

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**  
**ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**  
**МІСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА імені О. М. БЕКЕТОВА**

**О. І. Пилипенко**

**МЕТОДИ ФІЗИКО-ХІМІЧНОГО АНАЛІЗУ**

Модуль 2

**ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ**

**НАВЧАЛЬНИЙ ПОСІБНИК**

**Харків**  
**ХНУМГ ім. О. М. Бекетова**  
**2023**

УДК 543.5+542.87](075.8)

ПЗ2

**Автор**

**Пилипенко Олексій Іванович**, доцент кафедри хімії та інтегрованих технологій Харківського національного університету міського господарства імені О. М. Бекетова

**Рецензенти:**

**Смірнова Ольга Леонідівна**, кандидат технічних наук, доцент кафедри технічної електрохімії Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут»;

**Гапон Юліана Костянтинівна**, кандидат технічних наук, доцент кафедри спеціальної хімії та хімічної технології Національного університету цивільного захисту України

*Рекомендовано до друку Вченою радою ХНУМГ ім. О. М. Бекетова,  
протокол № 9 від 5 квітня 2023 р.*

**Пилипенко О. І.**

ПЗ2    Методи фізико-хімічного аналізу. Модуль 2. Електрохімічні методи аналізу : навч. посіб. / О. І. Пилипенко ; Харків. нац. ун-т міськ. госп-ва ім. О. М. Бекетова. – Харків : ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2023. – 142 с.

ISBN 978-966-695-593-0

Навчальний посібник містить викладення основних принципів електрохімічних методів аналізу. Наведений опис чотирьох методів – кондуктометрії, потенціометрії, кулонометрії, вольтамперометрії, з яких два перші – рівноважні, а два останні – нерівноважні методи аналізу. Кожен розділ містить короткий опис методу, сфери його використання, переваги, теоретичні основи методу та методику практичних вимірювань. Матеріал посібника містить значну кількість графічних ілюстрацій, що разом із відсутністю складних математичних викладок має сприяти наочності та засвоєнню викладених положень.

Зміст навчального посібника відповідає програмі дисципліни «Фізико-хімічні методи аналізу» за другим змістовним модулем для здобувачів першого (бакалаврського) рівня вищої освіти за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія.

УДК 543.5+542.87](075.8)

ISBN 978-966-695-593-0

© О. І. Пилипенко, 2023

© ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2023

## ЗМІСТ

Вступ.....	5
Розділ 1 Кондуктометрія.....	6
1.1 Загальна характеристика методу .....	6
1.2 Сфери використання кондуктометрії.....	7
1.3 Теоретичні основи кондуктометрії .....	7
1.4 Кондуктометричне титрування .....	11
1.5 Високочастотне титрування.....	16
1.6 Методика вимірювання електропровідності.....	18
Розділ 2 Потенціометрія .....	21
2.1 Загальна характеристика методу .....	21
2.2 Сфери використання потенціометрії.....	22
2.3 Теоретичні основи потенціометрії .....	22
2.3.1 Електроди першого роду .....	25
2.3.2 Електроди другого роду .....	26
2.3.3 Газові електроди.....	29
2.3.4 Окисно-відновні електроди.....	30
2.3.5 Мембранні електроди .....	32
2.4 Методика потенціометричних вимірювань .....	41
2.5 Потенціометричне титрування .....	44
2.5.1 Потенціометричне титрування з використанням реакцій нейтралізації .....	46
2.5.2 Потенціометричне титрування з використанням реакцій заміщення.....	48
2.5.3 Потенціометричне титрування з використанням реакцій осадження.....	49
2.5.4 Потенціометричне титрування з використанням окисно-відновних реакцій .....	51
2.5.5 Потенціометричне титрування з використанням реакцій комплексоутворення .....	53
Розділ 3 Кулонометрія .....	55
3.1 Загальна характеристика методу .....	55
3.2 Сфери використання кулонометрії.....	56
3.3 Теоретичні основи кулонометрії .....	57
3.4 Ваговий електроаналіз .....	63
3.5 Внутрішній електроліз.....	66
3.6 Потенціостатична кулонометрія.....	67
3.7 Гальваностатична кулонометрія.....	73
3.8 Кулонометричне титрування .....	75
3.9 Практика вимірювань у кулонометрії.....	82
3.9.1 Потенціостатична кулонометрія.....	82
3.9.2 Гальваностатичне кулонометричне титрування .....	88
Розділ 4 Вольтамперометрія.....	93
4.1 Загальна характеристика методу .....	93

4.2 Сфери використання вольтамперометрії .....	94
4.3 Класична вольтамперометрія .....	95
4.3.1 Пряма полярографія .....	96
4.3.2 Диференційна полярографія .....	113
4.3.3 Різницева полярографія .....	115
4.4 Практика вимірювань у вольтамперометрії .....	116
4.5 Інверсійна полярографія .....	125
4.5.1 Електроди для інверсійної полярографії .....	126
4.5.2 Методи реєстрації полярограм в інверсійній полярографії .....	126
4.5.3 Методи інверсійної полярографії з використанням плівок нерозчинних сполук .....	127
4.6 Амперометричне титрування .....	128
4.6.1 Основи методу амперометричного титрування .....	128
4.6.2 Методи амперометричного титрування з одним індикаторним електродом .....	130
4.6.3 Методи амперометричного титрування з двома індикаторними електродами .....	136
Список використаної літератури .....	141

## ВСТУП

Електрохімічні методи аналізу широко використовуються під час проведення досліджень та у практиці роботи аналітичних лабораторій у хімічній і металургійній промисловості, медицині, біології, хімії, сільському господарстві. Їхній розвиток припадає на початок ХХ століття, проте і зараз вони не втратили своєї актуальності та є одними з найпоширеніших в аналітичній практиці. Це обумовлене тим, що електрохімічні методи мають високу чутливість, селективність, дозволяють швидко проводити аналіз і одержувати результати у зручній для обробки формі, оскільки вихідним сигналом в електрохімічних методах є електричні параметри.

Електрохімічні методи відносяться до групи фізико-хімічних методів аналізу, заснованих на залежності фізичних властивостей речовин від їхньої природи. Аналітичний сигнал у цьому разі становить фізичну величину, функціонально пов'язану з концентрацією речовини.

Загальним для фізико-хімічних методів аналізу є використання складної апаратури для вимірювання оптичних, електричних або інших властивостей речовини. Їхньою головною відмінністю від фізичних методів є те, що вони засновані на проведенні різних хімічних реакцій, а для досягнення необхідної точності, чутливості і швидкого проведення аналізу велике значення має вибір умов проведення реакції.

У посібнику розглянуті найбільше поширені електрохімічні методи аналізу – кондуктометрія, потенціометрія, кулонометрія і вольтамперометрія. Варто зазначити, що кондуктометрія та потенціометрія належать до рівноважних електрохімічних методів аналізу. Кулонометрія і вольтамперометрія – методи з порушенням рівноваги, оскільки вони супроводжуються перенесенням заряду і маси внаслідок проведення електролізу.

Матеріал, викладений у посібнику, відповідає другому змістовному модулю «Електрохімічні методи аналізу» навчальної дисципліни «Методи фізико-хімічного аналізу», призначеної для підготовки студентів за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія.

