***Электрохимические методы анализа.* *Потенциометрия и ионометрия.***

Потенциометрические методы основаны на измерении *электродвижущих сил* (ЭДС):

|  |
| --- |
| *Е = Е*1 – *Е*2, |

где *Е* – электродвижущая сила; *Е*1, *Е*2 – потенциалы электродов исследуемой цепи.

Потенциал электрода *Е* связан с активностью и концентрацией веществ, участвующих в электродном процессе, уравнением Нернста:

|  |  |
| --- | --- |
| , | (5.3) |

где *Е*0 – стандартный потенциал редокс-системы; *R* – универсальная газовая постоянная, равная 8,312 Дж/(моль . К); *Т* – абсолютная температура, К; *F* – постоянная Фарадея, равная 96 485 Кл/моль; *n* – число электронов, принимающих участие в электродной реакции.; *a*OX, *a*RED – активности соотвественно окисленной и восстановленной форм редокс-системы; [ox], [red] – их концентрации *γ*OX, γRED – коэффициенты активности (см. гл.3).

Интенсивное развитие потенциометрии в последние годы связано с появлением разнообразных типов ионоселективных электродов, позволяющих проводить прямые определения концентрации многих ионов в растворе, и успехами в конструировании и массовом выпуске приборов для потенциометрических измерений.

Потенциометрические методы анализа подразделяются на прямую потенциометрию (ионометрию) и потенциометрическое титрование. Методы прямой потенциометрии основаны на прямом применении уравнения Нернста (5,3) для нахождения активности или концентрации участника электродной реакции по экспериментально измеренной ЭДС цепи или потенциалу соответствующего электрода. При потенциометрическом титровании точку эквивалентности определяют по резкому изменению (скачку) потенциала вблизи точки эквивалентности.

Для проведения потенциометрического анализа обычно собирают гальванический элемент (см. гл. 3), на одном из электродов (индикаторном) протекает реакция с участием определяемого иона. При схематическом изображении различных гальванических элементов используют условную запись. Форма и символика схематического изображения гальванических элементов установлены решением ИЮПАК. По этим правилам формулы веществ, находящиеся в одном растворе, записывают через запятую, а границу между электродом и раствором или между разными растворами обозначают вертикальной чертой |. Двойная вертикальная черта || показывает, что так называемый диффузионный потенциал, возникающий на поверхности раздела растворов разного состава, сведён к минимуму или элиминирован с помощью солевого мостика. Так, например, гальванический элемент, состоящий из водородного и хлорсеребряного электродов, условно может быть изображён схемой Pt, (H2) | 0,1 M H2SO4 || 0,1 M KCl | AgCl, Ag. ЭДС такого элемента обычно измеряется компенсационным методом, когда ЭДС исследуемого элемета полностью компенсируется внешним источником напряжения.

***Прямая потенциометрия (ионометрия).***

Наибольшее распространение среди прямых потенциометрических методов получил метод определения рН.

Для определения рН применяется уравнение (5.4), вывод которого мы приводить здесь не будем. Гальванический элемент, используемый для определения численного значения рН предложил Зёренсен в 1909г.

Pt, H2 | HCl, *x* || KCl; 0,1 M | Hg2Cl2, Hg

Уравнение (5.4) показывает, что для точного определения рН необходимы данные по диффузионным потенциалам и по активности иона Cl- в 0,1 М KCl. Ни одна из этих величин не может быть получена совершенно строго, в связи с чем найденная экспериментальная величина рН также не является вполне строгой. Эти трудности были преодолены путём введения соответствующего Государственного стандарта на шкалу рН.

|  |  |
| --- | --- |
|  | (5.4) |

Принятая в России шкала рН основана на воспроизводимых значениях рН нескольких растворов.

Значения рН стандартных растворов устанавливаются путём измерения ЭДС цепей без переноса. Для этого чаще всего используют цепь типа

|  |
| --- |
| Pt(H2) | буферный раствор, КСl | AgCl, Ag |

В таких системах хотя и сохраняются трудности, связанные с оценкой коэффициентов активности отдельных ионов, но отпадает необходимость учёта диффузионного потенциала.

***Стеклянный электрод.*** Для экспериментального определения рН и потенциометрического титрования наибольшее практическое применение нашёл *стеклянный электрод*, используемый в широком интервале рН и в присутствии окислителей.

