

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ І. І. МЕЧНИКОВА
ХІМІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

ЧАСТИНА І. ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

Методичний посібник

для самостійної роботи студентів хімічного факультету

напряму підготовки 6.040101 Хімія; 7.04010101, 8.04010101 Хімія

ОДЕСА
ОНУ
2016

УДК 543:55
ББК 24.4
Т584

Рекомендується до друку
Вченою радою хімічного факультету ОНУ імені І. І. Мечникова.
Протокол № 2 від 23 вересня 2015 р.

Рецензенти:

Т. В. Кокшарова, доктор хімічних наук, професор кафедри неорганічної хімії та хімічної екології Одеського національного університету імені І. І. Мечникова;

О. М. Гузенко, кандидат хімічних наук, доцент кафедри аналітичної хімії Одеського національного університету імені І. І. Мечникова.

Топоров С. В.

Т584 Аналітична хімія. Фізико-хімічні методи аналізу. Частина І. Електрохімічні методи аналізу : метод. посіб. для самост. роботи студентів хімічного факультету на пряму підготовки 6.040101 Хімія; 7.04010101, 8.04010101 Хімія / С. В. Топоров, Р. Є. Хома – Одеса : Одес. нац. ун-т ім. І. І. Мечникова, 2016. – 80 с.

Методичний посібник складено відповідно з програмою курсу “Аналітична хімія”. Він містить теоретичні основи з електрохімічних методів аналізу, питання для самостійної роботи та для самопідготовки до модульних контролів, призначені студентам хімічного факультету ОНУ імені І. І. Мечникова.

Може бути рекомендований для самостійної роботи студентів природничих факультетів при підготовці до занять за темами “Потенціометрія”, “Електрогравіметрія та кулонометричні методи аналізу”, “Полярографія й амперометрія” та “Кондуктометрія”.

УДК 543:55
ББК 24.4

© С. В. Топоров, Р. Є. Хома, 2016

© Одеський національний університет
імені І. І. Мечникова, 2016

ЗМІСТ

ВСТУП	4
1. ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНИЙ МЕТОД АНАЛІЗУ (ПОТЕНЦІОМЕТРІЯ)	6
1.1. Подвійний електричний шар	6
1.2. Рівноважний електродний потенціал. Типи електродів	8
1.3. Вимірювання електричних потенціалів	10
1.4. Пряма потенціометрія	12
1.5. Потенціометричне титрування	16
1.6. Переваги методів потенціометрії	19
2. ЕЛЕКТРОГРАВІМЕТРИЧНИЙ ТА КУЛОНОМЕТРИЧНИЙ МЕТОДИ АНАЛІЗУ	21
2.1 Електрогравіметричний аналіз.	21
2.2 Кулонометричний аналіз.	22
2.2.1. Класифікація методів кулонометрії.	22
2.2.2. Області застосування та переваги. Нові варіанти методу	23
2.2.3. Пряма кулонометрія при контрольованому потенціалі.	27
2.2.4. Кулонометричне титрування.	32
3. ПОЛЯРОГРАФІЧНИЙ ТА АМПЕРОМЕТРИЧНИЙ МЕТОДИ АНАЛІЗУ	36
3.1. Потенціал розкладу та перенапряга.	36
3.2. Електроліз на ртутному електроді.	37
3.2.1. Переваги ртутнокрапельного електрода.	38
3.2.2. Обмеження ртутнокрапельного електрода.	38
3.3. Постійностумова полярографія.	39
3.4. Якісний полярографічний аналіз.	41
3.5. Максимуми на полярографічних кривих.	44
3.6. Кількісний полярографічний аналіз.	48
3.7. Амперометричне титрування.	50
4. КОНДУКТОМЕТРІЯ	57
5. ПИТАННЯ ДО САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ	65
6. ПИТАННЯ ДЛЯ САМОПІДГОТОВКИ ДО МОДУЛЬНОГО КОНТРОЛЮ	71
СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	75

ВСТУП

Для аналізу речовин широко використовуються хімічні реакції, протікання яких супроводжується зміною фізичних властивостей досліджуваної системи, наприклад, її забарвлення, інтенсивності забарвлення, прозорості, величини електропровідності і т.п. Всі методи такого роду поєднують під загальною назвою “Фізико-хімічні методи аналізу” (ФХМА). Таким чином, сутність ФХМА зводиться до вивчення співвідношень “хімічний склад – фізична властивість” досліджуваних систем. В свою чергу, ФХМА та фізичні методи аналізу, входять до більш розвинутої класифікації – інструментальні методи аналізу за Г. Юінгом.

За допомогою ФХМА в цей час виконується більшість масових хімічних аналізів у хімічній та металургійній промисловості, електроніці, у сільському господарстві, біології, медицині, у службі контролю забруднення навколишнього середовища, при розвідці корисних копалин.

У порівнянні із класичними методами використання ФХМА дозволяє вирішити цілий комплекс нових завдань, викликаних потребами сучасної науки, техніки та виробництва: зниження межі виявлення, підвищення правильності аналітичних визначень, збільшення швидкості аналізу (експресності), підвищення вибіркової (селективної) визначення, створення локальних дистанційних методів.

Запропонований методичний посібник включає найбільш важливі методи аналізу, що знаходять своє практичне застосування на лабораторних практикумах для студентів і в науковій роботі кафедри аналітичної хімії ОНУ імені І.І. Мечникова. Лабораторії для ФХМА оснащені потенціометрами (рН-, редокс- та іономерами), кондуктометрами, полярографами і кулонометрами. За допомогою цих приладів можна вимірювати дифузійний струм деполаризаторів, контролювати значення рН і активність іонів у розчинах, знаходити кількість електрики, здійснювати титрування в автоматичному режимі.

Посібник пропонується студентам хімічного факультету та буде також корисним для студентів біологічного при вивченні та оволодінні ФХМА.

Ознакою оволодіння фізико-хімічними методами аналізу є наступні знання, уміння і навички.

Студент повинен мати знання:

- основних понять та термінів, які вживаються в інструментальних методах аналізу;
- сутність та класифікацію методів фізико-хімічного аналізу, загальні характеристики відповідного обладнання;
- можливості та галузі застосування основних фізико-хімічних методів аналізу.

Студент повинен мати практичні уміння та навички:

- роботи з найбільш поширеним обладнанням, що вживається в фізико-хімічному аналізі (потенціометри, фото- і спектрофотокolorиметри, полярографи);
- калібрування цих приладів;
- підбору відповідних електродів для потенціометричних вимірювань, оптимальних умов (світофільтр, кювета, склад порівняльного розчину) аналізу за допомогою фотоелектроcolorиметру та спектрофотометру;
- прийомів аналітичної та графічної обробки результатів експериментальних вимірювань фотометричними, потенціометричними, кондуктометричними методами аналізу та електролізу;
- користування відповідною довідковою літературою;
- підбору відповідних методів та методик аналізу при вирішенні конкретних практичних задач, з урахуванням чутливості, точності, складності виконання та інших характеристик методів аналізу.

1. ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНИЙ МЕТОД АНАЛІЗУ (ПОТЕНЦІОМЕТРІЯ)

Електрохімічні методи засновані на процесах, що відбуваються на електродах, або в міжелектродному просторі. Електродний процес – гетерогенна реакція, що полягає в переносі зарядженої частинки (іона, електрона) через границю розподілу двох дотичних фаз, які проводять електричний струм. У результаті на поверхні електрода виникає різниця потенціалів.

1.1. Подвійний електричний шар

Якщо в розчин солі металу занурити пластинку із цього ж металу, то на границі метал – розчин проходять процеси, що приводять до виникнення подвійного електричного шару (ПЕШ).

Іони металу під впливом полярних молекул розчинника (води) відриваються від поверхні пластинки і переходять у розчин. При цьому поверхня пластинки заряджається негативно за рахунок електронів, що залишилися, а шар води заряджається позитивно за рахунок іонів металу, які перейшли в розчин. Через деякий час швидкість розчинення металу (відрив його іонів від поверхні металевої пластинки) та швидкість осадження іонів металу з розчину (відновлення іонів на поверхні металу) зрівнюються та виникає динамічна рівновага, якій відповідає певний потенціал металу щодо розчину. При цьому іони металу концентруються на поверхні пластинки, утримуючись його зарядом (рис. 1.1).

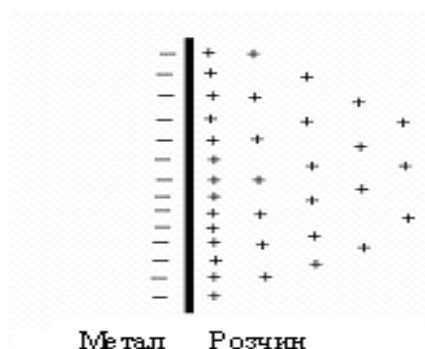


Рис. 1.1. Подвійний електричний шар (ПЕШ)

Значна кількість катіонів перебуває в безпосередній близькості від поверхні металу, на відстані δ_0 , утворюючи щільний шар Гельмгольца (рис. 1.2).

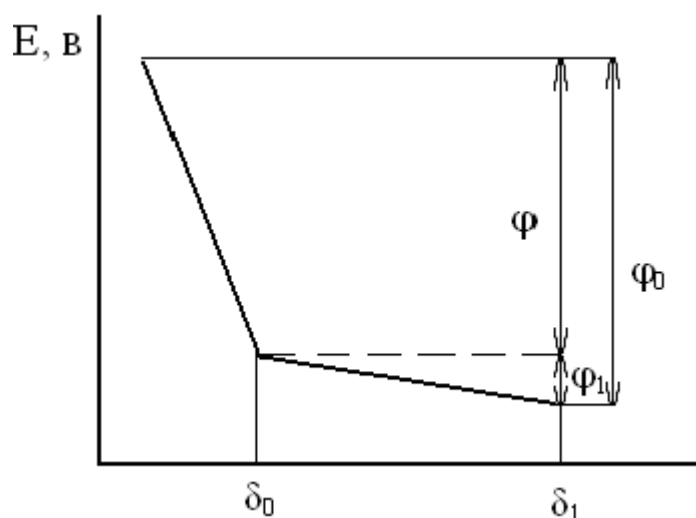


Рис. 1.2. Подвійний електричний шар за Гельмгольцем

Тут реалізується майже весь стрибок потенціалу (φ). Далі йде “розмита” частина ПЕШ, де концентрація іонів поступово падає й на відстані δ_1 досягає концентрації, властивої даному розчину в цілому. На цій ділянці теж є деяке падіння потенціалу (φ_1), звичайно значно менше. Загальне падіння потенціалу $\varphi_0 = \varphi + \varphi_1$.

ПЕШ можна вподібнити конденсатору, одна з обкладок якого є поверхня металу, а інша – шар іонів у розчині на поверхні металу.

В електрохімії відлік потенціалів прийнято вести або відносно водневого електроду, потенціал якого приймається за нуль, або відносно насиченого каломельного електроду, прийнятого за стандартний. Якщо досліджуваний потенціал більш водневого, він вважається **позитивним**, якщо менше – **негативним**. У першому випадку метал заряджений **позитивно**, у другому – **негативно**.

Метали, що володіють малою здатністю віддавати власні іони в розчин (наприклад, золото, срібло, іридій, платина), можуть одержувати іони з розчину, заряджаючись при цьому позитивно; ПЕШ у цьому випадку має заряди,

протилежні зарядам, наведеним на рис. 1.1. Тому активніші метали мають більший (за модулем негативний рівноважний потенціал).

Виникнення потенціалу на індиферентному електроді (ІЕ) можна пояснити наступним чином. Іони, з розчину, потрапляючи на ІЕ, здатні віддавати йому або приймати від нього електрони. На поверхні електрода створюється ПЕШ та ІЕ заряджається позитивно або негативно. Якщо окислена форма речовини (наприклад Fe^{3+} , Sn^{4+}) одержує від ІЕ електрони, відновлюючись (до іонів Fe^{2+} , Sn^{2+}), то електрод при цьому зарядиться позитивно відносно водневого електрода. Якщо цей електрод помістити в розчин, що містить іони Cr^{3+} і Cr^{2+} , то відновлена форма речовини Cr^{2+} передасть електрони ІЕ, при цьому окисляючись до Cr^{3+} , а електрод придбає негативний заряд відносно водневого електрода.

1.2. Рівноважний електродний потенціал. Типи електродів

Як усякий рівноважний процес, так і електродна реакція із часом приходить до рівноваги. Із цієї причини електричний струм через границю розподілу фаз не протікає і на електроді встановлюється **рівноважний потенціал**.

У потенціометрії вимірюють величини **рівноважних електродних потенціалів** ($E_{\text{рівн.}}$) для електродних процесів, що проходять без накладеної ззовні напруги. Відповідно до рівняння Нернста $E_{\text{рівн.}}$ може мінятися при зміні активності іонів у досліджуваному розчині:

$$E_{\text{рівн.}} = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln a_m, \quad (1.1)$$

де E^0 – стандартний електродний потенціал, a_m – активність іонів у розчині. Після перетворення (1.1) одержимо (1.2):

$$E_{\text{рівн.}} = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_m. \quad (1.2)$$

Ці рівняння справедливі для **електродів I роду**, тобто електродів виготовлених у вигляді спіралі із дроту або у вигляді пластинки з металів, потенціали яких залежать від активності своїх іонів у розчині (або оборотні щодо своїх іо-

нів у розчині). Наприклад, срібляний електрод у розчині, що містить іони Ag^+ , ртутний у розчині з Hg^{2+} , мідний та інші, а також електроди із благородних металів (платини, осмію, іридію, золота та ін.) обернені відносно яких-небудь окислювально-відновних пар іонів:

$$E_{\text{рівн.}} = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}}, \quad (1.3)$$

де a_{ox} і a_{red} – активності окисленої та відновленої форми аналізованої речовини.

Потенціали **електродів II роду** обернені відносно аніонів, які утворюють із катіонами металу електроду малорозчинний осад, наприклад, електрод зі срібла, опущений у насичений розчин AgCl у присутності хлорид-іонів (хлоридсрібляний електрод), електрод з металевої ртуті в насиченому розчині Hg_2Cl_2 у присутності хлорид-іонів (каломельний електрод). Для таких електродів рівняння Нернста буде мати наступний вигляд:

$$E_{\text{рівн.}} = E^0 + 0,059 \cdot \lg a_{\text{Ag}^+} = E^0 + 0,059 \cdot \lg \text{PP}_{\text{AgCl}} - 0,059 \cdot \lg a_{\text{Cl}^-} = \quad (1.4)$$

$$= E_{\text{ф}} - 0,059 \cdot \lg [\text{Cl}^-];$$

$$E_{\text{ф}} = E^0 + 0,059 \cdot \lg \text{PP}_{\text{AgCl}} - 0,059 \cdot \lg f_{\text{Cl}^-}; \quad (1.5)$$

$$E^0 = E^0_{(\text{Ag}^+/\text{Ag}^0)} + E^0_{(\text{AgCl}/\text{Ag}^+\text{Cl}^-)}. \quad (1.6)$$

$E_{\text{ф}} = E_{\text{рівн.}}$ при $[\text{Cl}^-] = 1$ моль/л. $E_{\text{ф}}$ – формальний (або реальний) потенціал, який легко піддається експериментальному визначенню та дозволяє судити про електрохімічну і хімічну поведінку досліджуваних систем у заданих (реальних) умовах. Формальні потенціали залежать від іонної сили та рН розчинів, від протікання побічних процесів і тому значень $E_{\text{ф}}$ може бути безліч, а E^0 для кожної системи має лише одне значення.

До **електродів III роду** відносяться такі, у яких метал покритий шаром своєї важкорозчинної сполуки з аніоном, який з іншим катіоном утворює також важкорозчинну сполуку, але з більшою розчинністю, наприклад: $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}/\text{Cu}$ ($\text{ДР}_{\text{Ag}_2\text{S}} = 6,3 \cdot 10^{-50}$; $\text{ДР}_{\text{Cu}_2\text{S}} = 2,5 \cdot 10^{-48}$). Потенціал такого електрода залежить від активності катіонів міді(II) у досліджуваному розчині.

Іонселективні електроди (ІСЕ)– це електроди особливого роду, що дозволяють вимірювати активність будь-яких іонів у присутності значних концентрацій інших.

Іонселективним електродам властива певна вибірковість і рівняння (1.2) у цьому випадку має вигляд рівняння Нікольського (1.7):

$$E = \text{const} \pm \frac{0,059}{n} \lg(a_M + K_{M,X} \cdot a_X^{z_M/z_X}), \quad (1.7)$$

де a_M - активність іону, що визначається; a_X - активність іону, що заважає; z_M, z_X – заряди іонів; $K_{M,X}$ – коефіцієнт селективності електрода по відношенню до іону M , що визначають, на фоні іону X , що заважає.

1.3. Вимірювання електродних потенціалів

Всі електроди поділяються також на дві групи: стандартні (електроди порівняння) та індикаторні (вимірювальні електроди). Рівноважний потенціал індикаторних електродів змінюється відповідно до зміни складу аналізованого розчину. Рівноважний потенціал стандартних електродів не змінюється, навіть якщо через ячейку тече струм: потенціал стандартних електродів не залежить від складу досліджуваного розчину.

Фактично вимірюють різницю потенціалів або електрорушійну силу (ЕРС) гальванічного елемента (ГЕ), складеного із чутливого індикаторного електрода та електрода порівняння, які поміщають у досліджуваний розчин. ЕРС, що виникає в гальванічному елементі, не може бути вірно виміряна при підключенні вольтметра постійного струму, тому що при цьому ГЕ власно виробляє струм, що супроводжується зміною концентрацій і, як наслідок, зміною потенціалу. Крім того, наявність внутрішнього опору ГЕ викликає омичне падіння напруги $U = I \cdot R$. Щоб одержати істинне значення потенціалу ГЕ, під час виміру, через нього повинен проходити тільки мізерно малий струм. Звичайний **потенціометр** задовольняє цієї вимоги. Найбільш надійним способом виміру ЕРС ГЕ є компенсаційний метод Поггендорфа.

Чутливість і точність вимірювання ЕРС за допомогою потенціометрів багато в чому залежать від використовуваного **гальванометра**. Найбільш сучасні з них дозволяють вимірювати величину струму на рівні 10^{-10} А в ячейках з опором $1 \text{ МОм} = 10^6 \text{ Ом}$ і вище, а значить фіксувати ЕРС порядку 0,1 В і нижче.

З розвитком техніки та приладобудування стало можливим безпосередньо вимірювати досить малі ЕРС ГЕ з великою точністю без побоювання концентраційної поляризації електродів. У сучасних приладах (рН-метрах та іономірах) замість гальванометру стали використати електронні підсилювачі з високим вхідним опором. При цьому малі значення струму підсилюються на кілька порядків і потім детектуються за допомогою досить грубого міліамперметра.

Існують також **вольтметри прямого відліку**, споряджені електронним підсилювачем. Такі прилади також називають рН-метрами, однак, рН-метри типу потенціометрів дають більш високу точність і значно простіші в експлуатації.

ЕРС досліджуваного ГЕ виражається (1.8):

$$E = E_{\text{пор.}} - E_{\text{інд.}} + E_{\text{д.}} \quad (1.8)$$

де $E_{\text{пор.}}$ - потенціал електроду порівняння, $E_{\text{інд.}}$ – потенціал індикаторного електроду, $E_{\text{д.}}$ – потенціал рідинного сполучення або **дифузійний потенціал**. Цей потенціал виникає на границі між розчинами двох різних електролітів або розчинів різної концентрації одного електроліту розділених мембранною перегородкою. Він обумовлений нерівномірним розподілом катіонів і аніонів уздовж границі розподілу (мембрани), внаслідок відмінності у швидкостях дифузії іонів через поверхню розподілу, викликуваних різницею в рухливостях іонів або градієнтом концентрацій. У найпростіших випадках, наприклад, при зіткненні розчинів одного електроліту різної концентрації, $E_{\text{д.}}$ може бути приблизно розрахований. Однак у реальних умовах склад досліджуваного розчину невідомий і теоретична оцінка величини $E_{\text{д.}}$ неможлива.