Посібник має на меті допомогти студентам у вивченні дисципліни та підготуватись до виконання лабораторних робіт і заключного контролю з цієї дисципліни. Значна кількість графічного супроводу та неперевантаженість математичними викладками обумовлюють наочність навчального матеріалу та повинні сприяти його успішному засвоєнню.

## РОЗДІЛ 1 КОНДУКТОМЕТРІЯ

### 1.1 Загальна характеристика методу

Кондуктометричний метод аналізу заснований на вимірюванні електропровідності розчинів електролітів. Розрізняють контактну і неконтактну кондуктометрію.

У *контактних методах* у процесі вимірювання електроліт безпосередньо контактує з електродами комірки. Контактні методи дають можливість проводити точні визначення, однак мають деяку похибку, обумовлену поляризацією електродів.

Відомі декілька методів контактної кондуктометрії:

1) *пряма кондуктометрія* – метод, який дозволяє безпосередньо визначати концентрацію електроліту шляхом вимірювання електропровідності розчину відомого якісного складу. Аналітичний сигнал в цьому випадку не є вибіркоvim: електропровідність розчину – величина адитивна, обумовлена всіма іонами розчину;

2) *кондуктометричне титрування* – метод аналізу, заснований на визначенні вмісту речовини за перегином кривої титрування. Криву титрування одержують за даними вимірювань питомої електропровідності розчину, склад якого змінюється внаслідок хімічних реакцій у процесі його титрування розчином титранту.

*Неконтактні* методи відрізняються від контактних тим, що в процесі вимірювання електроліт не має прямого контакту з електродами комірки. Їхнє використання виключає вплив поляризації на результати аналізу. Недоліком неконтактних методів є те, що вони не дозволяють проводити безпосередню оцінку величини електропровідності. Неконтактна кондуктометрія розділяється на *пряму кондуктометрію* і *високочастотне титрування*.

Порівняно з іншими методами аналізу кондуктометрія має низку *переваг*, які дають можливість:

1) проводити аналіз агресивних, непрозорих і забарвлених розчинів у присутності окисників та відновників;

2) здійснювати визначення, використовуючи малий об'єм розчину;

3) проводити дослідження як водних, так і змішаних водно-органічних розчинів;

4) забезпечити повну автоматизацію процесу вимірювань;

5) використовувати для кондуктометричного титрування різні типи реакцій (нейтралізації, осадження, комплексоутворення, окиснення-відновлення), які супроводжуються зміною електропровідності розчину;

6) у багатьох випадках виключити попереднє відділення домішок або фільтрацію розчину;

7) просто і точно визначати кінцеву точку титрування;

8) проводити диференційоване титрування сумішей електролітів, яке неможливо здійснити іншими методами.

## 1.2 Сфери використання кондуктометрії

Пряма кондуктометрія використовується для здійснення безперервного контролю виробництва, визначення концентрації розчинів електролітів, вмісту солей у воді, контролю процесу очищення і якості води, оцінки забрудненості стічних вод, визначення вмісту води у неводних розчинниках, газах, твердих солях, целюлозі, папері, зерні. Метод знайшов застосування для проведення аналізу і кількісного визначення газів ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ), визначення вмісту шкідливих домішок у повітрі, воді, харчових продуктах, контролю якості молока, вин, напоїв, фруктових соків.

В аналітичній практиці пряма кондуктометрія використовується для визначення констант і ступенів дисоціації електролітів, складу і констант стійкості комплексних сполук, розчинності малорозчинних сполук.

Кондуктометричне титрування використовують для визначення індивідуальних сильних, слабких і дуже слабких неорганічних і органічних карбонових кислот, аміно-, галогено- і оксикислот, фенолів та їхніх похідних, гумінових кислот, амінів. Кондуктометричне титрування має важливе значення для проведення аналізу сумішей кислот і основ, утворених сильними і слабкими кислотами або основами, сумішей солей, окисників і відновників, сумішей основ і солей слабких кислот, сумішей кислот і солей слабких основ.

## 1.3 Теоретичні основи кондуктометрії

*Електропровідністю* називають властивість речовин проводити електричний струм під дією різниці потенціалів, прикладених від зовнішнього джерела електричного поля. Вона становить величину, зворотно пропорційну електричному опору:

$$\chi = \frac{1}{R}, \quad (1.1)$$

де  $\chi$  – електропровідність речовини;

$R$  – електричний опір речовини, Ом.

Одиницею вимірювання електропровідності є Сіменс (См) – величина, обернено пропорційна одиниці вимірювання опору ( $1 \text{ См} = 1 \text{ Ом}^{-1}$ ).

Електричний опір розчину електроліту прямо пропорційний відстані між електродами  $l$  і зворотно пропорційний площі поверхні електродів  $S$ , занурених у розчин:

$$R = \rho \frac{l}{S}, \quad (1.2)$$

де  $l$  виражають у м, а  $S$  – у  $\text{м}^2$ .

Коефіцієнт пропорційності  $\rho$  (Ом·м) має назву *питомого опору*. Якщо  $l = 1$  м, а  $S = 1$  м<sup>2</sup>, то  $\rho = R$ . Таким чином, питомий опір дорівнює опору шару розчину товщиною 1 м з площею поперечного перерізу 1 м<sup>2</sup>, тобто опору 1 м<sup>3</sup> розчину.

Розрізняють питому  $\chi$  та молярну (еквівалентну)  $\lambda$  електропровідність розчину. *Питома електропровідність*  $\chi$  є величиною, обернено пропорційною питомому опору:

$$\chi = \frac{1}{\rho}. \quad (1.3)$$

Таким чином, питома електропровідність відповідає електропровідності шару електроліту товщиною 1 м, який знаходиться між електродами площею 1 м<sup>2</sup> кожний, тобто відповідає електропровідності 1 м<sup>3</sup> розчину. Одиницею вимірювання питомої електропровідності є См·м<sup>-1</sup> або Ом<sup>-1</sup>·м<sup>-1</sup>.

Питома електропровідність провідників першого роду (металів, вуглецевих матеріалів, деяких оксидів та ін.) досягає 10<sup>6</sup> См·м<sup>-1</sup>, для високоякісних ізоляторів складає 10<sup>-16</sup>–10<sup>-18</sup> См·м<sup>-1</sup>. Електропровідність розчинів електролітів (провідників другого роду) знаходиться в межах 10<sup>-7</sup>–10<sup>2</sup> См·м<sup>-1</sup>.

*Молярна (еквівалентна) електропровідність*  $\lambda$  відповідає електропровідності розчину електроліту, якій містить 1 моль розчиненої речовини. Розмірність молярної електропровідності (См·м<sup>2</sup>)/моль.

Іншими словами, молярна електропровідність є електропровідністю шару електроліту товщиною 1 м, розміщеного між двома електродами такої площі, що об'єм електроліту між ними містить 1 моль розчиненої речовини.

Залежність між питомою та молярною електропровідністю описується таким рівнянням:

$$\lambda = \frac{1000\chi}{c}, \quad (1.4)$$

де  $c$  – концентрація електроліту, моль/л.

Питома і еквівалентна електропровідності залежать від концентрації, температури, природи електроліту і розчинника.