Стеклянный электрод (рис. 5.6) представляет собой тонкостенный стеклянный шарик *1*, заполненный раствором HCl или каким-либо буферным раствором *2*. Внутрь шарика помещают хлорсеребряный электрод *3*. Это устройство обычно закрывают защитной трубкой *4*.

|  |
| --- |
|  |
| **Рис. 5.6.** Стеклянный электрод |

Схематически это устройство может быть представлено следующим образом:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Внешний раствор | Стеклянная мембрана | Внутренний  раствор |

Не вдаваясь в технические подробности, отметим только, что потенциал такого электрода прямо пропорционален рН внешнего раствора, что выражается уравнением

|  |
| --- |
| . |

Стандартный потенциал обычно не определяют. При использовании заводских рН-метров эта операция заменяется настройкой приборов по стандартным буферным растворам, так как шкала рН-метров проградуирована непосредственно в шкале рН.

Кроме стеклянного электрода, который с успехом применяется для измерения рН, промышленность в настоящее время выпускает иoноселективные электроды для определения самых разных ионов – Li+, Na+, K+, Rb+, Cs+, Ag+, Tl+ и NH4+. У всех этих электродов принцип действия такой же, как и у стеклянного электрода, отличным является только состав стекла из которого сделаны мембраны.

***Сульфидсеребряный электрод****.* Сульфидсеребряный электрод относится к твёрдым ионоселективным электродам. В таких электродах ионочувствительный элемент изготовляется из малорастворимого кристаллического вещества с ионным характером проводимости. Конструктивно такие электроды сходны со стеклянным: в обоих электродах мембрана разделяет исследуемый раствор и раствор сравнения, в котором находится электрод сравнения (обычно хлорсеребряный).

В сульфидсеребряном электроде, роль мембраны выполняют кристаллы Ag2S. Подвижными в этой мембране являются ионы Ag+. Серебро этим электродом может быть определено до концентрации 10-7моль/л. Примерно в таких же концентрациях могут быть определены и ионы S2-.

***Плёночные электроды****.* В плёночных электродах роль мембраны играет специальная тонкая плёнка. У плёночных электродов такой же механизм действия, что и у мембранных, но они долговечнее и удобнее в работе.

***Потенциометрическое титрование****.*

Потенциометрическое титрование основано на определении точки эквивалентности по результатам потенциометрических измерений. Вблизи точки эквивалентности происходит резкое изменение (скачок) потенциала. Естественно это наблюдается только тогда, когда один из участников реакции титрования является и участником электродного процесса. Так, например, титрование по методу кислотно-основного взаимодействия может быть выполнено со стеклянным электродом, в качестве электрода сравнения обычно применяется хлорсеребряный электрод.

Кривая титрования получается в координатах: *Е* (обычно в милливольтах – мВ) – *V*мл (объём добавленного титранта). Основное удобство при использовании потенциометрического титрования - отпадает необходимость в цветных индикаторах, что, конечно, повышает объективность анализа и полностью исключает субъективный фактор. Все расчёты по кривой титрования полностью аналогичны таковым в методах кислотно-основного титрования с индикаторами (см. гл. 4).

Кроме кислотно-основного титрования метод потенциометрии используется при комплексонометрическом и окислительно-восстановительном титрованиях с использованием, естественно, соответствующих электродов.

***Основные правила работы с рН-электродами****.* Перед работой стеклянный электрод несколько суток вымачивают в 0Ю1 М растворе HCl. При этом ионы водорода из раствора обмениваются на ионы натрия из стеклянной мембраны и в системе устанавливается некоторое равновесие. Только подготовленный таким образом электрод, в котором протоны поверхности стекла находятся в равновесии с протонами раствора, может быть использован для определения рН.

***Преимущества и недостатки метода****.* К преимуществам метода относится его доступность, простота работы, применимость в широкой области рН, быстрое установление равновесия и возможность определения рН в окислительно-восстановительных системах. Приборы для потенциометрии это серийно выпускаемые обычные потенциометры с соответствующей градуировкой (рН-метры, милливольтметры). Электроды также выпускаются промышленностью. Метод потенциометрии даёт воспроизводимые и надёжные результаты, в частности, потому что, как отмечалось выше, он исключает субъективный фактор в определении точки эквивалентности.

К недостаткам метода можно отнести хрупкость конструкции, в частности, стеклянных электродов и ненадёжность последних при работе в сильнокислых и сильнощелочных средах.