На практиці дифузійний потенціал намагаються елімінувати за допомогою сольового містка, що поміщають між розчинами. Таким чином, границя розподілу зникає та дифузійний потенціал практично знижується до мінімуму.

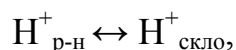
Потенціометричний аналіз широко застосовують для безпосереднього визначення активності іонів, що перебувають у розчині (**пряма потенціометрія – іонометрія**), а також для індикації точки стехіометричності при титруванні за зміною потенціалу індикаторного електроду в ході титрування (**потенціометричне титрування**). При потенціометричному титруванні можуть бути використані реакції кислотно-основної взаємодії, реакції окислення-відновлення, реакції осадження та комплексоутворення. В ході цих хімічних процесів змінюється концентрація іонів, що визначають потенціал рівноважної системи.

1.4. Пряма потенціометрія

Методи прямої потенціометрії засновані на безпосередньому застосуванні рівняння Нернста для знаходження активності або концентрації учасників електродної реакції за експериментальним вимірюванням ЕРС складеного ланцюга. Найбільше поширення одержав метод визначення активності іонів водню або рН розчинів. У цей час розроблені методи для прямого визначення активності і багатьох інших іонів, поєднані назвою **іонометричні методи аналізу або іонометрія**, у яких використовуються **ІСЕ**.

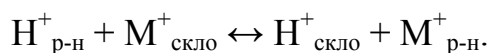
Для експериментального визначення рН можуть бути використані такі індикаторні електроди як водневий, хінгідронний, сурм'яний та ін. Найбільш практичне значення має скляний електрод. Перед роботою його вимочують протягом 24 годин в 0,1 М НСl. При цьому іони водню з розчину обмінюються на іони натрію зі скляної мембрани і у системі встановлюється деяка рівновага.

Таким чином, електродна реакція зводиться до обміну іонами водню між розчином і склом:



тобто вона не пов'язана з переходом електронів.

Істотна зміна рН може зрушити рівновагу, що встановилася на склі між іонами водню та іонами лужного металу. У цьому випадку реакція буде включати також обмін іона лужного металу зі скла на іон водню з розчину:



У зв'язку із цією рівновагою скляний електрод у лужних розчинах може працювати як індикаторний на іони лужних металів.

Визначення рН зі скляним електродом зводиться до виміру ЕРС ланцюга:

Hg / Hg₂Cl₂, KCl / C_{H⁺(x) | скло | HCl, AgCl / Ag.} ЕРС цього ланцюга дорівнює:

$$E = E_1 - E_2, \text{ де } E_1 = E^0(\text{Hg}/\text{HgCl}_2) - \frac{R \cdot T}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}(1) - \frac{R \cdot T}{F} \ln a_{\text{H}^+}(x);$$

$$E_2 = E^0(\text{Ag}/\text{AgCl}) - \frac{R \cdot T}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}(2) - \frac{R \cdot T}{F} \ln a_{\text{H}^+}(\text{ст.}).$$

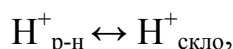
Після перетворень одержимо:

$$E_{\text{інд.}} = E^0_{\text{скло}} - \frac{R \cdot T}{F} \ln a_{\text{H}^+}(x), \quad (1.9)$$

$$E_{\text{інд.}} = E^0_{\text{скло}} + 2,303 \frac{R \cdot T}{F} \text{pH}, \quad (1.10)$$

$$E^0_{\text{скло}} = E^0(\text{Hg}/\text{HgCl}_2) - E^0(\text{Ag}/\text{AgCl}) + \frac{R \cdot T}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}(1) + \\ + \frac{R \cdot T}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}(2)/a_{\text{Cl}^-}(1) + \frac{R \cdot T}{F} \ln a_{\text{H}^+}(\text{ст.}). \quad (1.11)$$

Крім того, у величину $E^0_{\text{скло}}$ входить так званий “потенціал асиметрії”, який є різницею потенціалів між двома сторонами скляної мембрани. Вона виникає через розбіжність властивостей різних сторін мембрани та може бути виміряна експериментально, якщо з двох сторін мембрани помістити той самий розчин. Величина $E^0_{\text{скло}}$ містить у собі також константу рівноваги:



що характеризує сорт скла та деякі інші властивості.

Основними перевагами скляного електрода є простота роботи з ним, швидке встановлення рівноваги і можливість вимірювання рН в окислювально-відновних системах.

До недоліків відноситься крихкість його конструкції та ускладнення роботи при переході до сильно лужних і сильно кислих середовищ.

Скляні ІСЕ можуть бути чутливі (обернені) не тільки до іонів лужних металів, але і до деяких інших, наприклад, до іонів аргентуму(І), талію(І), літію(І),

амонію. Їхній пристрій та принцип дії такі ж, як і в скляного рН-електроду. Найбільш істотною відмінністю є склад скла, з якого виготовлюються мембрани. Наприклад, для визначення іонів Li^+ застосовують мембрану що складається з: 15% Li_2O , 25% Al_2O_3 , 60% SiO_2 ; для визначення іонів K^+ : 27% Na_2O , 5% Al_2O_3 , 68% SiO_2 ; для визначення іонів Ag^+ : 29% Na_2O , 19% Al_2O_3 , 52% SiO_2 . Введення Al_2O_3 у скло позитивно впливає на селективність мембрани до іонів металів, але не до іонів водню.

Найважливішою характеристикою ІСЕ є його коефіцієнт селективності, що показує в скільки разів електрод більш чутливий до даного іону, чим до стороннього. Коефіцієнти селективності наведених мембран мають наступні значення: $K_{\text{Li}^+/\text{Na}^+} = 3$; $K_{\text{Li}^+/\text{K}^+} = 1000$; $K_{\text{K}^+/\text{Na}^+} = 20$; $K_{\text{Ag}^+/\text{Na}^+} = 10^5$.

Сконструйовані також ІСЕ на основі твердих мембран, виготовлених з малорозчинних кристалічних речовин з іонним характером провідності, а також на основі рідких і газочутливих мембран.

1.4.1. Основні прийоми іонометричного аналізу

У всіх прийомах прямої потенціометрії використовується залежність потенціалу індикаторного електрода від активності або концентрації аналізованої речовини. Ця активність може бути розрахована за рівнянням (1.12).

$$\lg a_M = \frac{(E_{\text{інд.}} - E_{\text{інд.}}^0) \cdot n \cdot F}{2,303 \cdot R \cdot T}, \quad (1.12)$$

враховуючи рівняння (1.8) і (1.12), у загальному вигляді активність будь-якого іону його можна знайти:

$$p a_M = -\lg a_M = \frac{[E - (E_{\text{нор.}} - E_{\text{інд.}}^0 + E_\delta)] \cdot n \cdot F}{2,303RT}, \quad (1.13)$$

а так як $a_M = C_M \cdot f$, то

$$p C_M = -\lg C_M = \frac{[E - (E_{\text{нор.}} - E_{\text{інд.}}^0 + E_\delta)] \cdot n \cdot F}{2,303 \cdot R \cdot T} - \lg f. \quad (1.14)$$

Активності іонів використовуються в розрахунку рівноваг, стандартних електродних потенціалів, але для кількісного аналізу необхідно оперувати (зна-

ти) концентрацією речовин. Однак, необхідно знати значення коефіцієнтів активності іонів, які звичайно невідомі. Для реалізації рівняння (1.14) в аналізований розчин вводять фонові або підтримуючі електроліти, які забезпечують постійне значення іонної сили a , отже, значення коефіцієнтів активності.

Метод градуйованого графіку. При постійній і однаковій в обох напівелементах іонній силі та незмінному складі розчинів коефіцієнти активності будуть однакові, а дифузійний потенціал мізерно малий. При цьому рівняння (1.14) набуває вигляд:

$$pC_M = a \cdot E + b. \quad (1.15)$$

Відповідно до рівняння (1.15) графік у координатах $E - (-\lg C_M)$ буде лінійним. При вимірюваннях значень E для стандартних і аналізованих розчинів важливо щоб сольовий фон та іонна сила були однакові.

Метод концентраційного елемента. Складають концентраційний елемент із двома однаковими індикаторними електродами. Один з них поміщають в аналізований розчин, а інший в стандартний розчин з відомою концентрацією аналізованої речовини. ЕРС такого елемента буде дорівнювати:

$$E = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{C_{cm} \cdot f_{cm}}{C_x \cdot f_x} + E_d. \quad (1.16)$$

Якщо склад та іонна сила обох розчинів приблизно однакові, то E_d стає мізерно малим, а $f_{ст} = f_x$. Тоді рівняння (1.16) набуває вигляд:

$$E = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{C_{cm}}{C_x}. \quad (1.17)$$

При $E = 0$, очевидно, що $C_{cm} = C_x$, тому що при цьому $\ln (C_{cm}/C_x) = 0$. Виконати умову $E = 0$ можна розведенням стандартного розчину розчином фонового електроліту або додаванням більш концентрованого стандартного розчину.

Замість експериментального вирівнювання концентрацій можна додати кілька порцій розріджувача або концентрованого стандартного розчину і вимірювати щораз значення ЕРС. За цими даними побудувати **“криву лінійного титрування”** у координатах $E - \lg C_{cm}$ і знайти точку перетину з віссю абсцис, що відповідає $C_{cm} = C_x$, тому що в цій точці $E = 0$.

Метод добавок (придатний для аналізу дуже розведених розчинів). У цьому методі спочатку вимірюють ЕРС ланцюгу з аналізованим розчином (E_x), а потім додають до нього невеликий точний об'єм досить концентрованого стандартного розчину та знову вимірюють ЕРС.

Для розчину, що аналізують $E_x = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln C_x \cdot f_x + E_\delta$, а після добавки

$$E_{x+cm.} = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln (C_x + \Delta C) \cdot f_x + E_\delta.$$

Різниця вимірюваних ЕРС дорівнює:

$$\Delta E = E_{x+cm.} - E_x = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{C_x + \Delta C}{C_x} = k \cdot \lg \frac{C_x + \Delta C}{C_x}. \quad (1.18)$$

$$\text{Звідки } C_x = \frac{\Delta C}{10^{\frac{\Delta E}{k}} - 1}. \quad (1.19)$$

1.5. Потенціометричне титрування

Для проведення потенціометричного титрування (ПТ) використовують ту ж апаратуру та електроди, що і у методах прямої потенціометрії. При цьому вивчають залежність між потенціалом електродної ячейки (ЕРС) і об'ємом реагенту. Головною вимогою в методі ПТ є правильне фіксування к.т.т. або знаходження точки стехіометричності. Розрізняють інтегральні ($E-V$), диференційні за першою ($\Delta E/\Delta V - V$) і другою ($\Delta E^2/\Delta V^2 - V$) похідною, а також метод Грана ($\Delta V/\Delta E - V$).

Результати визначень методом потенціометричного титрування більш точні, ніж при використанні прямої потенціометрії, тому що в цьому випадку поблизу точки стехіометричності невеликій зміні концентрації відповідає велика зміна потенціалу індикаторного електрода. У ході титрування вимірюють і записують ЕРС ячейки після додавання кожної порції титранту. На початку титрант додають невеликими порціями, при наближенні до кінцевої точки (різка зміна потенціалу при додаванні невеликої порції реагенту) порції зменшують. Для визначення точки стехіометричності потенціометричного титрування мож-

на використати різні способи. Найбільш простий спосіб складається в побудові кривої титрування – графіка залежності потенціалу електрода від об'єму титранту (рис. 1.3а).

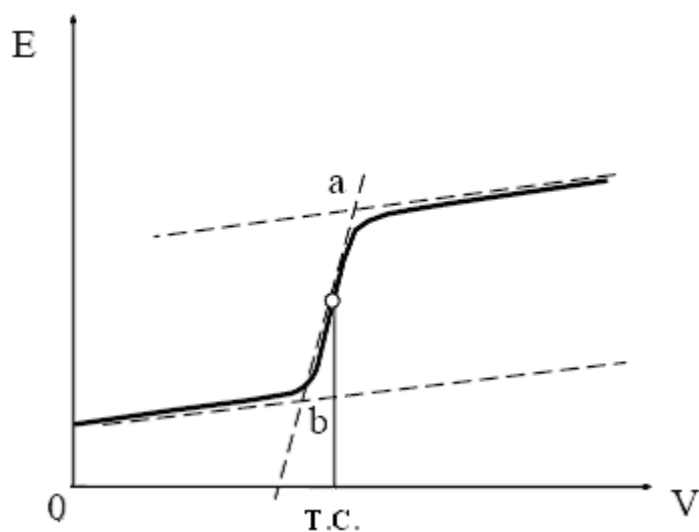


Рис. 1.3а. Крива титрування хлороводневої кислоти (HCl) гідроксидом натрію (NaOH)

Інший спосіб складається в розрахунку зміни потенціалу на одиницю зміни об'єму реагенту $\Delta E/\Delta V$ (рис. 1.3б). Крива титрування, побудована з використанням цього параметру, що залежить від об'єму титранту, має гострий максимум у кінцевій точці. Об'єм реагенту можна зафіксувати більш точно, визначивши точку, у якій друга похідна потенціалу по об'єму $\Delta^2 E/\Delta V^2$ дорівнює нулю (рис. 1.3в).

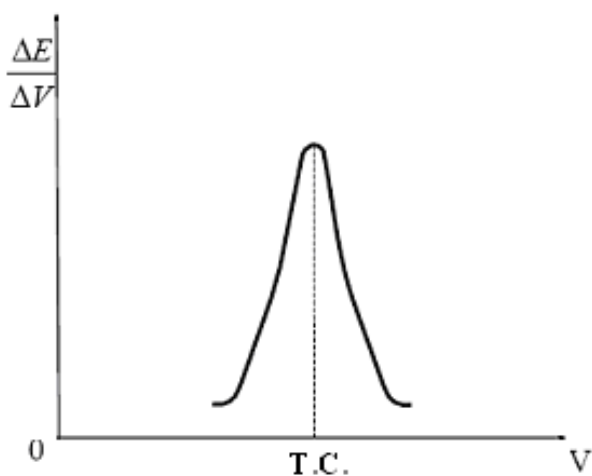


Рис. 1.3б. Диференційна крива на основі першої похідної

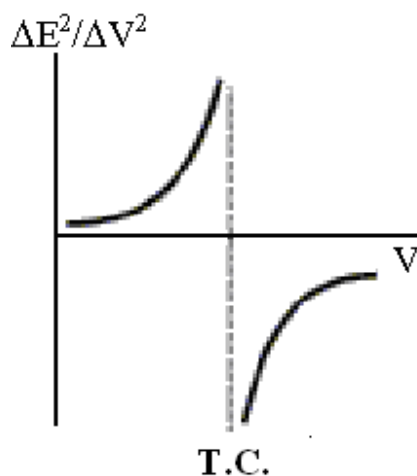


Рис. 1.3в. Диференційна крива на основі другої похідної

Розглянуті способи засновані на припущенні, що крива титрування симетрична щодо точки стехіометричності і перегин кривої відповідає цій точці. Це допущення справедливо за умови, що речовини взаємодіють в еквімолекулярних співвідношеннях і що електродний процес повністю зворотній.

Автоматичне титрування. На сьогоднішній день є різні автоматичні титратори. Ці прилади часто не дають більш точних результатів, ніж при проведенні потенціометричного титрування звичайним способом, але вони скорочують тривалість аналізу і їх зручно використовувати при великій кількості серійних аналізів.

Застосовують автоматичні титратори двох типів. Прилади першого типу автоматично записують криву титрування в координатах потенціал – об'єм реагенту ($\Delta E/\Delta V$, $\Delta^2 E/\Delta V^2$). У цьому випадку кінцеву точку титрування знаходять по кривій. У приладах другого типу титрування автоматично припиняється як тільки потенціал системи електродів досягне заданого значення, що відповідає точці стехіометричності. Це значення потенціалу звичайно встановлюють шляхом попереднього титрування в неавтоматичному режимі.

Напівавтоматичне титрування. Метод напівавтоматичного потенціометричного титрування відрізняється від звичайного потенціометричного тим, що титрант надходить безупинно з постійною швидкістю, і тому немає необхідності вимірювати об'єм титранту, що додається в досліджуваний розчин. Цю величину заміняє довжина діаграмної стрічки від початку титрування до точки стехіометричності, оскільки крива титрування записується за допомогою самописця.

При напівавтоматичному потенціометричному титруванні кінцеву точку титрування визначають на основі залежності довжини діаграмної стрічки від потенціалу E при постійній швидкості подачі титранту в досліджуваний розчин і руху діаграмної стрічки.

Основною перевагою методу напівавтоматичного потенціометричного титрування є виключення стандартизації титранта, тому що використовують метод порівняння зі стандартною речовиною. Попередньо у відпрацьованому режимі

(швидкість подачі титранту та швидкість переміщення діаграмної стрічки) титрують розчин стандартної речовини. Крива титрування наведена на рис. 1.4. Знаючи точну наважку речовини, прийнятої за стандарт (g , г), і, вимірявши довжину діаграмної стрічки на кривій титрування стандарту (l_{cm} , мм), за формулою $T_{mm} = g/l_{cm}$ розраховують “титр міліметра” (T_{mm}) – умовну величину, що характеризує масу стандартної речовини, що припадає на 1 мм діаграмної стрічки при титруванні.

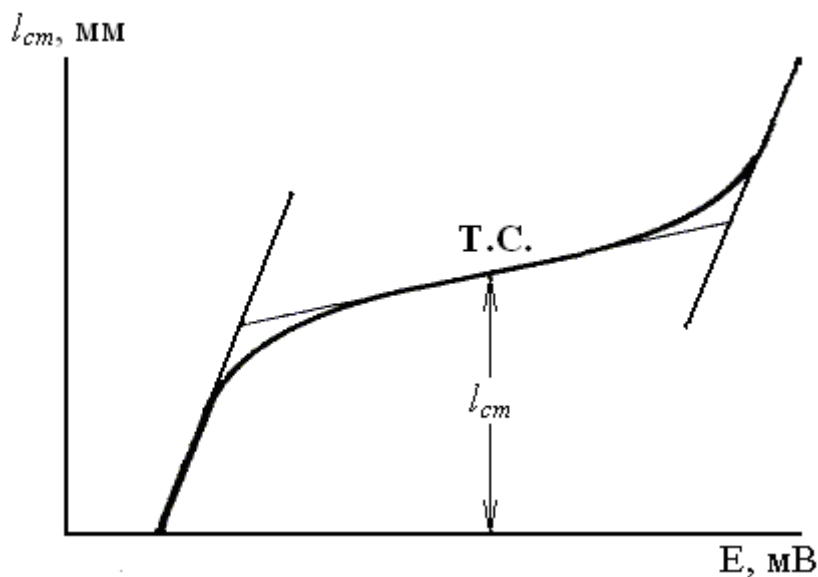


Рис. 1.4. Крива напівавтоматичного потенціометричного титрування

1.6. Переваги методів потенціометрії

Головна перевага потенціометричного методу, у порівнянні з іншими методами аналізу – швидкість і простота проведення вимірювань. Час установаження рівноважного потенціалу індикаторних електродів невеликий, що зручно для вивчення кінетики реакцій та автоматичного контролю технологічних процесів. Використовуючи мікроелектроди, можна проводити вимірювання в пробах об’ємом до десятих частин мілілітра. Потенціометричний метод дає можливість проводити визначення в мутних і забарвлених розчинах, драглистих пастах. Потенціометричні вимірювання відносять до групи неруйнуючих методів контролю і аналізований розчин може бути використаний для подальших досліджень. Погрішність визначення при прямому потенціометричному вимірюванні

становить 2 – 10 %, при проведенні потенціометричного титрування 0,5 – 1 %. Інтервал визначення вмісту компонентів потенціометричним методом у різних природних і промислових об'єктах знаходиться в межах від 0 до 14 рН для скляних електродів, і від 1 до 10^{-5} (10^{-7}) моль/л зумовленого іона для інших типів іонселективних електродів.