Залежність питомої електропровідності від концентрації електроліту зазвичай характеризується кривою з максимумом (рис. 1.1, а). Після зростання концентрації електроліту у розчині зростає кількість іонів – носіїв заряду, тобто зростає питома електропровідність. Після досягнення деякого максимального значення концентрації питома електропровідність починає зменшуватись внаслідок зростання сил міжіонної взаємодії та зміни гідродинамічних характеристик розчину.



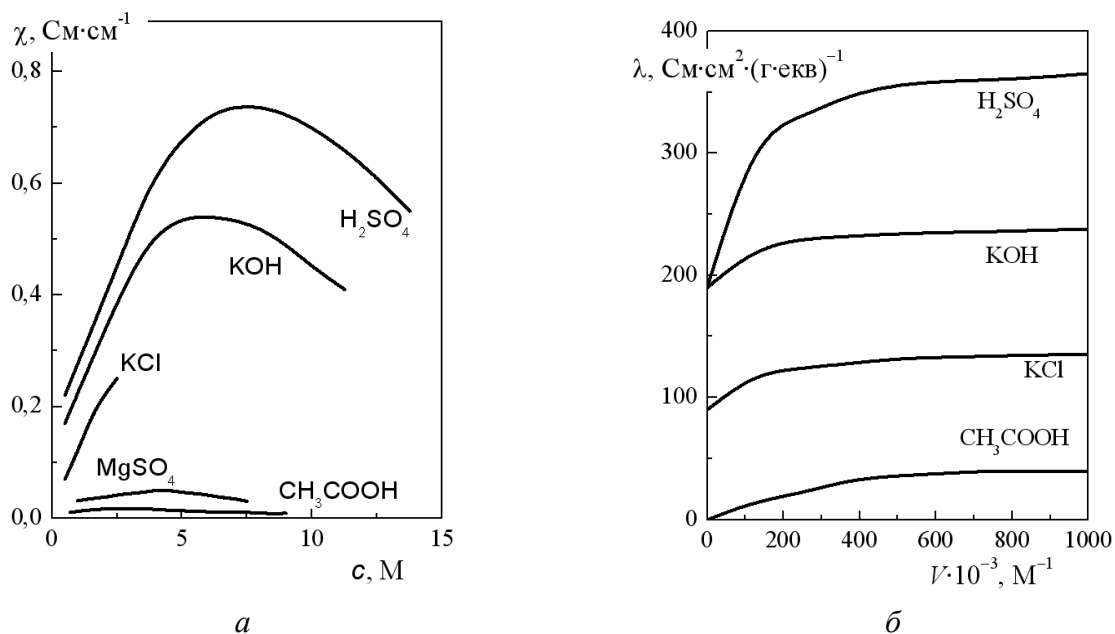


Рисунок 1.1 – Залежність питомої (а) і молярної (б) електропровідності водних розчинів електролітів від їхньої концентрації

Молярна електропровідність є сумою електропровідностей (рухливостей) окремих іонів, яка визначається як добуток абсолютної швидкості руху іону на сталу Фарадея. У безкінечно розбавлених розчинах швидкість руху іонів стає постійною і їхні електропровідності приймають максимальні граничні значення. Отже, електропровідність безкінечно розбавленого розчину  $\lambda_{\infty}$  визначається рухливістю катіонів  $\lambda_0^+$  і аніонів  $\lambda_0^-$ :

$$\lambda_0 = \lambda_0^+ + \lambda_0^-, \quad (1.5)$$

і має максимальне значення. Після зростання концентрації збільшується іонна сила розчину і посилюється міжіонна взаємодія. Швидкість руху іонів при цьому зменшується внаслідок впливу електрофоретичного і релаксаційного ефектів, а величина  $\lambda_c$  стає меншою за  $\lambda_0$  (рис. 1.1, б).

Вплив електрофоретичного ефекту полягає в тому, що наявна навколо кожного іону іонна атмосфера, із зарядом, зворотнім заряду центрального іону, при накладанні зовнішнього електричного поля рухається в протилежному напрямку і гальмує рух центрального іону. Релаксаційний ефект пояснюється тим, що процес руху іону супроводжується постійним руйнуванням і утворенням іонної атмосфери. Іонна атмосфера не встигає повністю сформуватись під час руху іону і, маючи протилежний заряд, уповільнює його рух. Водночас іонна атмосфера має несиметричне розташування відносно центрального іону. Ці ефекти підсилюються зі зростанням іонної сили розчину, що приводить до зниження еквівалентної електропровідності.

Для слабких електролітів залежність еквівалентної електропровідності від концентрації фактично визначається зміною ступеня дисоціації  $\alpha$ :

$$\lambda_c = \alpha \lambda_0; \quad (1.6)$$

$$\alpha = \frac{\lambda_c}{\lambda_0}. \quad (1.7)$$

Електропровідність розчинів електролітів зростає у разі підвищення температури. Важливе значення при цьому має зниження в'язкості розчинів, що спричиняє зростання електропровідності іонів  $\lambda_0$ , табличні значення яких наводяться для температури 25 °С. Електропровідність іонів за температури  $t$  може бути розрахована за таким рівнянням:

$$\lambda_0(t) = \lambda_0(25^\circ C)[1 + a(t - 25)]. \quad (1.8)$$

де  $a$  – температурний коефіцієнт електропровідності, який залежить від природи електроліту і розчинника. Величина температурного коефіцієнта у водних розчинах для більшості іонів знаходиться в межах 0,02–0,025. Тому підвищення питомої і еквівалентної електропровідності у разі зростання температури на 1 °С складає 2–2,5 %.

Основними властивостями розчинника, які впливають на електропровідність розчину, є в'язкість і діелектрична стала. Підвищення в'язкості знижує електропровідність, кількісний ефект від якого можна розрахувати, використовуючи *закон Писаржевського – Вальдена*:

$$\lambda_0 \gamma_0 = \text{const}, \quad (1.9)$$

де  $\gamma_0$  – в'язкість чистого розчинника.

Вплив діелектричної сталої полягає в тому, що зазвичай у неводних розчинах ступінь дисоціації більшості електролітів менший, ніж у водних. Повністю дисоційовані у воді електроліти в більшості неводних розчинників дисоціюють тільки частково. Рівноважні концентрації іонів одних і тих саме електролітів за однакової концентрації розчиненої речовини в різних розчинниках змінюються, що впливає на іонну силу розчину. Тому відхилення  $\lambda_c$  за цієї концентрації від  $\lambda_0$  може бути різним.

Іони різної хімічної природи характеризуються різною електропровідністю (їхні значення для температури 25 °С наведені у табл. 1.1). Для багатозарядних іонів електропровідність відносять до одиничного заряду. Аномально високу електропровідність мають іони водню ( $\lambda_0 = 349,8$ ) і гідроксид-іони ( $\lambda_0 = 198,3$ ), що пояснюється специфікою механізму їхнього переміщення у розчині.

