не стандартного потенциала системы позволяет предвидеть направление химических реакций в растворе.

**Потенциал электродный** – это разность электростатических потенциалов между электродом и находящимся с ним в контакте электролитом. Электродный потенциал обусловлен пространственным разделением зарядов противоположного знака на границе раздела фаз и образованием двойного электрического слоя.

**Потенциометрическое кислотно-основное титрование** основано на изменении pH раствора в ходе титрования. В качестве индикаторного электрода применяют любой электрод, потенциал которого является функцией концентрации ионов водорода:



водородный, хингидронный, стеклянный. Форма, положение точки эквивалентности, величина скачка потенциала (pH) на кривой титрования зависят от силы кислоты или основания и состава раствора.

**Потенциометрическое титрование** – вариант потенциометрии, когда в исследуемый раствор погружают индикаторный электрод и титруют раствор, определяя в процессе титрования изменение потенциала электрода, связанное с концентрацией определяемого вещества.

**Потенциометрия** – электрохимический метод определения активности ионов, основанный на измерении равновесного потенциала индикаторного электрода, погруженного в испытуемый раствор. Потенциометрия используется для определения различных физико-химических величин (констант диссоциации слабых электролитов, констант устойчивости комплексных соединений, констант растворимости малорастворимых соединений, числа электронов, участвующих в окислительно-восстановительных реакциях, термодинамических величин – изменения свободной энергии, энтропии и энтальпии).

**Потенциометрия абсолютная (прямая)** – это вариант потенциометрии, основанный на измерении потенциала индикаторного электрода, погруженного в исследуемый раствор, и вычислении активности (концентрации) определяемых ионов по уравнению Нернста. Наиболее важная область применения абсолютной потенциометрии – ионометрия.

**Предел обнаружения** – концентрация, которая соответствует точке перегиба на градуировочном графике.

Определение рекомендованное комиссией ИУРАС: пределом обнаружения считается такая концентрация определяемого иона, при которой измерительный сигнал вдвое больше фонового. Это соответствует случаю, когда отклонение от закона Нернста составляет  $0.18/n$  В, где  $n$  – заряд определяемого иона.

**Точка эквивалентности** – момент, когда определяемое вещество и титрант взаимодействуют в эквивалентных количествах.

**Уравнение Нернста**

$$E_X = E_{\text{Окс/Вос}}^0 + \frac{RT}{nF} \times \lg \frac{a_{\text{Окс}}}{a_{\text{Вос}}}$$

где  $E$  – потенциал индикаторного электрода при данной активности потенциалопределяющих компонентов раствора;  $E^0$  – стандартный электродный потенциал, т.е. потенциал того же электрода в растворе с активностью ионов, равной 1,  $a_{\text{Окс.}}$ ,  $a_{\text{Вос.}}$  – активности ионов металла, окисленной и восстановленной форм;  $R$  – газовая постоянная, равная 8.313 джоуля на  $1^{\circ}\text{C}$  и 1 моль;  $T$  – абсолютная температура по Кельвину,  $\text{K}^{\circ}$ ;  $F$  – число Фарадея, равное 96500 кулонов, затрачиваемых на электропревращение одной молярной массы эквивалента;  $n$  – число электронов, участвующих в данной электрохимической реакции. Подставляя численные значения  $F$ ,  $R$ ,  $T$  ( $25^{\circ}\text{C}$ ), а также учитывая переход от натуральных логарифмов к десятичным, получим уравнение Нернста в сокращенном виде:

$$E_X = E_{\text{Окс/Вос}}^0 + \frac{0.059}{n} \times \lg \frac{a_{\text{Окс}}}{a_{\text{Вос}}}$$

**Уравнение Никольского-Эйзенмана** – этим уравнением описывается потенциал мембранного электрода в растворе, содержащем кроме определяемых ионов  $A$  посторонние ионы  $B$ ,  $C$  и некоторые другие.

$$E_X = \text{const} \pm \frac{2.3RT}{z_A F} \times \lg \left[ a_A + \sum_{n-1}^n K_{A/B} a_B^{\frac{z_A}{z_B}} \right]$$

где  $a_A$  и  $a_B$  – активности анализируемого и мешающих ионов в пробе,  $z_A$  и  $z_B$  – заряд ионов,  $K_{A/B}$  – коэффициент селективности.

**Электрод** – это устройство, посредством которого устанавливают процесс переноса или разделения зарядов, возникающих на поверхности раздела фаз, а также при помощи которого создают и изменяют направление тока.

**Электрод водородный** служит эталоном нулевого потенциала. Состоит из платиновой пластинки, электролитически покрытой платиновой чернью, которую насыщают газообразным водородом при давлении в 1 атмосферу, и погружают в раствор  $\text{НСl}$  с активностью ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  равной 1. Потенциал электрода определяется уравнением:

$$E_X = 0.058 \times \lg [\text{H}^+].$$

На поверхности такого электрода устанавливается равновесие между водородом и его ионами в растворе  $2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2 \uparrow$ . Стандартный потенциал водородного электрода принят равным нулю при любой

температуре.

**Электрод второго рода** – это электрод, состоящий из металла, покрытого тонким слоем труднорастворимого соединения и погруженного в раствор, содержащий анионы того же соединения, в котором разность потенциалов зависит от активности соответствующего аниона в растворе:  $M|MA \downarrow|A^-$ .