Однією із переваг методу потенціометричного титрування є можливість повної або часткової його автоматизації. Автоматизувати можна подачу титранту, запис кривої титрування, відключення подачі титранту в заданий момент титрування, що відповідає точці стехіометричності.

2. ЕЛЕКТРОГРАВІМЕТРИЧНИЙ ТА КУЛОНОМЕТРИЧНИЙ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

2.1. Електрогравіметричний аналіз

В електрогравіметричному методі аналізовану речовину кількісно виділяють із розчину за допомогою електролізу (хімічного розкладання речовини під дією електричного струму) і за масою металу або його оксиду, що виділився на індиферентному електроді, розраховують вміст аналізованого елемента в пробі.

Електрогравіметричний аналіз можна розглядати як один з видів гравіметрії, у якому роль осаджувача виконують **електрони!** Електролітично одержувані осади металів або оксидів є осаджуваною та ваговою (гравіметричною) формою. Найважливішими вимогами до осаджуваної форми є практична нерозчинність і чистота. В електрогравіметрії ці вимоги виконуються **ідеально**, тому що більшість металів і їхніх оксидів нерозчинні у воді, а при електролітичному осадженні практично не відбувається співосадження, що можна регулювати вибором умов електролізу. Осади при цьому легко промиваються та зважуються.

Метод характеризується високою точністю: погрішність визначення становить 0,1-0,2%. Перевагами є також можливість проведення аналізу без попереднього розподілу та порівняно проста апаратура. Обмеженнями методу є:

- 1) застосовність до відносно невеликого числа елементів;
- 2) для аналізу порівняно більших вмістів;
- 3) тривалість виконання аналізу.

Електрогравіметричним методом, наприклад, визначають мідь із сірчанокислого розчину у присутності нітратної кислоти, срібло та кадмій із ціанідного розчину, нікель із аміачного розчину та інші метали.

Перспективними напрямками розвитку електрогравіметричного методу є:

- 1) пошук умов для визначення елементів у складних сумішах без розподілу;
- 2) удосконалювання методів внутрішнього електролізу;
- 3) розширення можливостей практичного додатка до різних об'єктів.

До електрогравіметрії відносять також метод **внутрішнього електролізу**.

2.2. Кулонометричний аналіз

Метод заснований на тому, що випробуваний розчин піддають електролізу, вимірюючи при цьому кількість електрики (Q), що затрачається на електрохімічне окислювання або відновлення аналізованої речовини відповідно до законів Фарадея:

- 1) маса речовини, що виділилась на електроді при електролізі, прямопропорційна кількості електрики, що пройшла через розчин;
- 2) при проходженні через розчин тої самої кількості електрики на електродах виділяється те саме число молів еквівалентів речовини.

Об'єднаний закон Фарадея математично записується у вигляді рівняння:

$$m = \frac{Q \cdot M}{n \cdot F}, \quad (2.1)$$

де m – маса речовини, що виділилась при електролізі (г); $Q = I \cdot t$ – кількість електрики (Кл/моль); M – молярна маса речовини (г/моль); F – число Фарадея (ста-ла, дорівнює 96500 Кл.); n – число електронів, що беруть участь в електрохімічній реакції. Співвідношення M/n – молярна маса еквівалента речовини (г/моль), а $M/n \cdot F$ – електрохімічний еквівалент (г/Кл).

Це рівняння окрім аналітичних цілей (обчислення маси речовини), може бути використане для визначення Q , M або n .

Найважливішою характеристикою процесу електролізу є **вихід за струмом або ефективність струму генерації (ЕСГ)** – відношення кількості електрики, реально витраченої на одержання даної речовини в процесі електролізу до теоретичної кількості електрики, яку розраховано на основі закону Фарадея:

$$ЕСГ = \frac{Q_{\text{практ.}}}{Q_{\text{теор.}}}$$

2.2.1. Класифікація методів кулонометрії

Розрізняють прямий кулонометричний метод аналізу та непрямий, котрий більше відомий як кулонометричне титрування. Для проведення кожного з методів обов'язкове виконання наступних вимог:

- 1) електроперетворення аналізованої речовини повинно протікати практично з 100%-вою ЕСГ;
- 2) наявність надійного способу для визначення моменту завершення процесу;
- 3) точне визначення Q , що пройшла через ячейку до моменту завершення контрольованої реакції.

Аналіз методом прямої кулонометрії можна проводити або при контрольованому потенціалі робочого електроду ($E_{p.e.}$) аноду чи катоду – пряма потенціостатична кулонометрія (ППК), або при контрольованому струмі електролізу (I_e) – пряма гальваностатична кулонометрія (ПГК). Вміст речовини в аналізованому розчині розраховують за величиною Q , затраченої на електроперетворення аналізованої речовини, якщо вона електроактивна. Для визначення методом прямої кулонометрії використовується **тільки електрохімічний процес**.

Визначення методом непрямої кулонометрії складається з **електрохімічного процесу та хімічної реакції**: при цьому розраховують Q , затрачену на електроперетворення допоміжного реагенту. Титрант у відповідних кількостях можна одержати електрогенерацією із води, з розчинів допоміжних реагентів, із твердих електроактивних (робочих) електродів або амальгам металів при контрольованому I_e – непряма гальваностатична кулонометрія (НГК), або при контрольованому $E_{p.e.}$ – непряма потенціостатична кулонометрія (НПК). В обох випадках електрогенерація титранту може бути здійснена безпосередньо в аналізованому розчині (кулонометрія із внутрішньою генерацією) або поза його (кулонометрія із зовнішньою генерацією).

2.2.2. Області застосування та переваги. Нові варіанти методу

Метод кулонометрії відрізняється високою вибірковістю. Його використовують для визначення близько 40 елементів, які електрохімічно активні в розчинах, а також ряду органічних речовин. Кулонометрія при постійному потенціалі (пряма потенціостатична кулонометрія, ППК) дозволяє визначати речовини з відносною помилкою 0,001%, тому, що з такою точністю визначена основна для кулонометрії величина – стала Фарадея. Висока точність ППК дає мож-

ливість використати цей метод при аналізі речовин високої чистоти, напівпровідників. Висока вибірковість дозволяє визначати кілька елементів при спільній присутності (наприклад, визначення кадмію в присутності міді – є складним аналітичним завданням). Кулонометрія дає можливість визначати галогеніди, що являє приклад кулонометричного визначення неелектроактивних речовин.

Кулонометрія при постійному струмі (пряма гальваностатична кулонометрія, ПГК) придатна для визначення малих кількостей речовин з невеликою помилкою і дуже малих кількостей речовин, у принципі, так, наприклад, якщо вести відновлення іонів срібла при струмі 10^{-6} А на протязі 20 хвилин, то можна визначити 1 мкг срібла. Але взагалі струм можна вимірювати на рівні 10^{-8} А і тоді маса срібла складе 0,01 мкг!

Більша концентрація допоміжного реагенту в електролізері забезпечує високу максимально близьку до 100% ЕСГ і служить свого роду кулонометричним буфером, тому що перешкоджає зрушенню $E_{p,c}$ до значень, при яких можливі побічні електрохімічні реакції.

Переваги НПК – селективність електродної реакції та можливість послідовного генерування декількох титрантів.

Метод кулонометричного титрування характеризується високою чутливістю (10^{-6} моль/л) і точністю (до 0,05 %), перевершуючи в цьому багато інших методів. Він не вимагає попереднього готування, стандартизації та зберігання стандартних розчинів. Кулонометричне титрування може бути легко автоматизовано.

Успішно застосовується кулонометрія у фазовому і металографічному аналізі, для дослідження кінетики хімічних реакцій, механізму електроокислення та відновлення неорганічних і органічних речовин, вивчення корозії.

Метод кулонометрії не вимагає градуювання вимірювальних приладів, а також побудови градуювальних графіків і в цьому сенсі його можна вважати **абсолютним методом**.

В останні роки з'явилися нові варіанти кулонометрії, які в основному забезпечують підвищення експресності виконання аналізу та правильності визна-

чення речовин. Увага дослідників спрямована також на розширення областей застосування кулонометричного титрування при аналізі різних об'єктів.

1. Для врахування впливу фонового струму ($Q_{\phi} = I_{\phi} \cdot t_e$) запропонована **кулонометрія з розгорненням потенціалу**. Техніка визначення заснована на використанні пристрою, що вимірює з постійною швидкістю $E_{p.e.}$. Звичайно для цього використовують потенціостат. На рис. 2.1 наведена крива, отримана при визначенні 4 мкг заліза(II).

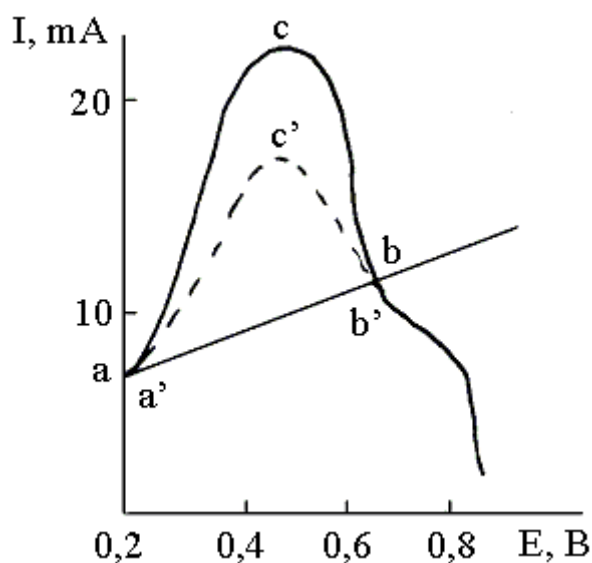


Рис. 2.1. Крива кулонометричного визначення заліза (II)

$Q_{\text{заг.}} - abc$, а $Q_{\phi} - a'b'c'$. При цьому погрішність становить близько 30 %. Якщо врахувати фон, тоді при $Q_{\text{заг.}} - Q_{\phi}$ погрішність значно зменшується і стає прийнятною. В іншому варіанті масу речовини розраховують за відношенням висоти піків, проведених через основу площ, обмежених кривими abc та $a'b'c'$. При сталій рівновазі висоти піків пропорційні масам аналізованих речовин.

2. У методі **диференційної ППК** (прямій кулонометрії з контрольованим $E_{p.e.}$) використовують дві ідентичні електрохімічні ячейки, які включені послідовно, що дозволяє визначати надлишок досліджуваного зразка в порівнянні зі стандартним (при цьому важлива вимога – можливо мала різниця мас стандартних і досліджуваних зразків). Даний варіант сполучає **високу селективність ППК із прецизійністю диференціації**.

3. У методі **диференційної субстехіометричної ППК** в електрохімічні ячейки уводять однакові кількості речовини з радіоізотопом аналізованого елементу. Електроліз ведуть протягом постійного часу, причому значно меншого, чим потрібно, для повного виділення. З обох ячеек одночасно відбирають аліквотні частини розчинів, вимірюють радіоактивність і розраховують вміст аналізованого компонента за допомогою раніше побудованого градуувального графіка.

4. Варіантом ППК є метод **субстехіометричної ППК**. У цьому методі на електроді виділяють частину аналізованої речовини у вигляді твердої фази (металу або його оксиду). Процес проводять при $I_e > I_{пр}$ деполяризатора протягом фіксованого часу. Вміст аналізованого елемента встановлюють за Q , затраченого на електровідновлення твердої фази. Q встановлюють або за допомогою інтегратора струму, або як $Q = I_e \cdot t_e$.

5. Метод **кулонопотенціографії** заснований на вимірі Q , що пройшов через електрохімічну ячейку при електролізі, що ведуть при розгорненні $E_{р,е}$, на відміну від методу вольтамперометрії, у якому вимірюють величину дифузійного струму.

6. В **інверсійній кулонопотенціографії** метал виділяють при відповідному потенціалі (накопичують), а потім електророзчиняють при розгорненні потенціалу, реєструючи Q . Цей варіант має межу визначення близько 10^{-7} моль/л.

7. **Радіокулометричний метод (РКМ)** застосовують для вивчення реакцій осадження, титрування, визначення числа електронів, кінетики й механізмів утворення амальгам. Цікавий титриметричний варіант РКМ – сполучення електrolітичної генерації титранту та радіометричної індикації моменту завершення реакції РКТ. Можливі три типи титрування.

а) Іон, що визначається, мічений своїм радіоактивним ізотопом, наприклад, титрування йодид-іонів, мічених ^{121}I : осаджувач – іон Ag^+ генерується електродом зі срібла. При титруванні радіоактивність розчину знижується поки йде осадження срібла, по закінченні титрування залишається невисока радіоактивність, викликана розчинністю срібла.

б) Іон, що визначається, нерадіоактивний. Наприклад, титрування аргентуму, міченим радіоактивним ізотопом ^{110}Ag , який генерується срібним електродом, опроміненим нейтронами. При титруванні радіоактивність розчину спочатку мала, а після точки стехіометричності (т.с.) вона збільшується.

в) Радіоактивні іони як і, ті що визначаються, так і, ті що генеруються: при титруванні радіоактивність спочатку зменшується, а після т.с. збільшується.

2.2.3. Пряма кулонометрія при контрольованому потенціалі

Для безперервного перебігу електролізу в розчинах (у розплавах, газах), тобто щоб у електричному колі протікав струм, необхідно, щоб напруга, що накладається ззовні на електроди ($E_{p.e.}$) була більша, ніж зворотна ЕРС, виникаюча за рахунок анодних і катодних процесів в електролізері, тобто:

$$E_{p.e.} > E_{PC} = E_a - E_k.$$

Ці процеси забезпечуються масопереносом (дифузією, міграцією та конвекцією) до поверхні електродів компонентів, що беруть участь в електролізі. Однак при цьому електроліз не може з достатньою строгістю забезпечити селективність електроперетворення аналізованого компонента з 100%-ним ЕСГ, тому що залежно від значення E в електродних процесах можуть брати участь інші компоненти розчину (наприклад, сам розчинник) із самого початку, або ж після деякого зменшення концентрації аналізованого компонента.

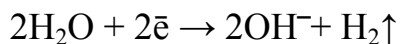
Тільки при лінійному розгорненні $E_{p.e.}$ і дифузійному режимі на кривих **струм-потенціал** ($I - E$), що називаються вольтамперними або поляризаційними, з'являються ділянки із площадками (рис. 2.2), паралельними осі E , у межах яких струм практично постійний (ЕСГ=100%) і являє собою граничний дифузійний струм ($I_{гр.}$), пропорційний концентрації речовини, що визначається:

$$I_{гр.} = K \cdot C, \quad (2.2)$$

де K – коефіцієнт пропорційності.

При $E_{p.e.}$ меншому за потенціал початку перетворення та більшому за область потенціалу граничного струму аналізованого компонента, в електродній

реакції можуть брати участь і інші електроактивні компоненти розчину, або в їхню відсутність сам розчинник: наприклад, вода відновлюється згідно:



або окислюється за рівнянням:

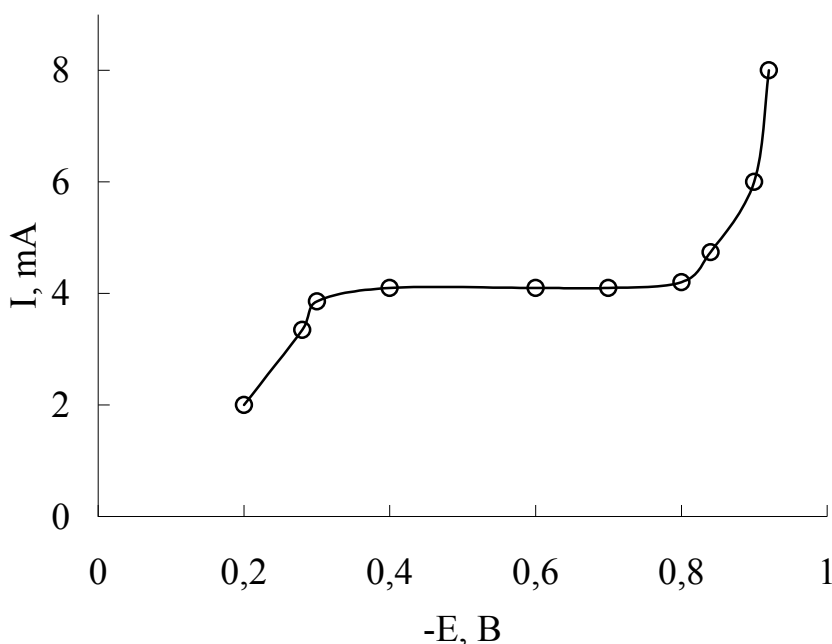
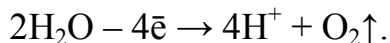


Рис. 2.2. Вольтамперометрична крива

Струм під час відсутності деполяризаторів у розчинах ніколи не буває рівним нулю через присутність неврахованих домішок і повільного розрядження самого розчинника, тому цей струм називають фоновим (I_{ϕ}), він не постійний і має досить малі значення. Оскільки залежність граничного струму від концентрації прямолінійна, то в процесі електролізу C і відповідно $I_{\text{гр}}$ зменшується. Однак $I_{\text{гр}}$, хоча й досягає досить малих значень, практично ніколи не знижується до рівня залишкового струму (I_{ϕ}).

На основі експериментальних даних показано, що при $E_{\text{р.е.}} = E_{\text{гр}}$ залежність $I_{\text{гр}}$ від τ_e носить експонентний характер для електродних реакцій першого порядку та описується рівнянням (2.3) або (2.4) (рис. 2.3).

$$I_{\tau} = I_0 \cdot 10^{-K\tau_e} \quad (2.3)$$

$$\lg I_0/I_\tau = K \cdot \tau_e \quad (2.4)$$

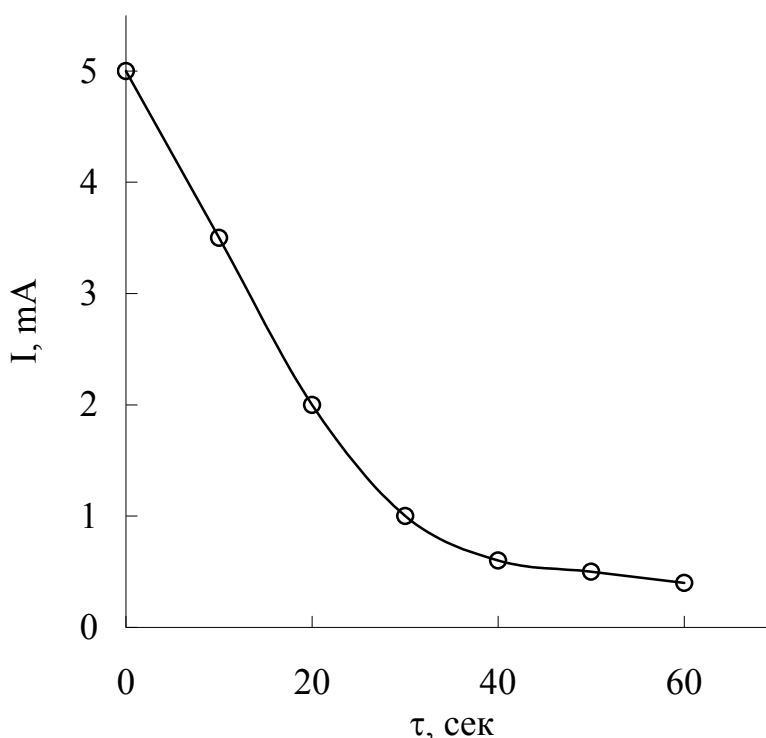


Рис. 2.3. Залежність струм – час

Рівняння (2.2) і (2.3) дозволяють урахувати ступінь електроперетворення деполаризатора при заданому значенні τ_e , а також тривалість електролізу для заданого ступеня завершення електродного процесу. Наприклад, для досягнення I_τ рівного $0,01 \cdot I_0$ або $0,001 \cdot I_0$, тобто для того, щоб відбулося електроперетворення на 99 або 99,9% кількості деполаризатора, $K \cdot \tau_e$ повинно бути рівним 2 або 3, відповідно. Тривалість електролізу не залежить від початкової концентрації деполаризатора, але залежить від K . Так, при $K=0,1$ або $0,2$ для завершення електролізу на 99 або 99,9% буде потрібно $\tau_e = 2/0,1=20$ (або $2/0,2=10$) або $\tau_e = 3/0,1=30$ (або $3/0,2=15$) хвилин.