Таблиця 1.1 – Граничні електропровідності іонів у водних розчинах

Катіони	$\lambda_0, \text{См} \cdot \text{см} \cdot (\text{г} \cdot \text{екв})^{-1}$	Аніони	$\lambda_0, \text{См} \cdot \text{см} \cdot (\text{г} \cdot \text{екв})^{-1}$
$\text{H}^+$	349,8	$\text{OH}^-$	198,3
$\text{NH}_4^+$	73,6	$1/4[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	110,5
$\text{K}^+$	73,5	$1/3[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	100,9
$1/2\text{Pb}^{2+}$	70,0	$1/2\text{CrO}_4^{2-}$	85,0
$1/3\text{La}^{3+}$	69,7	$1/2\text{SO}_4^{2-}$	80,0
$1/3\text{Nd}^{3+}$	69,4	$\Gamma^-$	78,8
$1/3\text{Fe}^{3+}$	68,0	$\text{Br}^-$	78,1
$1/2\text{Ba}^{2+}$	63,6	$\text{CN}^-$	78,0
$1/3\text{Al}^{3+}$	63,0	$\text{Cl}^-$	76,4
$\text{Ag}^+$	61,9	$1/2\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	74,0
$1/2\text{Ca}^{2+}$	59,5	$\text{NO}_3^-$	71,5
$1/2\text{Sr}^{2+}$	59,5	$1/2\text{WO}_4^{2-}$	69,4
$\text{CH}_3\text{NH}_3^+$	58,7	$1/2\text{CO}_3^{2-}$	69,3
$1/2\text{Cu}^{2+}$	56,6	$\text{ClO}_4^-$	67,4
$1/2\text{Zn}^{2+}$	56,6	$\text{CNS}^-$	66,5
$1/2\text{Cd}^{2+}$	54,0	$\text{HS}^-$	65,0
$1/2\text{Ni}^{2+}$	54,0	$1/2\text{HPO}_4^{2-}$	57,0
$1/2\text{Fe}^{2+}$	53,5	$\text{F}^-$	55,4
$1/2\text{Mn}^{2+}$	53,5	$\text{CHOO}^-$	54,6
$1/2\text{Mg}^{2+}$	53,1	$\text{HCO}_3^-$	44,5
$1/2\text{Co}^{2+}$	52,8	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	40,9
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$	51,9	$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	36,0
$\text{Na}^+$	50,1	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$	35,8
$(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$	47,3	$\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-$	32,6
$\text{Li}^+$	38,7	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$	32,4

#### 1.4 Кондуктометричне титрування

Метод кондуктометричного титрування заснований на визначенні електропровідності розчину, склад якого змінюється в результаті хімічної реакції з розчином реагенту (титранту) відомої концентрації.

Оскільки електропровідність залежить від концентрації і електропровідності окремих іонів, метод кондуктометричного титрування може застосовуватись для тих реакцій, які супроводжуються зміною кількості і природи іонів у розчині.

Метод не використовується, якщо досліджувані розчини містять інші електроліти зі значною електропровідністю, оскільки це ускладнює встановлення точки еквівалентності.

Для проведення кондуктометричного титрування використовують такі типи реакцій:

- 1) нейтралізації;
- 2) реакції осадження малорозчинних сполук;
- 3) реакції комплексоутворення;
- 4) окисно-відновні реакції.

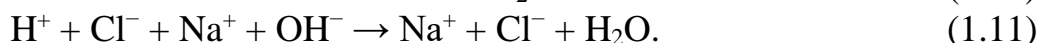
Характер зміни електропровідності під час титрування може бути різним. Найбільш сприятливі умови для точного визначення точки еквівалентності реалізуються, якщо спостерігається лінійна зміна електропровідності на плечах кондуктометричної кривої. Лінійний характер зміни електропровідності спостерігається при титруванні сильних кислот сильними основами, при витісненні слабких кислот або основ з їхніх солей сильними (якщо солі не гідролізуються), утворенні малорозчинних солей, малодисоційованих комплексних сполук тощо. Причинами нелінійності при кондуктометричному титруванні можуть бути зміщення іонних рівноваг, гідроліз солей, розчинність осадів, утворенням недостатньо стійких комплексних сполук.

Внаслідок того, що при кондуктометричному титруванні точку еквівалентності знаходять графічним способом, ретельні вимірювання поблизу неї не мають вирішального значення для точного виконання аналізу. Це дозволяє успішно проводити визначення у тих випадках, коли інші методи не дають надійних результатів (наприклад, дуже слабких кислот і основ, в реакціях осадження та ін.).

За кондуктометричного титрування можливі такі варіанти зміни електропровідності до досягнення точки еквівалентності:

- 1) електропровідність розчину зменшується;
- 2) електропровідність розчину лишається постійною;
- 3) електропровідність розчину зростає.

Перший варіант реалізується у випадку реакцій нейтралізації сильних кислот або основ. Наприклад, якщо розчин хлоридної кислоти титрувати розчином гідроксиду натрію, то електропровідність суміші буде поступово знижуватись, оскільки іон водню ( $\lambda = 349,8$ ) буде заміщуватись менш рухливим іоном натрію ( $\lambda = 50,1$ ):



Надлишок лугу, який з'явиться у розчині після нейтралізації кислоти, обумовить зростання електропровідності суміші внаслідок появи в ній вільних іонів  $\text{OH}^-$  ( $\lambda = 198,3$ ).

Криву титрування одержують шляхом вимірювання електропровідності суміші по мірі додавання титранту. Точку еквівалентності знаходять графічним способом як точку перетину двох прямих  $AB$  і  $BC$  (рис. 1.2, *a*) на залежності  $\chi$  від об'єму доданого титранту відомої концентрації. Пряма  $AB$  характеризує сумарну електропровідність кислоти і солі, яка утворюється за додавання лугу. Лінія  $BC$  відповідає сумі електропровідностей солі, яка утворилася внаслідок нейтралізації всієї кислоти, і надлишку лугу.

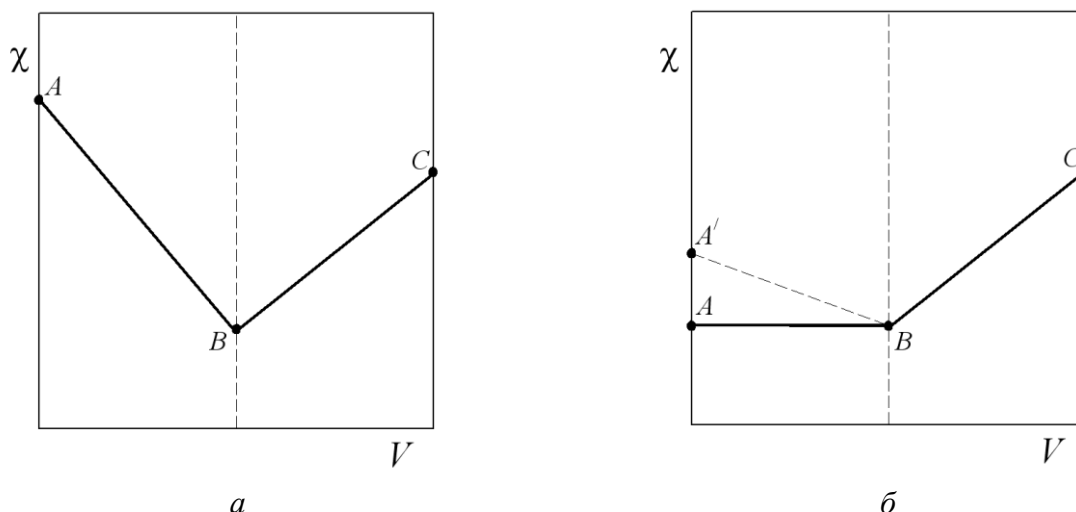
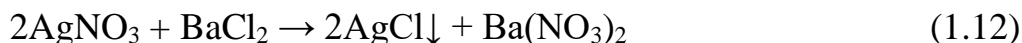