**Электрод индикаторный** – электрод, потенциал которого зависит по уравнению Нернста от активности (концентрации) ионов в растворе. К индикаторным электродам относят электроды 1, 2, 3 рода, окислительно-восстановительные, ионоселективные.

**Электрод индикаторный мембранный** – электрод, на межфазных границах которого протекают ионообменные реакции.

**Электрод индикаторный металлический** – электрод, на межфазных границах которого протекают реакции с участием электронов.

**Электрод ионселективный** – это электрохимический полуэлемент, в котором разность потенциалов на границе раздела фаз электродный материал-электролит зависит от активности (концентрации) определяемого иона в растворе.

Потенциал определяется процессами распределения ионов между мембраной, чувствительной к определенным катионам или анионам и раствором.

**Электрод каломельный** – электрод, представляющий электролитическую цепь:  $Hg|Hg_2Cl_2|KCl_{нас}$ . Потенциал такого электрода по отношению к водородному электроду составляет 0.246 В.

**Электрод окислительно-восстановительный** – электрод, изготовленный из инертного материала (металла – Pt, Au, Pd), служащий переносчиком электронов от восстановленной формы к окисленной. Его потенциал является функцией соотношения активностей окисленной и восстановленной форм определяемого вещества.

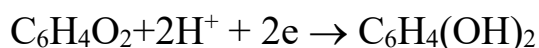
**Электрод первого рода** – это катионный электрод, на котором устанавливается равновесие между электронейтральными частицами (атомами металла) и соответствующими катионами в растворе.

**Электрод сравнения** – эталон, по отношению к которому измеряют потенциал индикаторного электрода. Его потенциал не

меняется при проведении электрохимических (потенциометрических) измерений. Электроды сравнения чаще всего электроды 2 рода.

**Электрод третьего рода** – электрод, обратимый относительно катиона, находящегося в равновесии с раствором, насыщенном двумя малорастворимыми солями с общим анионом и катионами, один из которых ион металла, являющегося электродом, а другой – посторонний электронейтральный:  $M|M_1A\downarrow|M_2A\downarrow|A^-$ .

**Электрод хингидронный** состоит из платинового электрода, погруженного в исследуемый раствор, насыщенный хингидроном. Хингидрон – это малорастворимое молекулярное соединение хинона и гидрохинона –  $C_6H_4O_2 \times C_6H_4(OH)_2$ , которое в насыщенном водном растворе образует обратимую окислительно-восстановительную электродную систему:



Потенциал такого электрода определяется уравнением:

$$E_X = E_{\text{Окс/Вос}}^0 + 0.058 \times \lg[H^+]$$

Стандартный потенциал хингидронного электрода  $E^0$  равен 0.704 В.

**Электрод хлоридсеребряный** представляет собой систему, в которой серебряная проволока погружена в насыщенный раствор хлористого калия, содержащий небольшое количество хлористого серебра:  $Ag|AgCl_{(ТВ)}|KCl_{\text{нас}}$ . Стандартный потенциал хлоридсеребряного электрода равен 0.222 В.

**Электрод стеклянный** – электрод с ионообменной мембраной ( $H^+$  – селективный электрод). Представляет собой стеклянный шарик с тонкими стенками на конце стеклянной трубки. Обычно применяют легкоплавкое стекло, в состав которого входит 75% кремниевой кислоты, 6% окиси кальция и 22% окиси натрия. На поверхности стекла протекает реакция ионного обмена, т.е. мембрана разделяет два раствора с различной концентрацией ионов водорода. ЭДС этой цепи связана с активностью ионов водорода в растворе уравнением:

$$E_x = \text{const} + 0.058 \times \lg [H^+],$$

где const – постоянная, которая зависит от сорта стекла и устройства электрода.

**Электродная функция** – это зависимость потенциала электрода от активности потенциалопределяющего иона. Электродная функция

описывается модификацией уравнения Нернста:

$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} \times \lg a^{n+},$$

где  $E^0$  – стандартный окислительно-восстановительный потенциал,  $n$  – число электронов, участвующих в окислительно-восстановительной реакции,  $a$  – активность соответствующих ионов.

Линейное уравнение электродной функции электрода:

$$E = E^0 + S \lg a,$$

где  $S$  – тангенс угла наклона прямой.

**Электрохимическая ячейка** – электрохимическое устройство, служащее для проведения электрохимических реакций и представляющее собой сосуд с электролитом, в который погружены два электрода: индикаторный и электрод сравнения.

**Авторы – составители:**  
Э.П. Медянцева, Р.М. Бейлинсон,  
Д.В. Брусницын, В.А. Чистова

**ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ –  
КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ:  
ОТ ТЕОРИИ К ПРАКТИКЕ**

*Учебное пособие*

Подписано в печать 28.03.2022.  
Бумага офсетная. Печать цифровая.  
Гарнитура «Times». Формат 60x84<sup>1/16</sup>.  
Усл. печ. 6,39 л. Печ. 6,88 л. Тираж 50 экз. Заказ № 48.  
420111, Казань, Дзержинского, 9/1. Тел. 8(917)264-84-83  
Отпечатано в редакционно-издательском центре «Школа».  
E-mail: ric-school@yandex.ru