У процесі електролізу методом ППК, для якого справедливі рівняння (2.2) і (2.3), I_τ можна представити у вигляді рівняння (2.5):

$$I_\tau = n \cdot F \cdot dN_x/d\tau, \quad (2.5)$$

де $dN_x/d\tau$ – кількість деполаризатора, що реагує на поверхні електрода в одиницю часу. За умови, що швидкість дифузії частинок деполаризатора до поверхні

електрода лімітує струм електролізу можна, використовуючи закон Фіка, написати:

$$dN_x/d\tau = D \cdot S \cdot dc/dx, \quad (2.6)$$

де dc/dx – градієнт концентрації деполяризатора на поверхні робочого електрода, який прийняв, що в дифузійному шарі (δ) дифузія лінійна, можна виразити рівнянням (2.7):

$$dc/dx = c/\delta. \quad (2.7)$$

Рішаючи спільно рівняння (2.5) – (2.7) одержимо:

$$I_\tau = n \cdot F \cdot D \cdot S \cdot c/\delta. \quad (2.8)$$

При досягненні стаціонарного стану дифузійного режиму число молів деполяризатора, що розряджається на електроді в одиницю часу, дорівнює числу моль, що дифундують через дифузійний шар, отже в рівнянні (2.5), замінивши N_x на величину його еквівалента ($N_x = c \cdot V$), одержимо:

$$I_\tau = n \cdot F \cdot V \cdot dc/d\tau. \quad (2.9)$$

З рівнянь (2.8) і (2.9) потрібно, щоб

$$dc/d\tau = -D \cdot S \cdot c/V \cdot \delta. \quad (2.10)$$

Знак мінус уведений для пояснення, що $dc/d\tau$ величина негативна. Інтегруючи рівняння (2.10) від 0 до τ , одержимо рівняння (2.11) або (2.12).

$$\ln c_\tau/c_0 = -D \cdot S \cdot \tau/V \cdot \delta \quad (2.11)$$

$$c_\tau = c_0 \cdot e^{-D \cdot S \cdot \tau/V \cdot \delta} \quad (2.12)$$

Оскільки струм електролізу пропорційний концентрації, рівняння (2.3) можна представити у вигляді рівняння (2.13). Зрівнявши цей вираз з експериментально отриманим рівнянням (2.3), можна записати, рівняння (2.14).

$$I_\tau = I_0 \cdot 10^{-0,43 \cdot D \cdot S \cdot \tau/V \cdot \delta} \quad (2.13)$$

$$K = 0,43 \cdot \frac{D \cdot S}{V \cdot \delta} \quad (2.14)$$

Таким чином, з рівняння (2.14) видно, що K тим більше, чим більше коефіцієнт дифузії D деполяризатора, площа поверхні робочого електрода S і менше об'єм розчину деполяризатора V в ячійці та товщина дифузійного шару δ . Най-

більший вплив на K робить збільшення співвідношення S/V , тому це враховується при виборі оптимальних умов електролізу.

Коефіцієнт K специфічний для кожного деполяризатора, але його внесок у швидкість протікання електролізу можна збільшити наступним шляхом: зменшуючи в'язкість розчину, нагріванням або заміною розчинника; перемішуванням розчину, тому що при цьому помітно зменшується δ . Однак зазначені параметри D , S , V і δ (крім об'єму) не завжди відомі з достатньою вірогідністю, тому надійно можна встановити K за графіком, побудованому відповідно до рівняння (2.15) (рис. 2.4):

$$\lg \tau = \lg I_0 - K \cdot \tau, \quad (2.15)$$

де K – тангенс куту нахилу напівлогарифмічної залежності $\lg I_\tau - \tau$. Кількість електрики, витрачену на завершення електролізу, можна обчислити за рівняннями (2.16) і (2.17), використовуючи залежності, наведені на рис. 2.3 і 2.4.

$$Q = \int_0^\tau I_e \cdot d\tau \quad (2.16)$$

$$Q = \frac{I_0}{2,3 \cdot K} \quad (2.17)$$

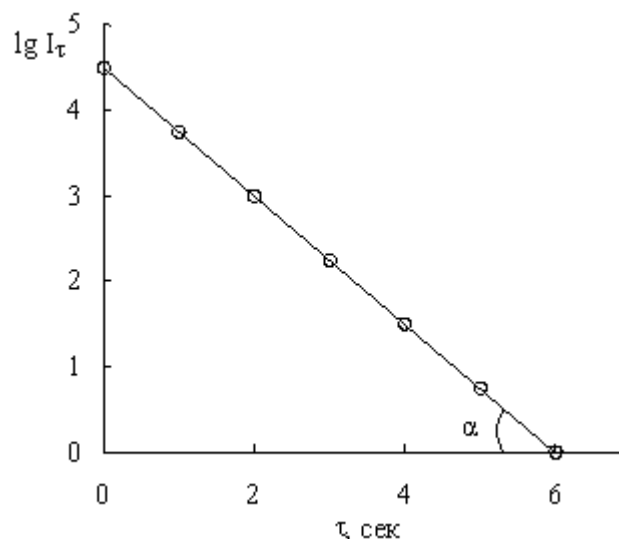


Рис. 2.4. Напівлогарифмічна залежність $\lg I_\tau = f(\tau)$

2.2.4. Кулонометричне титрування

У методі кулонометричного титрування (НГК), зберігають задану силу струму (I_e) постійною протягом усього процесу аналізу і вимірюють його тривалість (τ_e). При цьому може відбуватися зміна потенціалу електрода і тому неминучі побічні електрохімічні процеси і не забезпечується 100% ЕТГ. Для попередження витрати Q на побічні процеси в випробуваний розчин вносять електроактивну речовину (допоміжний реагент), яка з самого початку або після деякого часу перебігу електролізу бере участь у електрохімічній реакції. При цьому необхідно, щоб продукт реакції (проміжний реагент) був здатний кількісно вступати в хімічну реакцію з визначуваною речовиною.

При кулонометричному титруванні переважають два випадки (рис.2.5).

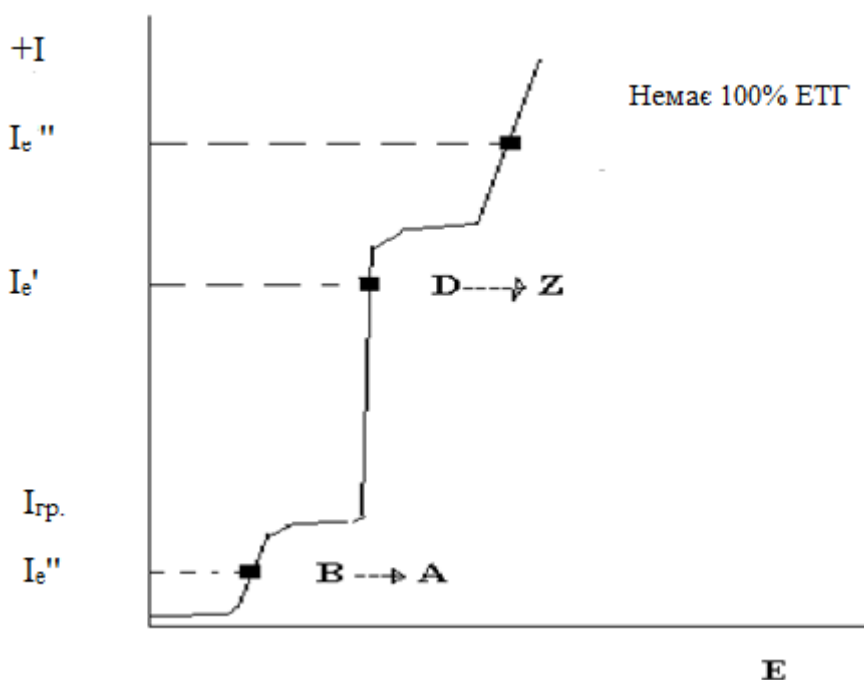
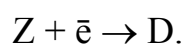
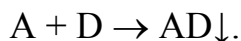


Рис. 2.5. Схема варіантів кулонометричного титрування

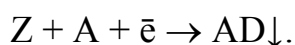
Визначувана речовина неелектроактивна. У розчин, що містить не електроактивну визначувану речовину A , вносять досить велику кількість електроактивного допоміжного реагенту Z , здатного, наприклад, до відновлення. Під дією постійного струму на катоді протікає електрохімічна реакція:



Проміжний реагент D, припустимо, реагує з A, утворюючи осад:

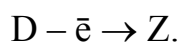
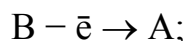


Тоді сумарна реакція матиме вигляд:

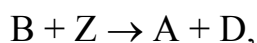
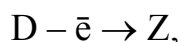


Очевидно, що уся кількість електрики, що пройшла через ячейку до завершення хімічної реакції, еквівалентна кількості утвореного осаду і, отже, вмісту A в розчині.

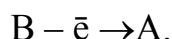
Визначувана речовина електроактивна. У розчин, що містить визначувану електроактивну речовину B, вносять електроактивний допоміжний реагент D. При заданому анодному струмі електролізу I_e' , якщо $I_e' > I_{гр.}$ речовини B, в електродній реакції беруть участь одночасно B і D:



Якщо D підібраний так, що продукт Z здатний хімічно взаємодіяти з B за типом окислювально-відновної реакції, то в розчині одночасно відбуваються реакції:



а сумарна реакція виглядатиме так:



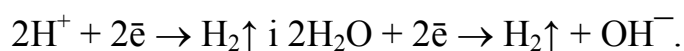
Таким чином, бачимо, що речовина B повністю електрохімічно переходить в речовину A, а речовина D не бере участі в цій реакції, хоча насправді тільки частина речовини B безпосередньо окислюється на електроді, а інша його частина проміжним реагентом Z. Але вся витрачена при цьому Q еквівалентна вмісту B.

Подібна картина спостерігається, якщо $I_e'' < I_{гр.}$ речовини B, з тією лише різницею, що спочатку відбувається електроперетворення тільки речовини B до тих пір, поки $I_{гр.}$ речовини B (внаслідок зменшення її концентрації в процесі електролізу) не стане менше I_e'' . З цього моменту процес протікає аналогічно розглянутому вище. При I_e''' не забезпечується 100% -на ЕТГ. Все сказане справедливо і для катодних процесів.

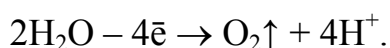
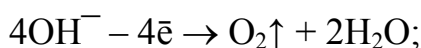
У кулонометричному титруванні звичайною умовою є $I_e > I_{гр.}$, тому що:

- 1) визначаються малі кількості речовини;
- 2) концентрація допоміжного реагенту повинна бути досить великою (1000-кратне перевищення концентрації визначуваної речовини);
- 3) струм електролізу обирають достатньо великим для прискорення процесу титрування.

Необхідність вносити у аналізований розчин допоміжний реагент відповідає лише при кулонометричному титруванні у водних розчинах кислот і основ. Відомо, що при проходженні струму крізь камеру на катоді відновлюються іони водню і вода за рівняннями:

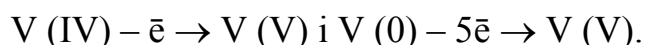


OH^- - іони, що утворилися, нейтралізують водневі іони визначуваної кислоти. В анодній камері:



Іони водню реагують з визначуваною основою. В обох випадках уся електрика витрачається на завершення кислотно-основних реакцій. Єдиною необхідною умовою є додавання у аналізований розчин сильного індиферентного електроліту (сульфату калію або натрію) для збільшення електропровідності та досягнення високого значення струму електролізу.

У деяких випадках використовують електрод з електророзчинного металу, який в результаті анодного окислення дає допоміжний реагент, який хімічно реагує з визначуваною речовиною. Цей метод отримав назву кулонометрична металометрія, що має ряд переваг: виключена необхідність в допоміжному реагенті; зменшення похибки аналізу; збільшення Q , витраченого на отримання титранту за рахунок участі більшого числа електронів. Порівняйте:



Перспективним напрямком є використання неводних розчинників, що значно розширює область потенціалів електродів, з'являється можливість аналізувати зразки, малорозчинні у воді, використовувати реакції, які протікають у водному розчині з малою швидкістю, використовувати диференціюючу здатність до ре-

човин, котрі виявляють кислотно-основні властивості, в органічному розчиннику зменшується розчинність осадів.

У методах кулонометричного титрування для фіксування к.т.т. використовують кольорові індикатори, потенціометрію, біамперометрію, спектрофотометрію, радіометрію, кондуктометрію, тощо.

3. ПОЛЯРОГРАФІЧНИЙ ТА АМПЕРОМЕТРИЧНИЙ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

Розділ електроаналітичної хімії, у якому вивчаються вольтамперні або поляризаційні криві, називають **вольтамперометрією**. Застосування цього методу в аналітичних цілях почалося з розробки в 1922 році чеським вченим Ярославом Гейровським методу аналізу із використанням ртутнокрапельного електрода. Цей метод було названо **полярографією**, а Я. Гейровський за його відкриття та розвиток в 1959 році був визнаний гідним Нобелівської премії.

Ще у своїй Нобелівській лекції лауреат указав на деякі з достоїнств полярографії: можливість аналізувати розчини, розведені до 10^{-5} моль/л, аналізувати проби об'ємом до 0,05 мл, можливість визначити майже кожний елемент у тій або іншій формі, а також сотні та тисячі органічних сполук. Цей прогноз повністю виправдався і більше того, розроблені нові, більш досконалі методи, які характеризуються низькими межами визначення (10^{-8} – 10^{-9} моль/л), досить високою вибірковістю (роздільна здатність 50 мВ), задовільною погрішністю визначення (1–7% відн.), експресністю, широким діапазоном речовин, що визначаються, та їх концентрацій (верхня межа 0,01 моль/л). До таких методів відносяться диференціальна, амальгамна (з накопиченням) осцилографічна, зміннострумова полярографія, вольтамперометрія на твердих електродах (інверсійна, імпульсна, амперометричне титрування).

3.1. Потенціал розкладу та перенапряга

Мінімальну величину зовнішньої ЕРС, при якій у даних умовах починається безперервний електроліз, називають потенціалом розкладу. Потенціал розкладу перевищує величину оборотної ЕРС гальванічного елемента, утвореного електродами системи, у якій відбувається електроліз. Перевищення викликається дією кількох факторів. Одним з них є опір ячейки R , оскільки відповідно до закону Ома: $I = (E'_{\text{зовн}} - E_{\text{н}})/R$ або $E'_{\text{зовн}} = E_{\text{н}} + I \cdot R$, де I – сила струму; $E'_{\text{зовн}}$ – зовнішня напруга, накладена на електроди; $E_{\text{н}}$ – ЕРС зворотного елемента, розрахована за рівнянням Нернста.

Для протікання електролізу звичайно потрібно деяке збільшення напруги, що називається **перенапругою**, і тоді: $E_{\text{заг}} = E_{\text{н}} + I \cdot R + \Pi$, де $E_{\text{заг}}$ – дійсна величина прикладеної ЕРС, при якій відбувається електроліз у даній системі.

Перенапруга залежить від властивостей електродів і учасників електрохімічної реакції, стану поверхні електродів, умов проведення процесу (наприклад, густини струму, температури), тощо. Встановлено, наприклад, що на гладкому електроді перенапруга більша, ніж на шорсткуватому, а перенапруга при виділенні металів значно менша, ніж при виділенні газів.

Основною причиною перенапруги є **незворотність процесів на електродах** при протіканні електролізу. У випадку газоподібних продуктів електролізу додатковий ефект викликається сповільненістю стадії утворення двохатомних молекул газу.

Напруга, що подається на електроди при електролізі, є різниця потенціалів анода і катода: $E_{\text{заг}} = E'_a - E'_k + I \cdot R$ або $E_{\text{заг}} = (E_a + \Pi_a) - (E_k - \Pi_k) + I \cdot R$, де E_a та E_k – потенціал анода й катода; Π_a та Π_k – перенапруга на аноді й катоді. Потенціали E_a і E_k можна розрахувати за рівнянням Ернста.

3.2. Електроліз на ртутному електроді

Найбільш істотними особливостями електролізу на ртутному катоді є **більша величина перенапруги водню і утворення амальгам багатьма металами**. Перенапруга водню на ртутному катоді перевищує 1 В, тому при електролізі в кислих розчинах відбувається виділення багатьох металів (більше 20), які не виділяються на платиновому або іншому катодах.

При електролізі на ртутному катоді з кислих розчинів виділяються вісмут, кобальт, хром, мідь, залізо, молібден, нікель, осмій, свинець, кадмій, паладій, платина та багато інших металів, але не виділяються алюміній, ванадій, уран, титан і деякі інші. Таким чином, електроліз на ртутному катоді дозволяє відокремити великі вмісти заліза, хрому, міді, що часто істотно спрощує та прискорює аналіз складних об'єктів, таких як мінерали, руди, сплави, концентрати й інших.

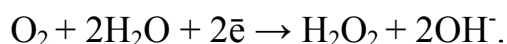
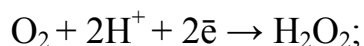
3.2.1. Переваги ртутнокрапельного електрода

1. Більша перенапряга виділення газоподібного водню на ртуті дозволяє вивчати електродні процеси в інтервалах: у лужних та нейтральних розчинах від +0,3 до -2,0 В і в кислих розчинах до -1,2 В.
2. Безперервний ріст і падіння крапель ртуті означає, що кожні кілька секунд свіжа поверхня електрода піддається дії деполяризатора та процес електролізу на попередніх краплях не впливає на процеси на наступних.
3. Із ртутним електродом одержують відтворений граничний дифузійний струм, який кількісно пов'язаний з концентрацією деполяризатора.

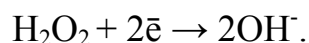
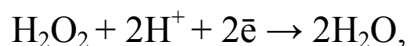
3.2.2. Обмеження ртутнокрапельного електрода

1. Неможливість вивчення анодних процесів при потенціалах вище +0,3 В. Причина в тому, що матеріал електрода (ртуть) легко окислюється (розчиняється) при +0,25 В відносно насиченого каломельного електрода (НКЕ). Якщо концентрація хлорид-іона дорівнює 0,1 моль/л ртуть окислюється до нерозчинного хлориду ртуті (I) при ≈ 0 В відносно НКЕ. Таким чином, використання ртутнокрапельного електрода (РКЕ) обмежується вивченням катодних процесів і деяких частинок, що легко окисляються.

Завжди необхідно пам'ятати, що на ртутному катоді відновлюється **кисень**, що міститься в розчині. При цьому на вольтамперній кривій утворюються дві хвилі. Перша обумовлена відновленням кисню до пероксиду у кислому і в лужному середовищі, відповідно:



Друга виходить при відновленні пероксиду до води або OH^- -іонів в кислому та у лужному середовищі, відповідно:



Для видалення кисню через розчин пропускають інертний газ (азот або водень), а також CO_2 в кислих розчинах і сульфід натрію в лужних.