Рисунок 1.2 – Криві кондуктометричного титрування за нейтралізації сильної кислоти (а) і осадженні малорозчинної сполуки (б)

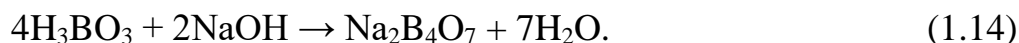
Другий варіант характерний для реакцій осадження малорозчинних сполук, коли додавання титранту практично не змінює електропровідність розчину. Наприклад, при титруванні нітрату срібла хлоридом барію:



заміна іона срібла ( $\lambda = 61,9$ ) іоном барію ( $\lambda = 63,6$ ) не викликає суттєвої зміни електропровідності розчину до досягнення точки еквівалентності (рис. 1.2, б). Надлишок хлориду барію, який з'явиться у розчині після осадження іонів  $\text{Ag}^+$ , обумовить зростання  $\chi$  (BC). Аналогічний результат можна одержати, якщо при титруванні утворюється стійка комплексна сполука.

На точність аналізу впливає розчинність осаду солі або дисоціація комплексу, причому величина похибки зростає за збільшення кута між прямими AB і BC. Для його зменшення як титрант використовують сіль, іон якої має меншу електропровідність (крива A'BC на рис. 1.2, б). Тому для титрування катіонів як реагенти часто використовують солі літію ( $\lambda = 38,7$ ), натрію ( $\lambda = 50,1$ ) або ацетати ( $\lambda = 40,9$ ) для титрування аніонів. Проведення кондуктометричного титрування також ускладнюється за незначної швидкості утворення осаду солі і стає неможливим, якщо він адсорбує іони з розчину або за слабкої дисоціації солі, розчин якої титрують.

Зростання електропровідності суміші до досягнення точки еквівалентності характерне для титрування слабо дисоційованих кислот або основ, наприклад, при титруванні боратної кислоти натрій гідроксидом:



Початкова електропровідність розчину незначна внаслідок слабкої дисоціації кислоти. По мірі додавання лугу електропровідність підвищується завдяки утворенню дисоційованої солі. Після повної нейтралізації кислоти  $\chi$  починає зростати більш швидко, що обумовлюється появою у розчині вільних іонів  $\text{OH}^-$ . Гідроліз  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  не дає змоги зафіксувати чіткий перегин на кривій титрування (рис. 1.3), тому для знаходження точки еквівалентності прямолінійні відрізки прямих  $AB$  і  $BC$  продовжують до точки їхнього перетину.

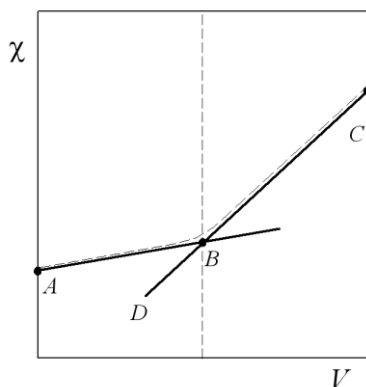


Рисунок 1.3 – Крива кондуктометричного титрування для реакції нейтралізації слабкої кислоти або основи

За титрування кислот середньої сили (наприклад, ацетатної) електропровідність суміші буде знижуватись внаслідок нейтралізації кислоти і одночасно зростати в результаті утворення продукту реакції – добре дисоційованої солі (натрій ацетату):



Разом із тим лінія нейтралізації  $AB$  сильно викривлюється (рис. 1.4) і замість різкого перегину спостерігається згладжений мінімум, який дозволяє провести лише наближене визначення точки еквівалентності.

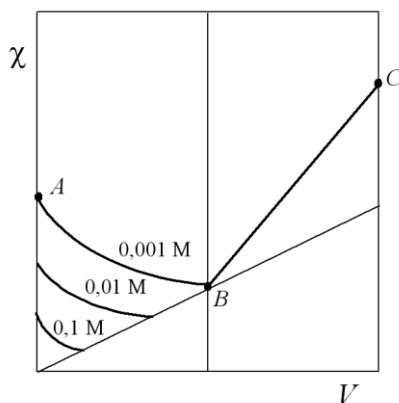


Рисунок 1.4 – Крива кондуктометричного титрування ацетатної кислоти натрій гідроксидом

Для проведення більш точного аналізу в таких випадках у розчин додають сполуки, який знижують дисоціацію електроліту (наприклад, етиловий спирт) і потім титрують його як дуже слабку кислоту типу боратної.

Метод кондуктометричного титрування може використовуватись для аналізу сумішей сильної і слабкої кислот (або основ). Крива титрування має два мінімуми (рис. 1.5): перший з них (точка *B*) відповідає нейтралізації сильної кислоти, другий (точка *C*) – нейтралізації слабкої кислоти.

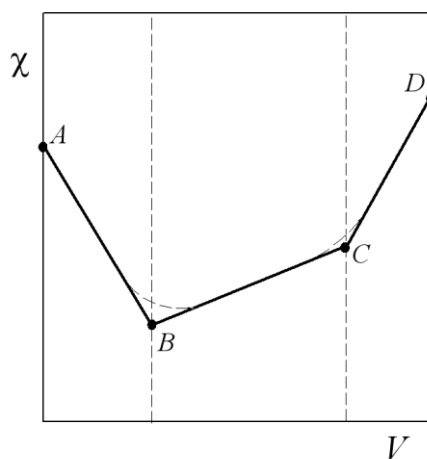


Рисунок 1.5 – Крива кондуктометричного титрування суміші сильної і слабкої кислот

Перша точка перегину виражена зазвичай не дуже різко, оскільки під час наближення до неї починається процес нейтралізації слабкої кислоти і електропровідність зростає внаслідок появи у розчині її солі. У випадку сильного викривлення лінії нейтралізації сильної кислоти титрування рекомендують проводити за присутності етилового спирту, який знижує дисоціацію слабкої кислоти.

Аналогічний вигляд має крива титрування слабких двохосновних кислот, якщо ступені їхньої дисоціації сильно різняться між собою.

Як інший приклад кондуктометричного титрування суміші електролітів можна навести титрування суміші сульфатної кислоти і курпум сульфату розчином луку. Спочатку відбувається нейтралізація сульфатної кислоти внаслідок чого електропровідність розчину сильно знижується:



Потім луг реагує з курпум сульфатом і утворює осад курпум гідроксиду:



Разом із тим зміна  $\chi$  незначна, оскільки електропровідності іонів натрію ( $\lambda = 50,1$ ) і міді ( $\lambda = 56,6$ ) майже не відрізняються. Після осадження міді надлишок луку обумовлює різке зростання електропровідності розчину.