3.3. Постійнострумова полярографія

Постійнострумова полярографія була першою, що ввійшла в практику вольтамперометричного методу. У цей час її використовують в основному в дослідницьких теоретичних роботах з електрохімії переважно органічних сполук. Але цей метод найбільш яскраво демонструє суть явищ, що лежать в основі полярографії та тому особливо вдалий для ознайомлення та є гарною передумовою для подальшого вивчення інших методів полярографії та вольтамперометрії.

Отже, класична постійнострумова полярографія заснована на електролізі, що супроводжується окисненням або відновленням речовини, що визначається, на поверхні **ртутнокрапельного та поляризованого мікроелектрода** (*електродом, що поляризується, називають такий електрод, потенціал якого легко змінюється при проходженні невеликого струму*). В якості електрода порівняння використовують, ртуть, що розлита на дні електролізера або НКЕ (ці електроди не поляризуються).

На електроди подається плавно зростаюча напруга від зовнішнього джерела струму з постійною швидкістю (наприклад, 5-10 мВ/сек) і фіксується виникаючий дифузійний струм. На рис.3.1 показано повну графічну залежність I від E , що називається полярограмою, а круто висхідна ділянка кривої (біля -0,50В) називається полярографічною хвилею (декілька полярографічних хвиль називається полярографічним спектром).

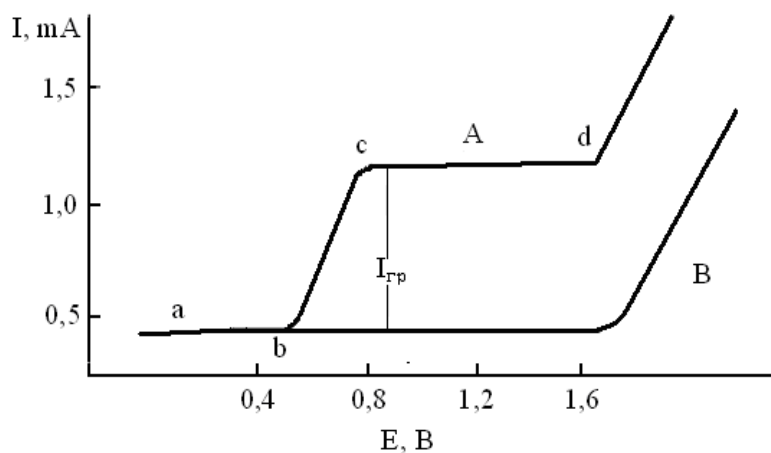
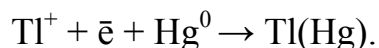


Рис. 3.1. Залежність величини дифузійного струму від потенціалу на електродах

A – полярограма відновлення $2 \cdot 10^{-3}$ М $TiNO_3$ на фоні 0,1 М KNO_3 ,

B – крива залишкового струму та відновлення KNO_3 .

У цьому випадку процес описується наступним рівнянням:



Добре виражена область граничного струму ($I_{\text{гр}}$) відновлення іонів талію проявляється на ділянці $0,5 \div 1,6$ В; наступне різке зростання струму викликане відновленням іонів K^+ фонового електроліту (KNO_3). Навіть коли в розчині KNO_3 відсутній деполяризатор (Tl^+), через ячейку протікає невеликий струм, що називається залишковим.

Залишковий струм виникає внаслідок: 1) відновлення розчиненого кисню або домішок, що містяться в дистильованій воді або реагентах; 2) зарядження подвійного електричного шару на поверхні РКЕ – так як поверхня розподілу фаз ртуть – розчин поводить себе як дуже маленький конденсатор (більша частина залишкового струму); 3) виникнення так званого міграційного струму, внесок якого самий невеликий, тому що цей струм пригнічується введенням фонового електроліту).

Дифузійний струм. Аналітичне застосування полярографії пов'язане із прямою залежністю між дифузійним струмом і концентрацією деполяризатора в об'ємі розчину. Існують три механізми, згідно яким електроактивна речовина може досягти поверхні електрода: 1) міграція заряджених часток, 2) конвекція, викликана перемішуванням розчину, 3) дифузія речовини від області з високої до області з низькою концентрацією деполяризатора.

Для полярографії важливо, щоб деполяризатор переносився до поверхні ртутної краплі винятково за рахунок дифузії, тому що тільки вона є єдиним процесом, що піддається прямій математичній інтерпретації.

Відповідно до найпростішої моделі процесу, контрольованого дифузією, вимірюваний струм безпосередньо пов'язаний з відмінностями концентрацій деполяризатора в об'ємі розчину C та на поверхні електрода C_0 . Тому $I_{\text{гр}} = k(C_0)$. Однак поверхнева концентрація дуже мала, оскільки всі частинки деполяризатора при досягненні поверхні електрода негайно розряджаються, а це значить, що $C_0 \ll C$, отже:

$$I_{\text{гр}} = k \cdot C. \quad (3.1)$$

Дифузія деполяризатора до зростаючої краплі ртуті є складним процесом і з обліком деяких допущень, що спрощують, зв'язок дифузійного струму з концентрацією описується рівнянням Ільковича:

$$I_{\text{гр}} = 607 \cdot n \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \cdot C, \quad (3.2)$$

де $I_{\text{гр}}$ – граничний дифузійний струм або середнє за часом значення дифузійного струму (мкА), що виникає під час життя краплі; n – число електронів; D – коефіцієнт дифузії деполяризатора (см²/с); m – маса ртуті, що витікає з капіляра за 1 с (мг); t – період витікання краплі ртуті (час її життя, с); C – концентрація деполяризатора (моль/л).

Деякі із цих параметрів залежать від природи аналізованого розчину проби, потенціалу РКЕ та температури. Наприклад, D залежить від складу, розміру частинок, що дифундують, в'язкості розчину і температури. Оскільки він збільшується приблизно на 2% при підвищенні температури на 1°C, то для точної роботи полярографічна ячейка повинна бути термостатована.

Швидкість витікання ртуті прямо пропорційна висоті стовпа ртуті (h) і тому $m = k' \cdot h$, а час витікання зворотно пропорційний $t = k''/h$, таким чином можна показати, що добуток $m^{2/3} \cdot t^{1/6}$, який називається постійною капіляра та значення граничного струму при $C = \text{const}$ зв'язані:

$$I_{\text{гр}} = k \cdot \sqrt{h}. \quad (3.3)$$

3.4. Якісний полярографічний аналіз

Якісною характеристикою в полярографії є величина потенціалу напівхвилі ($E_{1/2}$) – це те значення потенціалу, при якому відбувається зростання сили струму до половини граничного значення. Його розрахунок можливий за допомогою рівняння Гейровського-Ільковича:

$$E = E_{1/2} - \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{I}{I_{\text{гр}} - I}. \quad (3.4)$$

Якщо відкласти по осі абсцис значення E , а по осі ординат $\lg \frac{I}{I_{\text{гр}} - I}$, то графік має форму прямої (рис. 3.2). Коли (за визначенням) I досягне $1/2 I_{\text{гр}}$, то \lg

$\frac{I}{I_{tp} - I} = 0$ і $E = E_{1/2}$ і в цей момент пряма перетинає вісь абсцис, відтинаючи на ній відрізок, рівний $E_{1/2}$. Потенціал напівхвилі з меншою точністю можна визначити також графічно, використовуючи спосіб “дотичних”, як показано на рис. 3.3.

Потенціал напівхвилі не залежить від концентрації деполаризатора, а залежить від його природи, від концентрації та природи фоновго електроліту, природи розчинника, рН середовища, побічних реакцій з утворенням комплексів, осадів та ін. Значення $E_{1/2}$ розміщені в довідниках із вказівкою умов їх визначення.

Полярографічну хвилю, що відповідає рівнянню (3.4), називають оборотною; вона має характерну крутість (швидкість підйому). У напівлогарифмічних координатах нахил прямої дорівнює $\frac{R \cdot T}{n}$, що дозволяє визначити число електронів, що приймають участь у електрохімічному процесі.

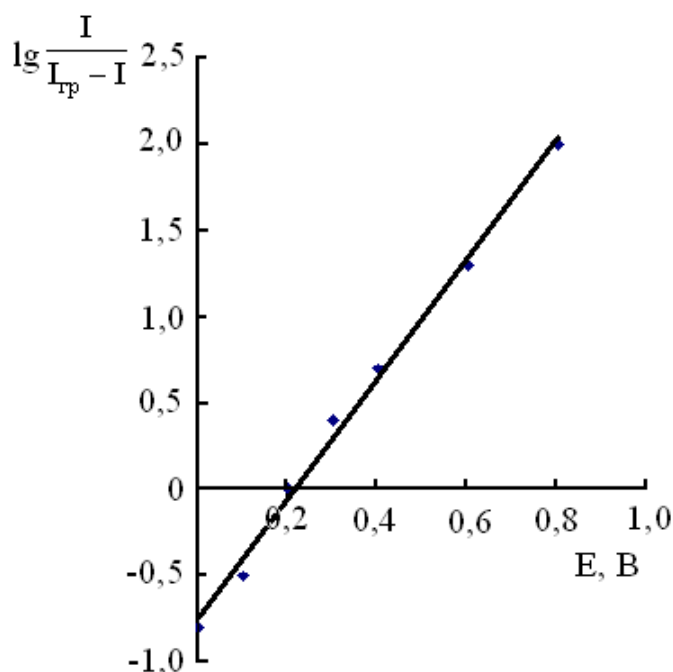


Рис. 3.2. Графічний метод визначення потенціалу напівхвилі з використанням рівняння Гейровського-Ільковича

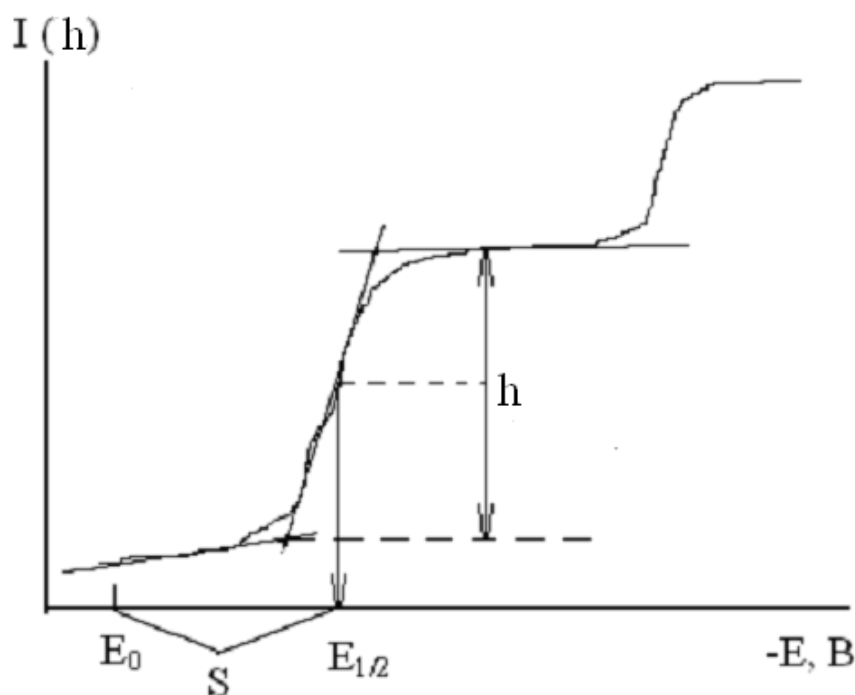


Рис. 3.3. Визначення потенціалу напівхвилі методом «дотичних»

$E_{1/2} = -E_0 + (V_p \cdot S \cdot 3600 / V_d)$, де V_p – швидкість розгорнення потенціалу, мВ/с; S – відстань між точками E_0 і $E_{1/2}$ на діаграмному папері, мм; V_d – швидкість ходи діаграмного паперу, мм/год.

Наявність оборотності електродного процесу, що визначає можливість одержання оборотної полярографічної хвилі, важлива обставина для аналітиків, оскільки в багатьох випадках, особливо в різних модифікаціях полярографічного методу, тільки для оборотного процесу можна одержати сигнал струму, що має аналітичне значення.

Таким чином, *важливою складовою підготовки до проведення полярографічного визначення нової сполуки або відомої речовини в нових умовах (інший розчинник, інший фоновий електроліт, присутність ПАР) є встановлення оборотності процесу.*

Умовою, що визначає можливість реалізації дифузійного контролю швидкості електродної реакції (наявності оборотності процесу), є досить велике значення константи швидкості цієї реакції. Константа електродних реакцій першого порядку k лінійно пов'язана із силою струму обміну $i_{об}$ електродної реакції рівнянням $i_{об} = n \cdot F \cdot k \cdot (c_{Ox})^{\alpha_a} \cdot (c_{Red})^{\alpha_k}$, де α_a та α_k анодний та катодний коефіцієнти.

Тому можна затверджувати, що електродна реакція протікає в режимі дифузійного контролю, коли сила граничного дифузійного струму набагато менша за силу струму обміну, тобто $I_{гр} \ll i_{об}$.

Крім контролю швидкості реакції дифузійним процесом, характерного для оборотних реакцій, існує контроль за переносом заряджених частинок (електронів або іонів) через границю розподілу **електрод – розчин**.

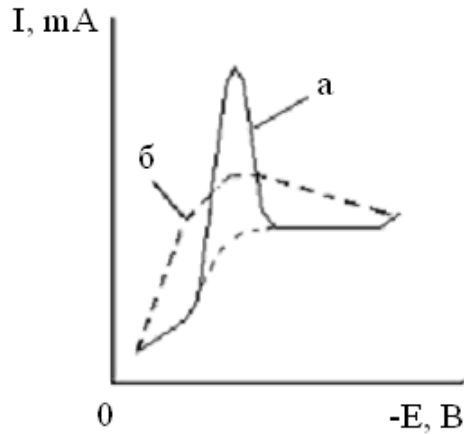
До необоротних процесів рівняння Нернста не можна застосувати, оскільки на значній частині поляризаційної кривої поляризація електрода при протіканні струму не пов'язана зі зміною концентрації електроактивної речовини в приелектродній області (остання просто відсутня). Розгляд теорії вповільненого розряду приводить до наступного виразу:

$$E = E_{1/2} - \frac{0,059}{\alpha \cdot n} \cdot \lg \frac{I}{I_{zp} - I} \quad (3.5)$$

Даний вираз відрізняється від наведеного вище рівняння для потенціалу напівхвилі множителем α , який звичайно дорівнює 0,5; полярографічна хвиля в цьому випадку “розвивається” повільніше, а її нахил становить $\frac{2 \cdot R \cdot T}{n}$.

3.5. Максимуми на полярографічних кривих

Дуже часто вольтамперна крива викривляється максимумами, що виникають у тій частині кривої, яка відповідає початку граничного струму хвилі (рис. 3.4). Максимуми бувають різної форми, від піків до закруглених підйомів. Форма максимумів звичайно не залежить від напрямку, у якому змінюється прикладена ЕРС, якщо після проходження через максимум піти у зворотну сторону, поступово зменшуючи ЕРС, то крива проходить назад точно через максимум. Якщо прикладений потенціал, що відповідає вершині максимуму, тримати довгий час, то величина струму в максимумі буде увесь час постійною. Виникнення максимумів на полярографічних кривих заважає правильно розшифрувати полярограму і правильно визначати як потенціал напівхвилі, так і величину дифузійного струму.



**Рис. 3.4. Полярографічні криві: а – максимум першого роду;
б – максимум другого роду**

Для пояснення причин виникнення максимумів, необхідно хоча б коротко розглянути залежність поверхневого натягу на границі розподілу ртуть-розчин від прикладеної напруги. Така залежність називається *електрокапілярною кривою* (рис. 3.5).

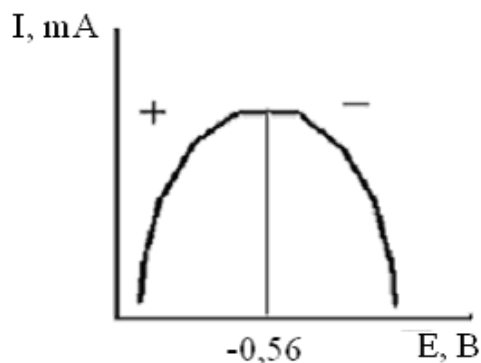


Рис. 3.5. Електрокапілярна крива

Електрокапілярна крива становить інтерес не тільки з погляду вивчення причин виникнення максимумів, але і з погляду вивчення залежності величини дифузійного струму від періоду крапання ртуті. Ми вже говорили про цю залежність раніше.

Основи теорії електрокапілярних явищ закладені в роботах Гуї та Ліппмана. Знайдено, що поверхневий натяг при катодній поляризації ртуті спочатку зростає, а потім, досягнувши потенціалу нульової точки, рівного -0,56 В зменшується. Поверхня ртуті до зазначеного потенціалу заряджена позитивно, а після нього заряджається негативно.

Максимуми бувають позитивні та негативні. Позитивні виникають на полярографічних хвилях при відновленні в області потенціалів позитивної зони електрокапілярної кривої. Прикладом може служити максимум на хвилі відновлення свинцю, потенціал напівхвилі якого на фоні нітрату калію дорівнює $-0,4$ В. Негативні максимуми виникають відповідно при відновленні в негативній області (наприклад, максимум, що виникає на хвилі відновлення іонів цинку на аміачному фоні при $E_{1/2}$ рівному $-1,4$ В).

Найбільш повно пояснює явище максимуму теорія академіка Фрумкіна. Відповідно до цієї теорії, причиною виникнення максимумів є рух поверхні ртутної краплі, що відбувається під впливом різниці поверхневих натягів (σ). Між вершиною краплі та її основою завжди існує деяка різниця потенціалів (поляризація) і різниця поверхневих натягів. Потенціал у вершини краплі завжди менший за потенціал в основі (через екранування зрізом капіляра) і під впливом цієї різниці ртуть рухається від вершини до основи, цей процес відображається позитивною ділянкою електрокапілярної кривої. Коли σ в основі краплі виявляється більшою, ніж у її вершини, рух поверхні ртуті відбувається у зворотному напрямку, що відображається негативною ділянкою електрокапілярної кривої. При потенціалі електрокапілярного нуля на поверхні ртутної краплі зникає градієнт поверхневого натягу та максимум не з'являється, як наприклад, у випадку відновлення іонів кадмію ($E_{1/2}$ відновлення кадмію(II) на фоні 1 М розчину нітрату калію дорівнює $-0,586$ В, тобто дуже близький до потенціалу електрокапілярного нуля). Рух поверхні ртуті викликає додаткове переміщення розчину та збільшення доставки деполіаризатора до катода, а, отже, і збільшення струму.

Рух поверхні ртутної краплі, що виникає під впливом її нерівномірної поляризації, спричиняє максимуми **першого роду**. Ці максимуми з'являються під час відсутності поверхнево-активних речовин (ПАР): агар-агар, клей, желатин, органічні кислоти, спирти, тіосполуки, деякі органічні барвники, наприклад, метилоранж. ПАР адсорбуються на поверхні ртуті та сильно знижують σ при

використанні розведених розчинів фонових електролітів. Максимуми першого роду мають форму піків і спостерігаються у вузькій області потенціалів.

Рух усередині самої ртутної краплі, що викликане процесом витікання ртуті з капіляра, також сприяє додатковому перемішуванню розчину та виникненню максимумів **другого роду**. Ці максимуми виникають у концентрованих розчинах при роботі з капілярами, що швидко капають, і мають більш згладжену форму та проявляються при всіх потенціалах.

Зменшити або пригнітити максимуми можна додаванням ПАР, а також шляхом підбору концентрацій деполяризатора та фонового електроліту. Збільшення концентрації останнього при концентрації деполяризатора на рівні 10^{-3} - 10^{-4} М приводить до зникнення тільки максимумів I роду. Максимуми I роду легко знімаються додаванням невеликої кількості ПАР, що адсорбуються на поверхні ртутної краплі, причому аніони органічних барвників і негативні колоїди адсорбуються в області позитивно зарядженої поверхні та легко пригнічують позитивні максимуми. Основні органічні барвники і позитивно заряджені колоїди адсорбуються на негативній поверхні й пригнічують негативні максимуми.

Застосування великих концентрацій ПАР, зокрема желатини, веде до зменшення дифузійних струмів, тому що при цьому змінюється поверхневий натяг, а отже, і період крапання ртуті. Крім того деякі метали утворюють із желатином комплексні сполуки і тому змінюється коефіцієнт дифузії, а іноді й $E_{1/2}$. Додавки ПАР в деяких випадках викликають утворення на поверхні ртуті адсорбованої плівки, що заважає розряду деяких катіонів. У цьому випадку додаток ПАР знімає не тільки максимум, але і знищує саму хвилю. Тому, під час роботи з желатином та іншими ПАР, рекомендується знайти їх мінімальну концентрацію, при якій усувається максимум та це не впливає на висоту хвилі. При виконанні серії однотипних дослідів варто застосовувати ту саму концентрацію ПАР.

Максимуми II роду також можуть бути подавлені доповненням ПАР. Однак, додавання ПАР не завжди приводить до позитивного результату, тому що при цьому можливо утворення *помилкових хвиль*.

Максимуми I та II роду використовують для визначення невеликих домішок ПАР. Наприклад, по пригніченню максимуму I роду на кисневій хвилі заснований метод визначення чистоти води. В якості фону готують 0,01 М розчин чистої солі KCl на чистій воді. Чистою сіллю називають сіль, звільнену прожарюванням від ПАР. Чисту воду готують перегонкою дистильованої води з розчиненням у перманганаті калію. При полярографуванні такого розчину виникає відтворений максимум на першій кисневій хвилі. При додаванні досліджуваної води максимум знижується. За одиницю чистоти води або ступінь забруднення приймається вода, що знижує максимум наполовину при змішанні із фоном 1:1.

Розроблено метод кількісного визначення органічних речовин на основі пригнічення максимумів II роду та показано, що метод пригнічення максимумів II роду набагато точніше методу пригнічення максимуму I роду. Метод дозволяє виявити ПАР при концентрації 10^{-9} М.

3.6. Кількісний полярографічний аналіз

1. Пряма полярографія. Метод прямої полярографії заснований на безпосереднім застосуванні рівняння Ільковича. Однак, застосування прямого розрахунку обмежено тільки теоретичними дослідженнями. Причиною цього обмеження є досить важке (іноді практично неможливе) визначення значення коефіцієнта дифузії (D).

2. Метод градуйованого графіку (ГГ) найбільш широко застосовується в полярографії. ГГ будують за даними полярографування ряду стандартних розчинів (емпіричним шляхом) у певному діапазоні концентрацій досліджуваної речовини. На осі ординат відкладають пропорційну силі дифузійного струму висоту хвилі, а по осі абсцис – концентрацію аналізованої речовини. Відповідно до рівняння Ільковича ГГ повинен являти собою пряму лінію, що проходить

через початок координат. Метод дає точні результати за умови строгої ідентичності умов полярографування стандартних розчинів і розчинів досліджуваної проби. До умов полярографування відноситься висота стовпа ртуті, температура розчинів, природа та концентрація фонового електроліту, сталість об'єму розчину, що полярографують. Метод ГГ є трудомістким, але найбільш точним.

3. Метод стандартних розчинів. Цей метод часто застосовується при аналізі добре вивчених систем, для яких застосовність рівняння Ільковича встановлена цілком надійно. Метод менш трудомісткий та більш швидкий. У цьому методі в строго однакових умовах (див. вище) знімають полярограми стандартного і аналізованого розчинів та із пропорції розраховують концентрацію досліджуваного розчину (c_x):

$$c_x = c_{ст} \cdot \frac{h_x}{h_{cm}}, \quad (3.6)$$

де c_x – концентрація стандартного розчину; h_x і $h_{ст}$ – висота хвилі аналізованого та стандартного розчину.

4. Метод стандартних добавок. Знімають полярограму аналізованого розчину та потім додають в електролізер (можна приготувати в мірній колбі новий розчин з такою ж концентрацією аналізованої речовини) точний об'єм стандартного розчину та в тих же умовах знову знімають полярограму. З урахуванням можливого розведення розраховують концентрацію досліджуваного розчину (c_x) за формулою:

$$c_x = \frac{c_{cm} \cdot V_{cm} \cdot h_x}{h \cdot (V_x + V_{cm}) - V_x \cdot h_x}, \quad (3.7),$$

де $h = h_{cm} + h_x$.

Коли об'єм стандартного розчину, що вводять, значно менший, ніж об'єм розчину в ячейці, розведенням можна зневажити та використати спрощену формулу:

$$c_x = \frac{c_{cm} \cdot V_{cm} \cdot h_x}{(h - h_x) \cdot V_x}. \quad (3.8)$$

Метод відрізняється швидкістю, достатньою правильністю і певними зручностями для практики. Найбільш правильні результати виходять, коли сумарна

висота хвилі h приблизно в 1,5 або 2 рази перевищує h_x . Ще краще, якщо при цьому c_{cm} обрана так, що необхідно додати декілька крапель стандартного розчину, щоб уникнути розведення та зберегти на тому ж рівні c_x і концентрацію фону.

5. Диференціальна (ДП) та зміннострумова (ЗСП) полярографія. Методи використовують для аналізу сумішей, що містять речовини із близькими потенціалами напівхвиль. У ДП дані обробляють і будують криву в координатах $dI/dE - E$ або диференціальну криву одержують за допомогою спеціальної електричної схеми для її запису. Подібні криві одержують у методі ЗСП із $\Delta E_{1/2} = 40$ мВ. Метод відрізняється більш високою чутливістю. У табл. 3.1 наведені порівняльні дані для різних варіантів вольтамперометрії.

Таблиця 3.1

Найважливіші характеристики різних варіантів вольтамперометрії

Метод	Нижня границя визначення концентрації, М	Розрізнявальна здатність, мВ	Розділяюча здатність
Полярографія:			
постійнострумова	$1 \cdot 10^{-5}$	100	10:1
перемінострумова	$5 \cdot 10^{-8}$	40	1000:1
імпульсна	$1 \cdot 10^{-8}$	40	10000:1
Вольтамперометрія (зі стаціонарним електродом)	$3 \cdot 10^{-7}$	40	400:1

3.7. Амперметричне титрування

Ідея методу була знайдена Я. Гейровським, який запропонував встановлювати момент закінчення титрування іонів Ba^{2+} сульфат-іонами тоді, коли дифузійний струм відновлення іонів барію досягне мінімального значення та більше не буде змінюватися. Титрування проводилося при потенціалі граничного значення дифузійного струму відновлення іонів Ba^{2+} . Таким чином, амперметричний метод аналізу (**амперометрія**) – це титрометричний метод, у якому використовується зміна величини граничного дифузійного струму в процесі титрування в результаті протікання хімічної реакції, при якій концентрація деполяризатора(ів) зменшується або збільшується. У процесі амперметричного титру-

вання після додавання чергової порції реагенту вимірюють силу струму при потенціалі, що відповідає значенню граничного струму. За отриманими даними будують залежність у координатах сила струму – об'єм реагенту (криву амперометричного титрування) і за графіком знаходять кінцеву точку титрування. В якості індикаторного електроду можна використати ртутний краплинний електрод, але частіше застосовують обернені платинові та графітові тверді електроди. У деяких випадках застосовується амперометричне титрування із двома індикаторними електродами.

Взаємозв'язок між вольтамперними кривими та кривою амперометричного титрування показана на рис. 3.6.

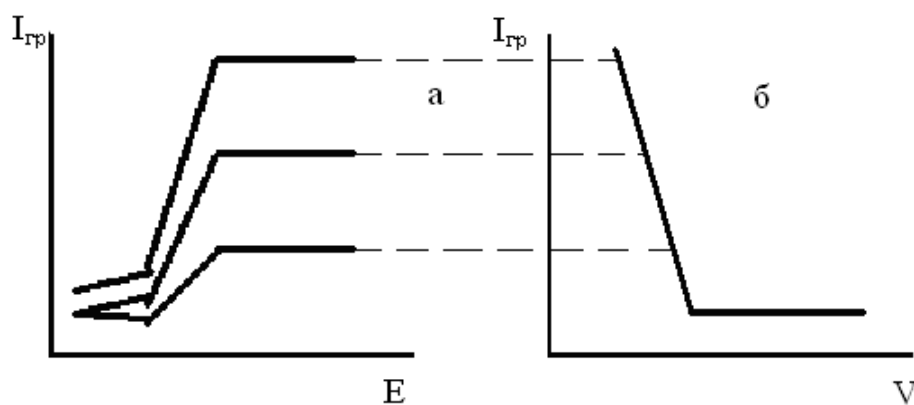


Рис. 3.6. Вольтамперні криві (а) і крива АМТ (б) деполаризатора

Форма кривої амперометричного титрування залежить від того, який з компонентів використовуваної хімічної реакції є електроактивним. На рис. 3.7 наведені типові криві амперометричного титрування, а в табл. 3.2 подано приклади титрувань.

Як видно з наведених кривих особливістю АМТ є можливість титрування речовин, які при заданому потенціалі не є електроактивними і досить, щоб електроактивним був або титрант, або продукт хімічної реакції.

У методі АМТ використовуються реакції осадження, комплексоутворення та окислення-відновлення. Необхідно, щоб ці реакції задовольняли тим вимогам, які пред'являються до реакцій у титриметрії, у першу чергу це їх протікання з достатньою швидкістю та досягнення повноти перетворення.

Багато аніонів Cl^- , Br^- , I^- , SO_4^{2-} , MoO_4^{2-} та інші титруються сіллю свинцю при потенціалі $-0,4\text{ В}$, коли на ртутному електроді, що капає, проходить відновлення іону Pb^{2+} . Окислювання фероціаніду $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ на оберненому платиновому електроді при $-0,7 \div 1,0\text{ В}$ використовується для амперометричного титрування Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} та інших катіонів. У методиках часто застосовуються реакції осадження органічними реагентами: 8-оксихіноліном, купфероном, диметилгліоксимом та іншими, а титрування можна проводити як за струмом відновлення катіона, так і за струмом відновлення органічної речовини. Широко використовуються реакції утворення етилендіамінтетраацетатних комплексів різних металів. При зміні рН розчинів створюються умови для титрування суміші катіонів без їхнього попереднього розподілу. Так при рН 1-2 титрують вісмут, а при рН 4,7-5 – цинк. Розроблені також методики, засновані на анодному окислюванні ЕДТА на платиновому електроді.

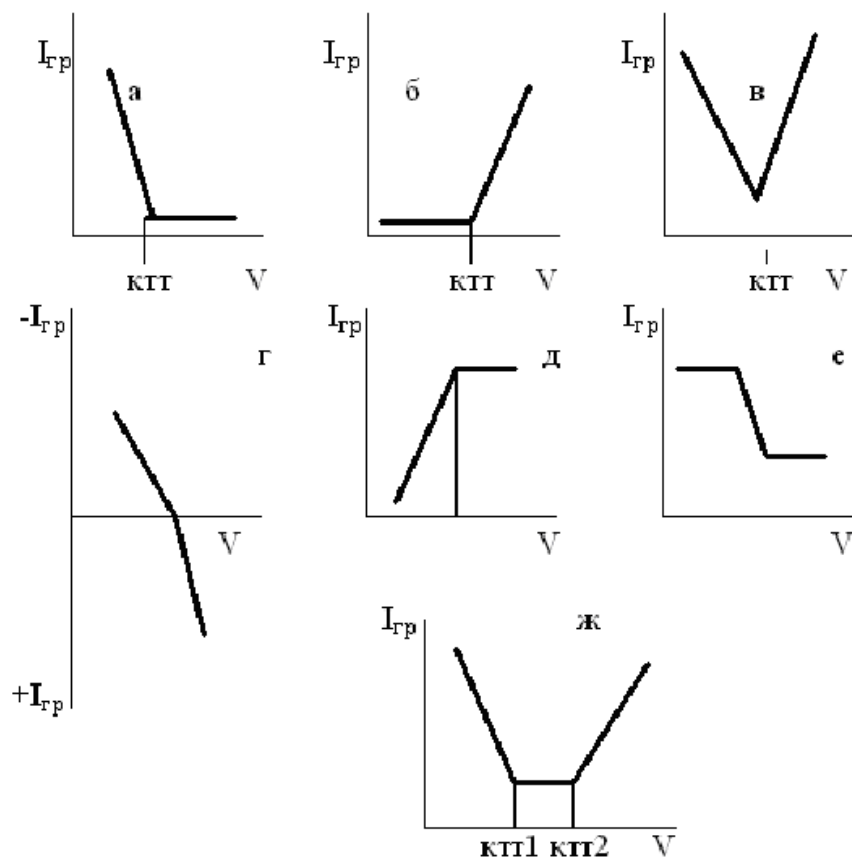


Рис. 3.7. Криві амперометричного титрування

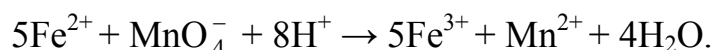
Таблиця 3.2

Тип кривої титрування залежно від умов амперометричного титрування

Тип кривої	Хімічна реакція	Електрохімічна реакція	Учасник хімічної реакції – деполіаризатор
а	$Pb^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4 \downarrow$	$Pb^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Pb \downarrow$	Визначувана речовина Pb^{2+}
б	$Ba^{2+} + CrO_4^{2-} \rightarrow BaCrO_4 \downarrow$	$CrO_4^{2-} + 8H^+ + 3\bar{e} \rightarrow Cr^{3+} + 4H_2O$	Титрант CrO_4^{2-}
в	$Pb^{2+} + CrO_4^{2-} \rightarrow PbCrO_4 \downarrow$	$Pb^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Pb \downarrow$ $CrO_4^{2-} + 8H^+ + 3\bar{e} \rightarrow Cr^{3+} + 4H_2O$	Визначувана речовина Pb^{2+} , титрант CrO_4^{2-}
г	$Fe^{2+} + VO^{3+} \rightarrow Fe^{3+} + VO^{2+}$	$Fe^{2+} - \bar{e} \rightarrow Fe^{3+}$ $VO^{3+} + \bar{e} \rightarrow VO^{2+}$	Визначувана речовина Fe^{2+} окислюється, титрант VO^{3+} відновлюється
д	$AsO_4^{3-} + 2I^- + 2H^+ \rightarrow AsO_3^{3-} + I_2 + H_2O$	$I_2 + 2\bar{e} \rightarrow 2I^-$	Продукт I_2
е	$Al^{3+} + 6F^- \rightleftharpoons AlF_6^{3-}$ ($\lg\beta=19,84$) $Fe^{3+} + 3F^- \rightleftharpoons FeF_3$ ($\lg\beta=2,91$)	$Fe^{3+} + \bar{e} \rightarrow Fe^{2+}$	Індикаторний іон Fe^{3+}
ж	$Pb^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4 \downarrow$ $Ba^{2+} + CrO_4^{2-} \rightarrow BaCrO_4 \downarrow$	$Pb^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Pb \downarrow$ $CrO_4^{2-} + 8H^+ + 3\bar{e} \rightarrow Cr^{3+} + 4H_2O$	Визначувана речовина Pb^{2+} електроактивна, Визначувана речовина Ba^{2+} неелектроактивна, титрант CrO_4^{2-} електроактивна

При амперометричному титруванні з використанням окислювально-відновних реакцій у якості титрантів використовують дихромат калію, сульфат цезію(II), бромат калію, йод для визначення відновників, а також сульфат заліза(II), тіосульфат натрію та інші для визначення окисників. Практичне застосування знайшли також деякі органічні реагенти, наприклад, хлорамін Б в якості окисника, аскорбінова кислота в якості відновника. Можна аналізувати суміші декількох окисників або відновників у тому випадку, коли їх ОВ потенціали істотно відрізняються. При цьому можливо титрування, як зі зміною, так і без їхньої зміни потенціалу робочого електрода.

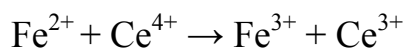
Велике поширення в цей час одержала група методів титрування із двома індикаторними електродами – **біамперометричне титрування** (БіАМТ). При цьому використовується два однакових (наприклад, платинових) електрода між якими встановлюють невелику (10 ÷ 50 мВ) різницю потенціалів. Струм у електричному колі виникає завдяки електрохімічним процесам на катоді та аноді. Сила струму і форма кривої БіАМТ залежать від обернених процесів, що протікають на електродах. Для повністю оберненої пари (окислена форма яка відновлюється на катоді, а відновлена окисляється на аноді) максимальний струм буде спостерігатися при співвідношенні концентрацій цих форм рівному одиниці. При однаковому розмірі та матеріалі електродів крива титрування симетрична, до початку титрування, а у точці стехіометричності струм дорівнює нулю. Якщо ОВ-пара титранта необернена, після т.с. струм залишається рівним нулю, якщо пара титранту обернена, то струм зростає. Прикладом реакції, у якій обернена система титрується не оборотною, є перманганатометричне визначення солі Мору:



Крива БіАМТ показана на рис. 3.8а. При постійній напрузі приблизно 50 мВ, до початку титрування струм у електричному колі не виникає, оскільки для електрохімічного окислювання іонів Fe^{2+} на аноді необхідна напруга 1 В. Як тільки одна порція титранту додана, у розчині виникає ОВ-пара $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, яка обернена на аноді (Fe^{2+}) і катоді (Fe^{3+}). Тому виникаючий струм спочатку буде зростати

за рахунок росту концентрації Fe^{3+} , досягаючи максимуму при рівності концентрацій Fe^{3+} та Fe^{2+} , а потім починає падати за рахунок зменшення концентрації Fe^{2+} і досягає нуля. Після точки стехіометричності, оскільки ОВ-пара титранту необернена, струм не буде мінятися.

Якщо обидві ОВ-пари обернені, як, наприклад, у реакції титрування солі заліза(II) сіллю церію(IV):



крива БіАМТ буде мати вигляд (рис. 3.8 б). Якщо титрується електрохімічно необернена система, а титрант утворює обернену ОВ-пару, то до т.с. струму не буде, а після т.с. він різко зростає (рис. 3.8 в). Такий вид має крива БіАМТ перманганату калію розчином солі Мору та титрування тіосульфату натрію розчином йоду.

Метод БіАМТ досить точний і чутливий: він придатний для аналізу розчинів з концентрацією аналізованої речовини 10^{-5} моль/л і менше. В апаратурному відношенні він простіший, ніж метод з одним індикаторним електродом. При титруванні по цьому методі часто відпадає необхідність у побудові кривої титрування, тому що т.с. може бути визначена по різкому припиненню струму (іноді метод називають *методом мертвої кінцевої точки*) або по різкій появі струму.