Різновидом кондуктометричного титрування є метод *хронокондуктометричного титрування*, заснований на визначенні вмісту речовини за величиною часового проміжку, необхідного для її взаємодії з реагентом, який з постійною швидкістю подають у кондуктометричну комірку. Хронокондуктометричний метод має низку переваг порівняно зі звичайним кондуктометричним титруванням. Основна перевага методу, яка полягає в автоматичному записі кривої титрування, особливо проявляється за нелінійного характеру залежності електропровідності, необхідності проводити значну кількість вимірювань, аналізі багатокомпонентних сумішей, на кривих титрування яких спостерігається декілька перегинів, реакцій, учасники яких реагують в нестехіометричних співвідношеннях.

### 1.5 Високочастотне титрування

*Високочастотне титрування* – метод безконтактної кондуктометрії в якому вимірювання електропровідності розчину проводять в електричному полі високої частоти (0,1–40 МГц). У разі зростання частоти зовнішнього електричного поля електропровідність розчинів електролітів підвищується (*ефект Дебая – Факельгагена*), оскільки зменшується амплітуда коливання іонів у полі змінного струму. Період коливання іонів приймає значення одного порядку з часом релаксації іонної атмосфери (близько  $10^{-6}$  с для розбавлених розчинів), що спричиняє зникнення релаксаційного ефекту. Крім того, електричне поле високої частоти деформує молекули шляхом поляризації (*деформаційна поляризація*) і орієнтує їх в об'ємі розчину (*орієнтаційна поляризація*). Ці ефекти обумовлюють появу короточасних локальних потоків речовини (струмів), які змінюють електропровідність, діелектричні властивості і магнітну проникність розчинів. Експериментально визначена  $\chi$  високочастотної комірки в цих умовах є сумою активної складової  $\chi_{\text{акт}}$  – дійсної електропровідності розчину і реактивної складової  $\chi_{\text{реакт}}$  – уявної електропровідності, яка залежить від частоти поля і типу комірки:

$$\lambda = \lambda_{\text{акт}} + \sqrt{-1}\lambda_{\text{реакт}}. \quad (1.18)$$

Функціональна залежність цих складових від складу розчину є складною і тому не може бути використана для прямого аналізу.

Розповсюдження одержав метод високочастотного титрування з використанням реакцій кислотно-основної взаємодії, осадження, комплексоутворення, окисно-відновних реакцій. Крива титрування, залежно від частоти зовнішнього поля, концентрації розчину і титранту, типу комірки, може мати різну форму (рис. 1.6). Точка еквівалентності на кривій титрування повинна знаходитись на перегині кривої, який одержують шляхом перетину її прямолінійних ділянок.



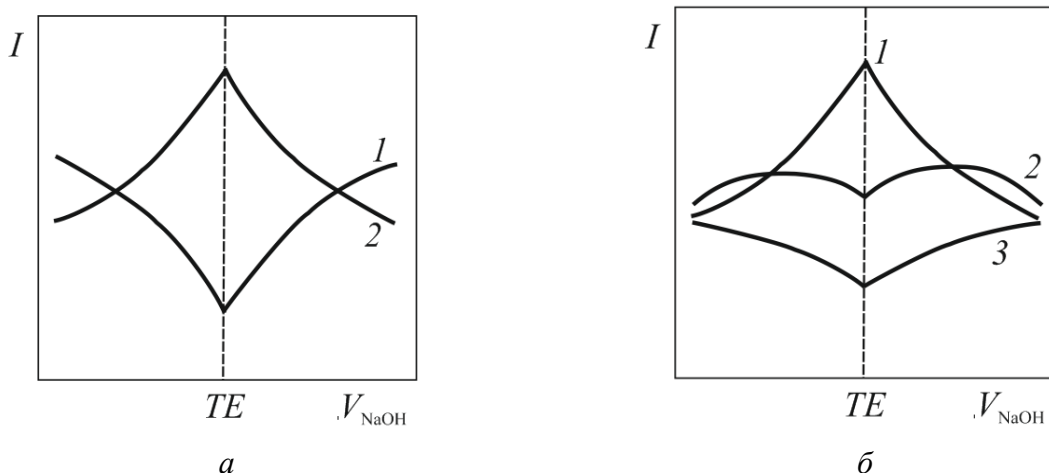


Рисунок 1.6 – Залежність форми кривих високочастотного титрування розчину HCl розчином NaOH від концентрації (а) і частоти струму (б): а – 1 –  $c(\text{HCl}) = 0,02 \text{ M}$ ,  $c(\text{NaOH}) = 0,2 \text{ M}$ ; 2 –  $c(\text{HCl}) = 0,002 \text{ M}$ ,  $c(\text{NaOH}) = 0,02 \text{ M}$ ; б – 1 – 5 МГц; 2 – 10 МГц; 3 – 20 МГц

Метод високочастотного титрування, як і метод прямої кондуктометрії, не вибірковий, дозволяє проводити аналіз речовин із нижньою межею концентрації  $10^{-3} \text{ M}$  і похибкою  $\pm 2 \%$ . Основна **перевага** методу – можливість аналізувати агресивні розчини, пасти, емульсії. Оскільки метод є безконтактним, то за титрування виключається поляризація електродів і їхня хімічна взаємодія з компонентами розчину.

Високочастотне титрування проводять у електролітичних комірках де розчин не має прямого контакту з електродами. Існує два основних типи безконтактних кондуктометричних комірок, які використовують для високочастотного титрування. Ємнісна  $C$ -комірка складається з кільцевих, прямокутних або круглих електродів, які контактують зі стінками скляного стакана, заповненого розчином електроліту. Електроди і шар електроліту, розташований симетрично електродам, утворюють конденсатор, стінки стакана слугують діелектриком. У індуктивній  $L$ -комірці ємність із діелектрика, заповнена електролітом, розміщується у полі котушки індуктивності, що викликає появу наведених струмів у розчині, який не має магнітних властивостей.

Залежно від типу комірки реактивна складова електропровідності є функцією ємності  $C$  або індуктивності  $L$ :

$$\lambda_{\text{акт}}^C = \omega C; \quad (1.19)$$

$$\lambda_{\text{реакт}}^L = \frac{1}{\omega} L. \quad (1.20)$$

Ємнісні комірки використовують для аналізу розчинів з низькою електропровідністю, індуктивні – з високою. Аналітичним сигналом може бути електропровідність (опір) або пов'язаний з нею параметр, наприклад,

електричний струм. Як прилад-індикатор використовують мікроамперметр або набір каліброваних конденсаторів.

## 1.6 Методика вимірювання електропровідності

Визначення електропровідності розчинів електролітів на практиці зводиться до вимірювання їхнього електричного опору на постійному або змінному струмі з використанням мостових або компенсаційних схем. Вимірювання на постійному струмі проводять рідко, оскільки необхідно вживати заходів для виключення впливу поляризаційного опору електродних процесів на одержані результати, що досягається використанням чотиризондової системи вимірювань, у якій два неполяризованих електроди повині бути оборотними за одним із іонів електроліту. Переважне поширення має метод вимірювання опору, заснований на використанні синусоїдальної змінної напруги частотою 0,5–10 кГц і амплітудою від декількох мВ до декількох В. Схема для вимірювань (міст Уїтстона) включає набір опорів  $R_1$ – $R_4$ , нуль-індикатор (детектор)  $A$ , генератор змінного струму (рис. 1.7).