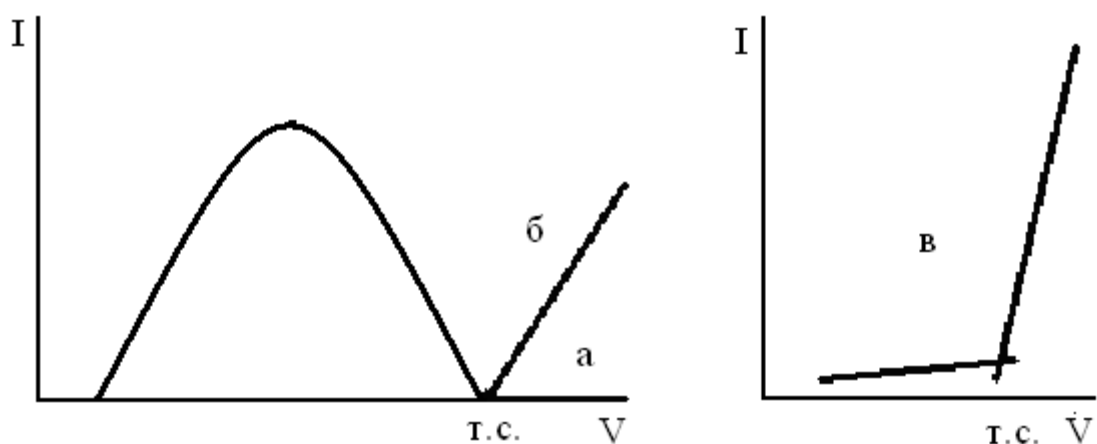


Рис. 3.8. Криві біамперометричного титрування

Метод амперометричного титрування застосовується для визначення катіонів і аніонів у різних технічних і природних об'єктах, мінеральній сировині та продуктах її переробки, природних водах, промислових розчинах, продуктах металургії й т.д., а також при аналізі багатьох органічних речовин. Значно розширилися можливості методу АМТ у зв'язку з використанням органічних реагентів за рахунок їхніх аналітичних переваг таких, як селективність і чутливість. Багато з них електроактивні, що ще більше підвищує їхню цінність, тому що дозволяє титрувати за струмом титранту. В АМТ можна титрувати мутні та забарвлені розчини, а також метод характеризується експресністю.

4. КОНДУКТОМЕТРІЯ

Кондуктометричний метод аналізу заснований на вивченні залежності між електропровідністю розчину та концентрацією іонів у цьому розчині. Електрична провідність – електропровідність розчину електроліту – є результатом дисоціації розчиненої речовини та міграції іонів під дією зовнішнього джерела напруги. У полі електричного струму іони, що рухаються в розчині, зазнають гальмуючу дію з боку молекул розчинника і навколишніх протилежно заряджених іонів. Це так звані релаксаційний і електрофоретичний ефекти. Результатом такої гальмуючої дії є опір розчину проходженню електричного струму. Електропровідність розчину визначається, в основному, числом, швидкістю (рухливістю) мігруючих іонів, кількістю перенесених ними зарядів і залежить від температури та природи розчинника.

Розрізняють питому (κ) і еквівалентну (λ) електропровідність розчину. Питома електропровідність ($\text{См}\cdot\text{см}^{-1}$ або $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$) це електропровідність 1 см^3 розчину, що перебуває між електродами площею 1 см^2 кожний, відстань між якими дорівнює 1 см .

$$\kappa = \alpha \cdot c \cdot F \cdot (z_+ \cdot u_+ + z_- \cdot u_-), \quad (4.1)$$

де α - ступінь дисоціації електроліту; c - концентрація електроліту, моль/см³; F – число Фарадея; u_+ , u_- , z_+ , z_- - швидкість руху (см/с) і заряд катіонів і аніонів, відповідно, при напруженості електричного поля 1 В/см .

Еквівалентна електропровідність ($\text{См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$) – це електропровідність розчину, що містить 1 моль електроліту, виміряна при відстані між електродами 1 см . Питома та еквівалентна електропровідність зв'язані між собою рівнянням:

$$\lambda = (1000/c) \cdot \kappa. \quad (4.2)$$

У кондуктометричному методі аналізу вимірюваним аналітичним сигналом є електропровідність розчину. Залежність цього параметра від концентрації представлена на рис. 4.1. У міру збільшення концентрації розчиненого електроліту збільшується кількість іонів-переносників заряду, тобто росте питома електропровідність. Однак після досягнення певного максимального значення пи-

тома електропровідність починає зменшуватися, оскільки для сильних електролітів підсилюються релаксаційний і електрофоретичний ефекти, а для слабких електролітів зменшується ступінь їхньої дисоціації. Електропровідність нескінченно розведеного розчину λ_{∞} визначається рухливістю іонів під час відсутності гальмуючих ефектів:

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{\infty+} + \lambda_{\infty-} \quad (4.3)$$

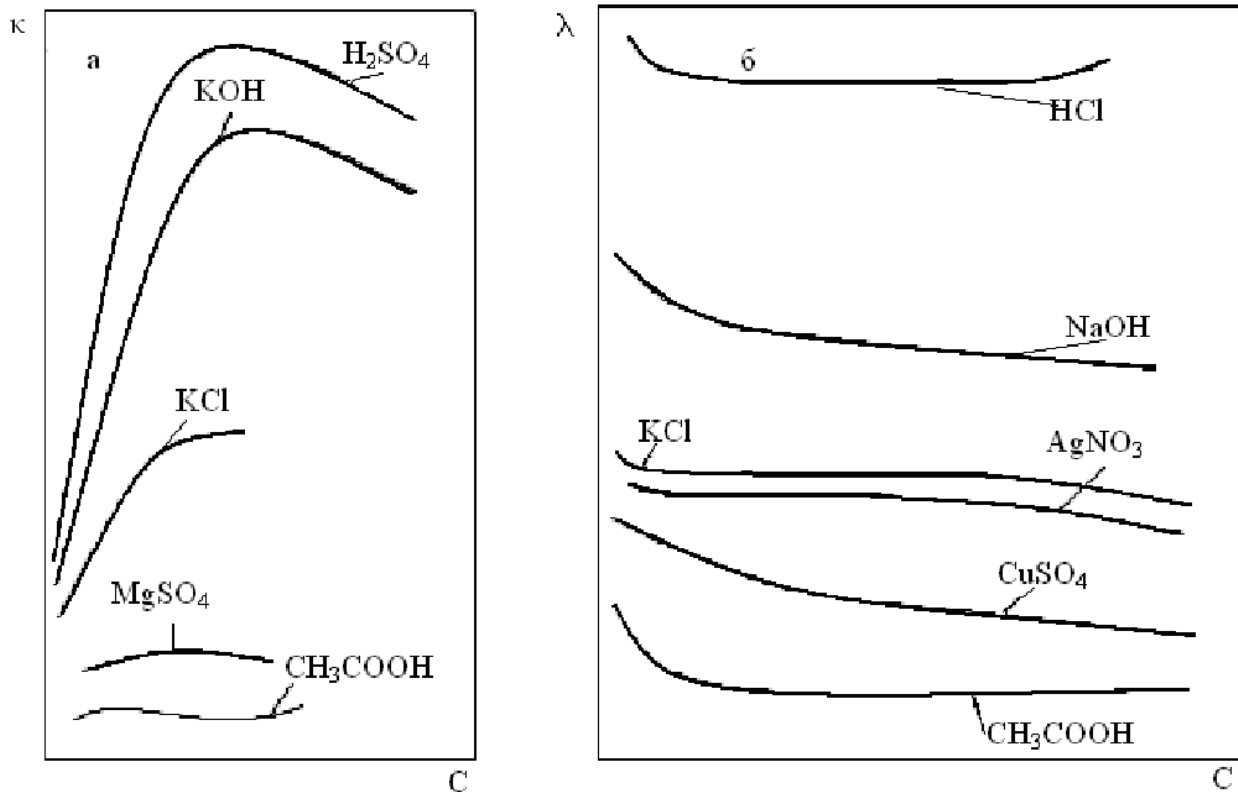


Рис. 4.1. Залежність питомої (а) і еквівалентної (б) електропровідності розчинів деяких електролітів від концентрації

З ростом концентрації еквівалентна електропровідність розчину зменшується і для сильного 1:1 валентного електроліту вона може бути розрахована за рівнянням:

$$\lambda = \lambda_{\infty} - (A - B \cdot \lambda_{\infty}) \sqrt{c}, \quad (4.4)$$

де A та B - величини, що залежать від температури, в'язкості розчину і діелектричної проникності розчинника.

Метод може бути реалізований у варіанті прямої кондуктометрії, кондуктометричного титрування, хронокондуктометричного та високочастотного титрування.

Пряму кондуктометрію використовують для визначення концентрації розчинів порівняно рідко, оскільки аналітичний сигнал, що реєструється, не є виборчим: електропровідність розчину – величина адитивна, обумовлена наявністю всіх іонів у розчині. Прямі кондуктометричні вимірювання успішно використовують, наприклад, для оцінки чистоти розчинника, визначення загального сольового вмісту морських, річкових і мінеральних вод, а також для визначення таких важливих для аналітичної хімії величин, як константи дисоціації електролітів, склад та константи стійкості комплексних сполук, розчинності малорозчинних електролітів.

Електропровідність розчинів можна вимірювати з високою точністю тільки в розведених розчинах. У цьому випадку виконуються вимоги теорії міжіонної взаємодії Дебая–Хюкеля–Онзагера й залежність лінійна $\lambda - \sqrt{c}$ для 1:1-валентного електроліту (у той час як залежність $\lambda - c$ - не лінійна - див. рис. 4.1). Відхилення від лінійної залежності $\lambda - \sqrt{c}$ свідчить про утворення асоціатів, іонних пар. На практиці лінійна залежність реалізується тільки для розчинів електролітів у відсутності домішок іонного характеру. В силу цих причин, як вказувалося раніше, варто віддавати перевагу методу кондуктометричного титрування, а не прямої кондуктометрії.

Більше поширення в аналітичній практиці одержав **метод кондуктометричного титрування**, заснований на використанні хімічної реакції, у результаті якої відбувається помітна зміна електропровідності розчину. При кондуктометричному титруванні можуть бути використані хімічні реакції всіх типів. Тому що електропровідність є функцією концентрації, то електропровідність повинна змінюватися по ходу титрування.

На рис. 4.2 представлені криві кондуктометричного титрування кислот різної сили і їхньої суміші розчином сильної основи. За зламом на кривій можна визначити точку стехіометричності.

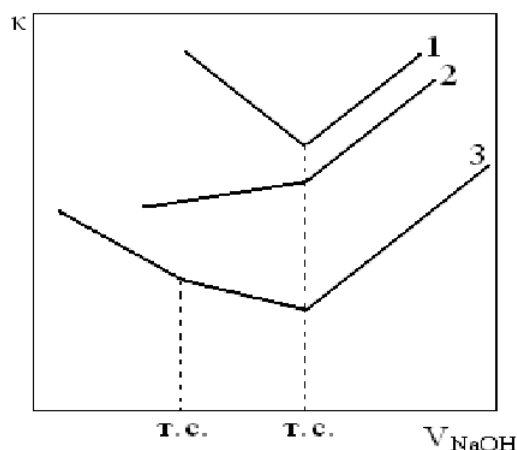


Рис. 4.2. Криві кондуктометричного титрування кислот розчином NaOH
 1 – сильна кислота; 2 – слабка кислота; 3 – суміш сильної та слабкої кислот

При проведенні кондуктометричного титрування для одержання різкого зламу на криві титрування необхідно враховувати ефект розведення. Ефект розведення можна звести до мінімуму, титруючи великий об'єм розведеного розчину в ячейці концентрованим розчином з мікробюретки.

Для одержання надійних результатів при кондуктометричному титруванні варто мати на увазі, що питома електропровідність, яка змінюється в процесі хімічної реакції, є аналітичним сигналом, що залежить від багатьох факторів, які треба враховувати: констант утворення (дисоціації) всіх учасників хімічної реакції, константи автопрополізу розчинника, рухливості іонів, іонної сили розчину та ін. Використання неводних органічних розчинників значно розширює можливості кондуктометричного методу аналізу.

Правильним підбором титранту і розчинника створюють сприятливі умови для титрування, при яких виходить крива титрування з різким зломом і погрішність визначення кінцевої точки титрування невелика. Присутність сторонніх електролітів зі значною електропровідністю заважає визначенню, тому що “фоновий” сигнал стає настільки значимим, що не вдається зареєструвати зміну електропровідності в ході титрування.

Кондуктометричне титрування має ряд переваг: можливо диференційне титрування сумішей ряду кислот або основ, титрування мутних, забарвлених

розчинів, а також можливе титрування при утворенні солей, що гідролізуються. Нижня межа обумовлених концентрацій 10^{-4} моль/л, погрішність визначень 2%.

Хронокондуктометричне титрування встановлює залежність електропровідності від часу титрування. Цей метод відрізняється від кондуктометричного титрування тим, що замість визначення об'єму титранту, що вступив у реакцію з аналізованою речовиною, вимірюють час титрування в секундах. При цьому попередньо за стандартними зразками визначають “титр секунди”, тобто об'єм титранту, долитого при постійній швидкості витікання до титрованого розчину.

У методі **високочастотного титрування** спостерігають за зміною електропровідності, діелектричної або магнітної проникності розчину, які можуть змінюватися під дією змінного струму високої частоти. Складність залежності цих величин від складу розчину затрудняє проведення прямого ВЧ-аналізу і, тому, його частіше застосовують у вигляді ВЧ-титрування.

Особливістю методу ВЧА є те, що електроди, які мають певну форму, не контактують із аналізованим розчином. Електропровідність розчину (або його опір) вимірюють у відповідній електролітичній ячійці, що представляє собою скляну посудину із вмонтованими електродами. Конструкція ячійки для кондуктометричних вимірювань повинна відповідати інтервалу вимірюваних опорів і константа ячійки при цих вимірах повинна залишатися постійною. Константа ячійки (A , см^{-1}) визначається площею електродів (S , см^2) відстанню між ними (L , см) і залежить від форми посудини й об'єму розчину: $A = L/S$.

Пряме вимірювання константи ячійки неможливо, її визначають, використовуючи стандартні розчини КСІ, для яких відомі значення питомої електропровідності при різних температурах. Вимірявши, опір R ячійки, заповненої розчином КСІ визначеної концентрації, і скориставшись табличним значенням κ , зі співвідношення $A = \kappa \cdot R$ обчислюють константу ячійки A .

Як правило, електроди, виготовлені з листової платини, жорстко закріплені, так що відстань між ними не змінюється. Відстань між електродами та їхньою площею поверхні вибирають залежно від опору розчину: чим вища вимі-

рюваний опір, тим більша повинна бути площа електродів і менше відстань між ними. Вимірювання проводять за допомогою контактних ячеек (рис.4.3). При цьому використовують електроди з Pt, Ti, нержавіючої сталі й ін. Для вимірювання характеристик розчинів з високою концентрацією електроліту (10^{-2} - 10^{-3} М) застосовують платиновані електроди з розвинутою поверхнею.

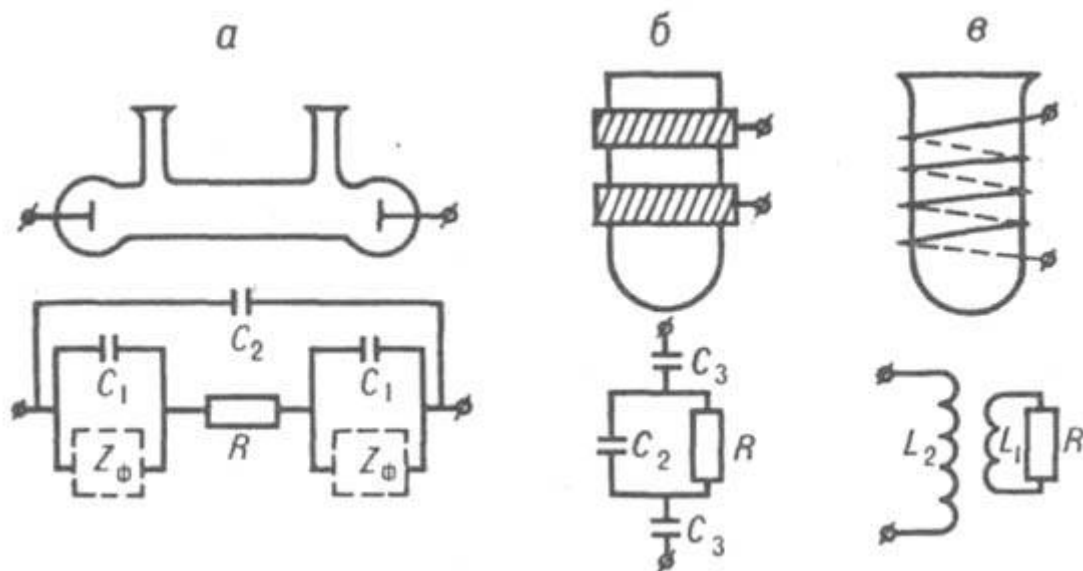


Рис. 4.3. Кондуктометричні ячейки та їх еквівалентні електричні схеми:

а – контактна ячейка; б – ємнісна ячейка; в – індуктивна ячейка; R – опір електроліту; C_1 – ємність подвійного електричного шару на міжфазній границі електрод – електроліт; C_2 – ємність розчину; C_3 – ємність конденсатора, утвореного розчином, стінкою ячейки та зовнішнім електродом; Z_{ϕ} – Фарадеївський імпеданс, пов’язаний з протікаючою на границі електрод – електроліт електрохімічною реакцією; L_1 і L_2 – індуктивності електроліту та котушки, відповідно

Кондуктометричні вимірювання можна проводити при постійному або змінному струмі з використанням мостових або компенсаційних вимірювальних схем. Вимірювання при постійному струмі на практиці проводять рідко, оскільки точно зафіксувати електропровідність у цих умовах не можна через поляризацію електродів. Частіше вимірюють електропровідність (опір) розчинів за допомогою установок і приладів, принципова схема яких включає місток Уїтстона (рис. 4.4) із джерело змінного струму частотою 500-5000 Гц.

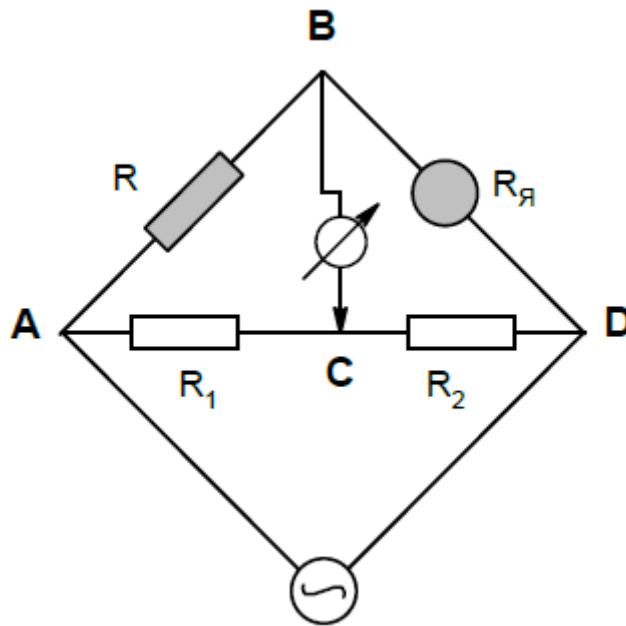


Рис. 4.4. Місток для вимірювання електропровідності

Детектором струму (нуль-індикатором) служить мікроамперметр із випрямлячем або електронно-променевої осцилограф. У плечі мосту вмонтовані наступні опори: $R_{\text{я}}$ – опір ячейки, R – магазин опорів, R_1 і R_2 – змінні опори – плечі дровового реохорда. Опір R_2 повинний бути близьким до опору розчину. За допомогою повззного контакту G підбирають таке співвідношення R_1 і R_2 , щоб у діагоналі моста струм був відсутній. Тоді опір ячейки легко розрахувати: $R_{\text{я}} = R \cdot \frac{R_2}{R_1}$. Однак, оскільки в схему мосту входить джерело змінного струму, балансування моста ускладнене впливом індуктивностей і ємностей всього електричного кола. Ємність електричної ячейки та електричного кола приводить до того, що поряд з активною складовою опору вимірюється реактивна складова. Вибираючи оптимальні значення частоти й густини струму, концентрації електроліту та ячейку спеціальної конструкції, можна уникнути помилки у визначенні електропровідності.

На сьогоднішній день виробляється велика кількість кондуктометричних датчиків, що відрізняються конструкцією, матеріалом електрода (нержавіюча сталь, платина, хастеллой, графіт) і константою. Сучасна конструкція двохелектродного датчика представлена на рис. 4.5. Основною областю застосування є

вимір чистих і надчистих вод. Такий аналіз буде точним при чітко певній константі осередку та високому опорі розчину.

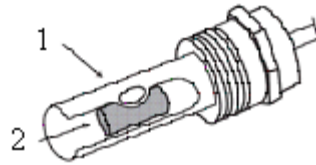


Рис. 4.5. Конструкція сучасного двохелектродного датчика

1 – зовнішній циліндричний електрод; 2 – внутрішній електрод

Кондуктометрію застосовуються для аналізу твердих речовин, водних і неводних розчинів, колоїдних систем та різних розплавів. Використання кондуктометрії в аналізі обмежено низькою селективністю кондуктометричного детектування. Близькі значення еквівалентних електропровідностей іонів не дозволяють говорити про те, що окремий іон у суміші зумовлює електропровідність усього розчину. Таким чином, вимірювання електропровідності розчину можуть приносити реальну аналітичну користь лише у тому випадку, коли співвідношення іонів у суміші незмінне від проби до проби. Прикладами можуть служити аналіз промивних вод у ваннах відмивання гальванічного виробництва, контроль приготування технологічних розчинів у промислових умовах і т.д.

5. ПИТАННЯ ДО САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ

1. Потенціометрія

- 1.1. Теоретичні основи потенціометричного методу: подвійний електричний шар, потенціал електрода в розчині, нормальний і реальний потенціал.
- 1.2. Іонометрія та потенціометричне титрування. Типи реакцій, що використовуються у методі потенціометричного титрування.
- 1.3. Інтегральні й диференціальні криві потенціометричного титрування. Графічний спосіб визначення к.т.
- 1.4. Індикаторні та стандартні електроди.
- 1.5. Пристрій і принцип роботи іономерів ЭВ-74, И-130 і рН-150.
- 1.6. На чому базуються потенціометричні методи аналізу?
- 1.7. Напишіть рівняння Нернста та поясніть сутність величин, які до нього входять.
- 1.8. У чому полягає сутність прямої потенціометрії та потенціометричного титрування?
- 1.9. Які функції виконують індикаторні електроди? Які типи індикаторних електродів вам відомі?
- 1.10. Наведіть приклади електродів I і II роду.
- 1.11. Які типи мембранних електродів Ви знаєте?
- 1.12. Зобразіть схему установки для потенціометричних вимірювань.
- 1.13. Назвіть причини виникнення дифузійного потенціалу.
- 1.14. Що таке сольовий місток і для чого його використовують?
- 1.15. У чому полягає сутність потенціометричного визначення рН розчинів?
- 1.16. Які індикаторні електроди використовують для визначення рН?
- 1.17. Яка будова скляного електрода? Вкажіть його переваги та недоліки.
- 1.18. Зазначте переваги та недоліки методу прямої потенціометрії.
- 1.19. У яких координатах будують криві потенціометричного титрування?
- 1.20. У чому полягають переваги реєстрації кінцевої точки титрування за допомогою потенціометрії?

- 1.21. Яким чином можна визначити кінцеву точку титрування в потенціометричному титруванні?
- 1.22. У чому полягає сутність некомпенсаційного методу потенціометричного титрування?
- 1.23. Назвіть відповідні пари електродів та наведіть приклади потенціометричного титрування з використанням: а) реакції кислотно-основної взаємодії; б) реакції осадження; в) реакції комплексоутворення; г) реакції окислення - відновлення.
- 1.24. У чому полягають особливості потенціометричного титрування у неводному середовищі? Які вимоги ставляться до неводного розчинника?
- 1.25. Назвіть переваги та недоліки методу потенціометричного титрування.

2. Кулонометрія

- 2.1. Сутність кулонометричного методу аналізу. Закони Фарадея. Особливості та області застосування кулонометрії.
- 2.2. Класифікація кулонометричних методів: пряма кулонометрія та кулонометричне титрування.
- 2.3. Кулонометрія при постійній силі струму (амперостатична) і при постійному потенціалі (потенціостатична).
- 2.4. Визначення кількості електрики. Типи кулонометрів і принцип їхньої роботи.
- 2.5. Способи фіксування кінцевої точки кулонометричного титрування.
- 2.6. Переваги і недоліки кулонометрії.
- 2.7. Які закони використовують у методі кулонометрії?
- 2.8. Навести принципову схему ячейки для кулонометричного титрування
- 2.9. За яким законом змінюється сила струму у прямих кулонометричних визначеннях? Навести приклади таких визначень.
- 2.10. Назвати найбільш розповсюджені способи фіксування к.т.т. під час кулонометричного титрування.
- 2.11. Навести приклади кулонометричного титрування:

- а) електрогенерованими окисниками;
- б) електрогенерованими відновниками;
- в) з використанням реакцій осадження;
- г) з використанням реакцій комплексоутворення;
- г) з використанням реакцій кислотно-основної взаємодії.

2.12. У чому полягає сутність аналізу води методом кулонометричного титрування?

2.13. Вказати переваги й недоліки кулонометричних методів аналізу.

3. Полярографія та амперометричне титрування

3.1. Сутність полярографічного методу аналізу. Загальна характеристика полярографічної хвилі.

3.2. Полярографічний фон і його роль у полярографії.

3.3. Максимуми на полярограмах, причини їхнього виникнення та способи усунення.

3.4. У чому позитивна роль полярографічних максимумів.

3.5. Рівняння Ільковича і його використання в аналізі. Потенціал напівхвилі ($E_{1/2}$). Графічний і розрахунковий способи його визначення.

3.6. Типи реакцій, які використовуються в амперометрії.

3.7. Типи кривих амперометричного титрування.

3.8. Переваги й недоліки методів вольтамперометрії.

3.9. Що означає поняття “електрохімічний еквівалент речовини”?

3.10. Як впливає на потенціал електрода концентрація розчину?

3.11. Які вимоги висуваються до електродів у полярографії?

3.12. У чому полягають переваги та недоліки використання ртутнокраплинного електрода?

3.13. У чому полягають переваги та недоліки твердих електродів?

3.14. Що називають вольтамперною кривою?

3.15. Який параметр вольтамперної кривої характеризує природу деполяризатора, його концентрацію?

- 3.16. Напишіть рівняння полярографічної хвилі
- 3.17. На чому ґрунтується якісний полярографічний аналіз?
- 3.18. На чому ґрунтується кількісний полярографічний аналіз?
- 3.19. Що називають полярографічним фоном і для чого його використовують?
- 3.20. Що спричиняє аномалії на полярограмах та як їх можна усунути?
- 3.21. Поясніть природу граничного дифузійного струму.
- 3.22. Як можна підвищити чутливість визначення в полярографії?
- 3.23. Наведіть принципову схему полярографічної установки.
- 3.24. У чому полягають особливості полярографічного аналізу в середовищі органічних розчинників?
- 3.25. У чому полягає сутність амперометричного титрування?
- 3.26. Що називають граничним дифузійним струмом?
- 3.27. Назвіть фактори, які визначають величину дифузійного струму.
- 3.28. Яка апаратура використовується в установках для амперометричного титрування?
- 3.29. Наведіть схему установки для амперометричного титрування.
- 3.30. Які електроди використовують у методі амперометричного титрування?
- 3.31. У чому полягає амперометричне титрування з використанням ртутного краплинного електрода. У якому інтервалі потенціалів працює цей електрод?
- 3.32. Поясніть конструкцію ртутного краплинного електрода.
- 3.33. Які тверді електроди використовують в амперометричному титруванні і в чому полягають їх переваги
- 3.34. Поясніть конструкцію твердих електродів, які використовують у вольтамперометрії.
- 3.36. Який вигляд мають криві амперометричного титрування?
- 3.37. Як визначають кінцеву точку амперометричного титрування?
- 3.38. Як обирають потенціал індикаторного електрода для амперометричного титрування?

4. Кондуктометрія

- 4.1. Сутність кондуктометричного методу аналізу. Питома й еквівалентна електропровідність.
- 4.2. Пряма кондуктометрія: переваги й недоліки.
- 4.3. Кондуктометричне титрування.
- 4.4. Хронокондуктометричне титрування.
- 4.5. Високочастотне титрування.
- 4.6. Ячейка для вимірювання електропровідності в різних системах.
- 4.7. Прилади для вимірювання електропровідності.
- 4.8. Області застосування, переваги та недоліки кондуктометричного методу аналізу.
- 4.9. Яка залежність існує між електропровідністю та опором середовища?
- 4.10. Що таке питомий опір розчину?
- 4.11. Що таке питома електропровідність розчину?
- 4.12. Яка залежність існує між електропровідністю та питомою електропровідністю?
- 4.13. Яка залежність існує між питомим опором та питомою електропровідністю розчину?
- 4.15. Що таке еквівалентна або молярна електропровідність та як вони зв'язані з питомою електропровідністю?
- 4.16. Як розрахувати еквівалентну електропровідність для випадку нескінченного розбавлення?
- 4.17. Як розрахувати ступінь дисоціації слабкого електроліту за відомою еквівалентною електропровідністю розчину відомої концентрації?
- 4.18. Визначити еквівалентну електропровідність для випадку нескінченного розбавлення таких електролітів: 1) H_2O ; 2) $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$; 3) $(\text{NH}_4)_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; 4) PbCrO_4 ; 5) FeBr_3 ; 6) $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$; 7) AgI ; 8) CaCl_2 ; 9) $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$; 10) $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$; 11) MgCO_3 ; 12) KIO_3 , якщо температура розчинів $25\text{ }^\circ\text{C}$.
- 4.19. У чому полягає сутність кондуктометричного титрування?

- 4.20. У чому полягають переваги та недоліки кондуктометричного методу аналізу?
- 4.21. Чи можна використовувати кондуктометрію в автоматичному контролі хімічних виробництв?
- 4.22. У чому полягає сутність високочастотного титрування?
- 4.23. Які види ячеек для високочастотного титрування вам відомі? Чим вони відрізняються одна від одної?

6. ПИТАННЯ ДЛЯ САМОПІДГОТОВКИ ДО МОДУЛЬНОГО КОНТРОЛЮ

1. В яких координатах будуються криві титрування в амперометричному методі аналізу?
2. Як визначають точку стехіометричності в фізико-хімічних методах титрування?
3. Якою характеристикою для досліджуваної речовини є в полярографії потенціал напівхвилі?
4. Точність методу це...
5. В яких координатах будується крива кондуктометричного титрування?
6. Фізико-хімічні методи аналізу ґрунтуються на залежності фізико-хімічних властивостей речовин від...
7. Фізико-хімічні методи аналізу в порівнянні з хімічними методами аналізу дозволяють...
8. Які методи аналізу можуть бути виконано дистанційно (на відстані від об'єкту, якій аналізують)?
9. Чутність методу це...
10. В яких координатах будуються криві титрування в фізико-хімічних методах аналізу?
11. Що є якісною характеристикою іону в вольтамперометрії?
12. Яка величина характеризує можливість визначення двох катіонів в полярографії?
13. Для чого в полярографії застосовується величина потенціалу напівхвилі?
14. Який закон лежить в основі електрогравіметрії та кулонометрії?
15. Електрогравіметричний метод аналізу підпорядковується закону...
16. Електрохімічний еквівалент це...
17. Чому дорівнює електрохімічний еквівалент речовини під час електролізу розчину сульфату міді(II)?
18. Під час електролізу розчину мідного купоросу на електродах (катоді та аноді) виділяються ...

19. Електроаналітичні визначення у випадку постійної сили струму можливі якщо...
20. Переваги метода внутрішнього електролізу полягають в...
21. Які електрохімічні методи титрування дозволяють виключити стандартизацію титранту?
22. Назвіть декілька металів, що будуть виділятися на катоді з платини, якщо в методі внутрішнього електролізу в якості аноду використовують свинцеву платівку?
23. Полярограма є графічним зображенням залежності сили струму від...
24. Дифузійний струм є...
25. Потенціал напівхвилі – це потенціал, при якому струм дорівнює половині...
26. Наявність залишкового струму обумовлена...
27. Висота хвилі в полярографії залежить від...
28. У випадку наявності на полярограмі максимумів другого роду рух поверхні ртуті обумовлений з...
29. Характеристика капіляра у рівнянні Ільковича визначена в...
30. Метод, який базується на дослідженні явищ, що перебігають на ртутному електроді при постійному струмі, має назву...
31. Величина дифузійного струму залежить від...
32. Наявність залишкового струму обумовлена...
33. Потенціал відновлення – це потенціал, за якого...
34. Маса ртуті, що витікає з капіляра за одну секунду, залежить від...
35. Висока відтворюваність полярографічних кривих спричинена...
36. Поверхнево-активні речовини використовують для пригнічення...
37. Рівняння Ільковича.
38. Максимуми другого роду можна усунути...
39. Дифузійний потенціал – це потенціал, що виникає ...
40. У якому випадку в якості індикаторного слід застосовувати окислювально-відновний електрод?
41. Чому дорівнює величина n в рівнянні Нернста?

42. До якого типу електродів відноситься скляний електрод?
43. Від чого залежить ЕРС стандартного гальванічного елемента Вестона?
44. Який електрод слід використовувати в якості індикаторного для визначення концентрації іонів калію або натрію в розчині?
45. Скільки електронів бере участь в електрохімічному процесі окислювально-відновної системи Zn^{2+}/Zn^0 ?
46. Яку залежність може відображати рівняння Нернста?
47. На чому ґрунтуються потенціометричні методи аналізу?
48. Для чого застосовують іоноселективні електроди?
49. У яких координатах будується крива потенціометричного кислотно-основного титрування?
50. Які електроди зазвичай використовують як електроди порівняння?
51. У яких координатах будується градуйований графік для рН-метра?
52. Який електрод можна використовувати в якості індикаторного при вимірюванні рН?
53. Які електроліти використовують для сольового містка, що елімінують дифузійний потенціал?
54. Скляний електрод використовують в якості індикаторного при вимірюванні рН, тому що ...
55. Як визначають еквівалентний об'єм по кривій потенціометричного титрування?
56. Для чого призначені редокс-електроди?
57. Які вимоги висовуються в потенціометрії до електродів порівняння?
58. Для чого виконується градуювання приладу?
59. Який електрод відноситься до окисно-відновних?
60. Що являє собою металевий електрод першого роду?
61. Потенціал електрода залежить від концентрації хлорид-аніонів в розчині. У якому разі не можна використовувати цей електрод в якості електрода порівняння?

62. У яких потенціометричних методах використовується стандартний гальванічний елемент?
63. Яку пару електродів можна використовувати при визначенні методом прямої потенціометрії рН розчину оцтової кислоти?
64. Що необхідно для виконання градуювання рН-метра?
65. Яку величину вимірюють за допомогою потенціометра?
66. Потенціал срібного електрода залежить від концентрації катіонів срібла в розчині. Для якого аналізу можна застосувати цей електрод в якості індикаторного?
67. У яких координатах будується крива потенціометричного окислювально-відновного титрування?
68. Як виміряти рН розчину методом прямої потенціометрії?
69. Потенціали водневого і хінгидронного електродів залежать від концентрації іонів водню в розчині. Для якого аналізу ці електроди підійдуть як індикаторні?
70. Що таке електрорушійна сила (ЕРС) гальванічного елемента?
71. З чого складаються електроди другого роду?
72. Який з електродів можна використовувати в якості індикаторного при потенціометричному визначенні рН водних розчинів кислот і основ?
73. У чому сутність кондуктометричного методу аналізу?
74. У дуже розведених розчинах електропровідність ...
75. Гранична еквівалентна електропровідність розчину електроліту дорівнює ...
76. Як змінюється ступінь дисоціації електроліту при підвищенні концентрації?
77. Електропровідність 1 см^3 розчину, що знаходиться між електродами площею 1 см^2 , розташованих на відстані 1 см між собою, називається ...
78. Електричний опір шару розчину електроліту обчислюється за законом ...
79. Молярна електропровідність розчину електроліту визначається співвідношенням:

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа. В 2 т. Т. 1: учеб. для студ. учреждений высш. проф. образования / [Ю. М. Глубоков и др.]; под ред. А. А. Ищенко. – 3-е изд., испр. – М.: «Академия», 2012. – 352 с.
2. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа. В 2 т. Т. 2: учеб. для студ. учреждений высш. образования / [Н. В. Алов и др.]; под ред. А. А. Ищенко. – 3-е изд., испр. – М.: «Академия», 2014. – 416 с.
3. Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В. Аналитическая химия. В 2-х книгах: кн.2. – М.: Химия, 1990. – С.481–846.
4. Агасян П.К., Хамракулов Т.К. Кулонометрический метод анализа. – М.: Химия, 1984. – 168 с.
5. Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии. М.: Мир, 1979. – Т.2. – 340 с.
6. Чмиленко Ф.О., Коробова І.В., Сидорова Л.П. Сучасна аналітична хімія. Збірник задач, тестів і запитань з інструментальних методів аналізу. – Д.: Вид-во Дніпротетр. Ун-ту, 2004. – 360 с.
7. Камман К. Работа с ионселективными электродами. – М.: Мир, 1980. – 280 с.
8. Никольский Б.П., Матерова Е.А. Ионселективные электрода. – Л.: Химия, 1980. – 240 с.
9. Бонд А.М. Полярографические методы в аналитической химии. – М.: Химия, 1983. – 328 с.
10. Сонгина О.А., Захаров В.А. Амперометрическое титрование. – М.: Химия, 1983. – 351 с.
11. Золотов Ю.А. Основы аналитической химии. //в 2-х томах. – М.: Химия, 2003. – 745 с.
12. Ляликов Ю.С. Физико-химические методы анализа. – М.: Химия, 1974. – 587 с.
13. Практическое руководство по физико-химическим методам анализа / Под

- ред. И. П. Алимарина, В. М. Иванова. – М.: Изд-во МГУ, 1987. – 208 с.
14. Чарыков А.К. Математическая обработка результатов анализа. – Л.: ЛГУ, - 1977. – 156 с.
 15. Петрухин О.М. Практикум по физико-химическим методам анализа. – М.: Химия. – 1987. – 248 с.
 16. Юинг Г. Инструментальные методы химического анализа. – М.: Мир, 1989. – 608 с.
 17. Алесковский В.Б. Физико-химические методы анализа. Практическое руководство: Учеб. Пособие для вузов. – Л.: Химия, 1988. – 376 с.
 18. Худякова Т.А., Крешков А.П. Кондуктометрический метод анализа. – М.: “Высшая школа”, 1975. – 207 с.
 19. Аналітична хімія. Фізико-хімічні методи аналізу. Самостійна робота. / Укл.: С. Д. Белкіна – Рубіжне: РФ СНУ, 2002. – 23с.
 20. Дорохова Є.М., Прохорова Г.В. Задачі та запитання з аналітичної хімії. – Київ: Київський університет, 2001. – 280 с.

Навчальне видання

Топоров Сергій Васильович

Хома Руслан Євгенійович

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

ЧАСТИНА I. ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

Методичний посібник

для самостійної роботи студентів хімічного факультету

напряму підготовки 6.040101 Хімія; 7.04010101, 8.04010101 Хімія

За редакцією авторів

Підписано до друку 25.05.2016 р. Формат 60×84/16.

Ум. друк. арк. 4,42 Тираж 25.

Зам. № 1381.

Видавець і виготовлювач

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 4215 від 22.11.2011 р.

Україна, 65082, м. Одеса, вул. Єлісаветинська, 12

Тел.: (048) 723-28-39. E-mail: druk@onu.edu.ua