Принцип вимірювань за допомогою мосту Уїтстона полягає в такому. Припустимо, що струм від генератора надходить у точку  $a$ , звідки розподіляється по двом маршрутам  $abc$  і  $adc$  і через точку  $c$  повертається до генератора. Значення опорів відрізків  $ab$ ,  $bc$ ,  $ad$  і  $dc$  відповідно дорівнюють  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  і  $R_4$ . Умовою відсутності струму на шкалі детектора струму  $A$  (амперметр або осцилограф) є однакові значення падіння напруги на плечах  $ab$  і  $ad$ ,  $bc$  і  $dc$ , тобто  $I_1R_1 = I_3R_3$ ,  $I_2R_2 = I_4R_4$ . Оскільки детектор показує відсутність різниці потенціалів між точками  $b$  і  $d$ , то  $I_1 = I_2$ ,  $I_3 = I_4$ . Таким чином, умовою балансу мосту (відсутності струму в вітці  $bd$ ) є:

$$\frac{I_1R_1}{I_2R_2} = \frac{I_3R_3}{I_4R_4} \text{ або } \frac{R_1}{R_2} = \frac{R_3}{R_4}. \quad (1.21)$$

Заміна каліброваного опору  $R_1$  коміркою, яка містить розчин електроліту з опором  $R_x$ , а  $R_2$  – набором каліброваних резисторів дозволяє розрахувати  $R_x$  за формулою:

$$R_x = R_2 \frac{R_3}{R_4}, \quad (1.22)$$

за умови, що опори  $R_3$  і  $R_4$  є одного порядку з  $R_x$ .

Визначення електропровідності можна проводити з точністю до 0,01 % за таких вимог: 1) точне регулювання температури (до  $\pm 0,005$  °C); 2) виключення поляризації електродів; 3) використання прецизійної вимірювальної техніки; 4) ретельної підготовки і проведення вимірювань. Вимірювання електропровідності електролітів проводять у спеціальних комірках у вигляді

ємностей, які мають вмонтовану пару електродів. Комірки, залежно від природи електроліту, виготовляють із хімічно стійкого скла, кварцу або полімерних матеріалів. Електроди комірок для кондуктометрії виготовляють із хімічно стійкого металу – платини, яку додатково платинують гальванічним способом, що значно збільшує площу їхньої поверхні. Це знижує густину струму на електродах і в значній мірі усуває вплив поляризації на результати вимірювань.

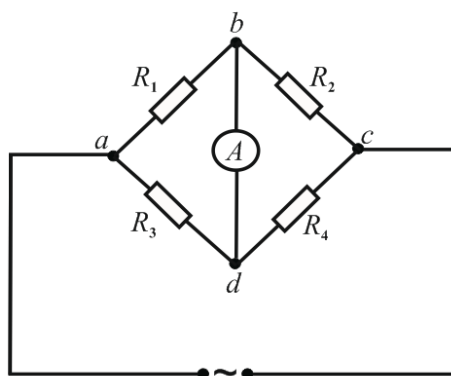


Рисунок 1.7 – Принципова схема для вимірювання опору розчинів електролітів

Відстань між електродами і їхні розміри вибирають залежно від інтервалу значень опору розчину: чим вищий опір, тим більша має бути площа електродів і менша відстань між ними.

Для визначення питомої електропровідності використовують рівняння:

$$R = \rho \cdot \frac{l}{S} = \frac{1}{\chi} \cdot \frac{l}{S}, \quad (1.23)$$

де  $R$  – експериментальне значення опору розчину.

Оскільки величини  $l$  і  $S$  для кожної комірки постійні, то можна записати:

$$\chi = \frac{K}{R}, \quad (1.24)$$

де  $K$  – коефіцієнт пропорційності (**константа комірки**),  $\text{см}^{-1}$ .

Константа комірки залежить від площі електродів, відстані між ними, форми комірки і об'єму розчину в ній.

Безпосередній розрахунок константи комірки неможливий. Її визначення проводять, використовуючи розчини солей з відомими значеннями  $\chi$ . Для точного визначення  $\chi$  електролітів, що мають малу концентрацію, необхідно враховувати власну електропровідність води. Значення електропровідності ретельно очищеної води, яка зберігається у кварцовому або срібному посуді без доступу повітря, складає  $4,4 \times 10^{-8} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ , а дистильованої води, яка містить

CO<sub>2</sub> і продукти розчинення скла – приблизно  $1 \times 10^{-6}$  См·см<sup>-1</sup>. Для точного визначення  $\chi$  дуже розбавлених електролітів необхідно з експериментального значення  $\chi_{\text{експ}}$  відняти  $\chi_{\text{H}_2\text{O}}$ :

$$\chi = \chi_{\text{експ}} - \chi_{\text{H}_2\text{O}} \quad (1.25)$$

Визначення константи комірки проводять так. У мірній колбі об'ємом 50 мл готують 0,04 М розчин КСl. Комірку, яка під час зберігання має бути заповнена дистильованою водою, ретельно миють, 2–3 рази ополіскують, а потім заповнюють 0,04 М розчином КСl і витримують 25–30 хв у термостаті за заданої температури. Електроди комірки підключають до ланцюга і проводять вимірювання. Потім визначають опір 0,02 та 0,01 М розчинів КСl. Для цього піпеткою відбирають 25 мл 0,04 М розчину КСl, виливають його у мірну колбу об'ємом 50 мл і доводять до мітки дистильованою водою. Миють комірку, 2–3 рази ополіскують 0,02 М розчином калій хлориду, потім заповнюють цим же розчином та після витримки у термостаті проводять вимірювання опору. Аналогічно визначають опір 0,01 М розчину КСl.

Таблиця 1.2 – Електропровідність розчинів калій хлориду, См·см<sup>-1</sup>

Температура, °С	Концентрація розчину калій хлориду, М		
	0,1	0,02	0,01
15	0,010 48	0,002 243	0,001 147
16	0,010 72	0,002 294	0,001 173
17	0,010 95	0,002 345	0,001 199
18	0,011 19	0,002 397	0,001 225
19	0,011 43	0,002 449	0,001 251
20	0,011 67	0,002 501	0,001 278
21	0,011 91	0,002 553	0,001 305
22	0,012 15	0,002 606	0,001 332
23	0,012 39	0,002 659	0,001 359
24	0,012 64	0,002 712	0,001 386
25	0,012 88	0,002 765	0,001 417

Використовуючи значення питомої електропровідності розчинів калій хлориду (табл. 1.2), розраховують константу  $K$  за формулою (1.23). Для подальших розрахунків використовують середнє арифметичне значення  $K$ . Одержане значення  $K$  дозволяє розрахувати питому електропровідність будь-якого іншого електроліту за величиною його опору.

## РОЗДІЛ 2 ПОТЕНЦІОМЕТРІЯ

### 2.1 Загальна характеристика методу

Потенціометричний метод, заснований на вимірюванні потенціалів електрохімічних систем, використовують для визначення фізико-хімічних характеристик, встановлення кінцевої точки титрування, вимірювання активностей речовин у розчинах електролітів.

Розрізняють пряму потенціометрію і потенціометричне титрування. **Пряма потенціометрія** об'єднує методи безпосереднього визначення активностей іонів або термодинамічних характеристик розчинів електролітів. Традиційно пряму потенціометрію розділяють на **іонометрію** (методи визначення концентрацій катіонів або аніонів), **редоксометрію** (методи визначення окисно-відновних потенціалів у розчинах), **pH-метрію** (методи визначення концентрації іонів водню у розчинах).

**Потенціометричне титрування** використовується для спостереження за ходом реакцій титрування і знаходження кінцевої точки титрування. Під час проведення потенціометричного титрування можливе використання реакцій заміщення, осадження, комплексоутворення, нейтралізації, окиснення-відновлення.

У потенціометричному аналізі використовують електрохімічні системи (комірки, елементи), що складаються з двох електродів. Електрод, потенціал якого залежить від активності іону, визначення якого проводять, називається **робочим** або **індикаторним**. Для вимірювання потенціалу індикаторного електрода використовують **електрод порівняння**, потенціал якого має постійне стабільне значення; електрод порівняння використовують як стандарт або еталон. Електроди можуть контактувати з одним і тим саме розчином електроліту (ланцюг без перенесення) або з різними за складом розчинами з рідинним контактом між ними (ланцюг із перенесенням).

**Перевагами** потенціометричних методів аналізу є можливість:

- 1) швидко проводити аналіз, який не потребує використання складного обладнання;
- 2) проводити аналіз у малих об'ємах електроліту;
- 3) проводити вимірювання в забарвлених та мутних розчинах, пастах, емульсіях, суспензіях, водних і змішаних водно-органічних розчинах;
- 4) проводити вимірювання в розчинах, які містять суміші електролітів, окисники і відновники, розчинах, для яких відсутні органічні індикатори або їхнє використання неможливе;
- 5) використовувати для аналізу реакції нейтралізації, осадження, комплексоутворення, окиснення-відновлення, заміщення;
- 6) просто і точно визначати кінцеву точку титрування;
- 7) повної або часткової автоматизації процесу вимірювань.

## 2.2 Сфери використання потенціометрії

Потенціометрія широко використовується для визначення різноманітних фізико-хімічних величин – зміни вільної енергії, ентропії і ентальпії під час протікання хімічних процесів, активності і коефіцієнтів активності іонів у водних і неводних розчинах та розплавах, констант нестійкості комплексних сполук, добутків розчинності, рН гідратуутворення, буферної ємності та ін.

Пряму потенціометрію використовують для контролю технологічних процесів у фармацевтичній, текстильній, гідрометалургійній промисловості, у виробництві паперу, напоїв, соків, вин, для проведення наукових досліджень.

Іонометрія використовується для прямого визначення концентрації або активностей катіонів і аніонів ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  та ін.). Потенціометричні датчики на основі закріплених на мембрані ферментів – *біосенсори* – використовуються у медицині для визначення мочевины, глюкози, холестерину.

рН-метрія використовується для визначення концентрації іонів водню під час проведення досліджень у біології, медицині, хімії, сільському господарстві, нафтовій, паперовій і харчовій промисловості, гальванотехніці.

Потенціометричне титрування використовують для визначення концентрацій однієї або декількох речовин, присутніх у розчині, констант нестійкості, констант дисоціації, добутків розчинності, окисно-відновних потенціалів електрохімічних систем.

## 2.3 Теоретичні основи потенціометрії

В основі потенціометричного методу аналізу лежить рівняння Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}, \quad (2.1)$$

де  $E^0$  – стандартне значення потенціалу електрода, В;

$R$  – універсальна газова стала,  $R = 8,31$  (Дж·моль)/К;

$T$  – термодинамічна температура, К;

$z$  – кількість електронів, які беруть участь в елементарному акті електродної реакції;

$F$  – стала Фарадея,  $F = 96\,500$  Кл;

$a_{\text{Ox}}$ ,  $a_{\text{Red}}$  – відповідно активності окисленої і відновленої форм речовини, М.

Рівняння (2.1) встановлює зв'язок між значенням рівноважного потенціалу електрода й активністю потенціалвизначальних іонів у розчині. Активність іонів, зі свого боку, пов'язана з їхньою аналітичною концентрацією:

$$a = fc, \quad (2.2)$$

де  $f$  – коефіцієнт активності електроліту;

$c$  – аналітична концентрація електроліту, М.

Причиною виникнення потенціалу є наявність впорядкованого розподілу зарядів на границі розділу фаз. Такий розподіл не порушує електронейтральності системи загалом, однак це не розповсюджується відносно окремо взятої фази (твердого тіла, розчину, газу). Залежно від умов, фаза може мати надлишок позитивних або негативних зарядів. Це приводить до формування обкладки з протилежно заряджених електричних часток (електронів або іонів) і обумовлює виникнення різниці потенціалів між фазами.

Зокрема, це явище спостерігається під час занурення металу у розчин його солі. Згідно з сучасними уявленнями, кристалічна решітка металів побудована з іонів та електронів, які вільно рухаються в решітці. У розчині електроліту метал також знаходиться у вигляді іонів. Якщо іони перейдуть з поверхні металу в розчин електроліту, він одержить надлишковий позитивний заряд, а метал – надлишковий негативний заряд. Його зовнішню обкладку утворять катіони металу, які перейшли до розчину, а внутрішню – електрони, притягнуті до границі розділу фаз силами електростатичної взаємодії. Схема подвійного електричного шару, яка виникне у цьому випадку, показана на рисунку 2.1, а. Вперше така модель подвійного електричного шару була запропонована Гельмгольцем. Якщо катіони переходять із розчину на поверхню металу, зовнішня обкладка подвійного електричного шару складається з аніонів і має негативний заряд.

Подальший розвиток теорії подвійного шару пов'язаний з урахуванням впливу на його властивості концентрації і температури електроліту. Гуї і Чапман зазначили, що фіксоване положення іонів у подвійному шарі неможливе, оскільки, крім електростатичних сил, які виникають між металом і іонами, на останні повинні впливати сили теплового молекулярного руху. Накладання цих сил обумовлює дифузійний розподіл іонів у розчині з густиною заряду, яка зменшується по мірі віддалення від поверхні металу (рис. 2.1, б). Тому в цій моделі для знаходження залежності потенціалу від заряду не можна використовувати загальновідоме рівняння плоского конденсатора.

Штерном була запропонована адсорбційна модель подвійного електричного шару (рис. 2.1, в). Він допустив, що деяка частина іонів утримується поблизу поверхні розділу «метал – електроліт», утворюючи конденсовану обкладку подвійного шару (шар Гельмгольца) з товщиною, яка відповідає середньому радіусу іонів електроліту. Інші іони, які входять у конденсовану обкладку, але не жорстко утримуються на поверхні розділу, мають дифузійний розподіл із поступовим зменшенням густини заряду. Крім того, іони в конденсованій обкладці утримуються не лише електростатичними силами, а й силами специфічної адсорбції неелектричної природи. Тому у розчинах, які містять поверхнево-активні речовини, їхня кількість у подвійному шарі може бути не еквівалентною заряду поверхні металу, а бути більшою його на деяку величину, яка залежить від властивостей іонів і заряду металу.

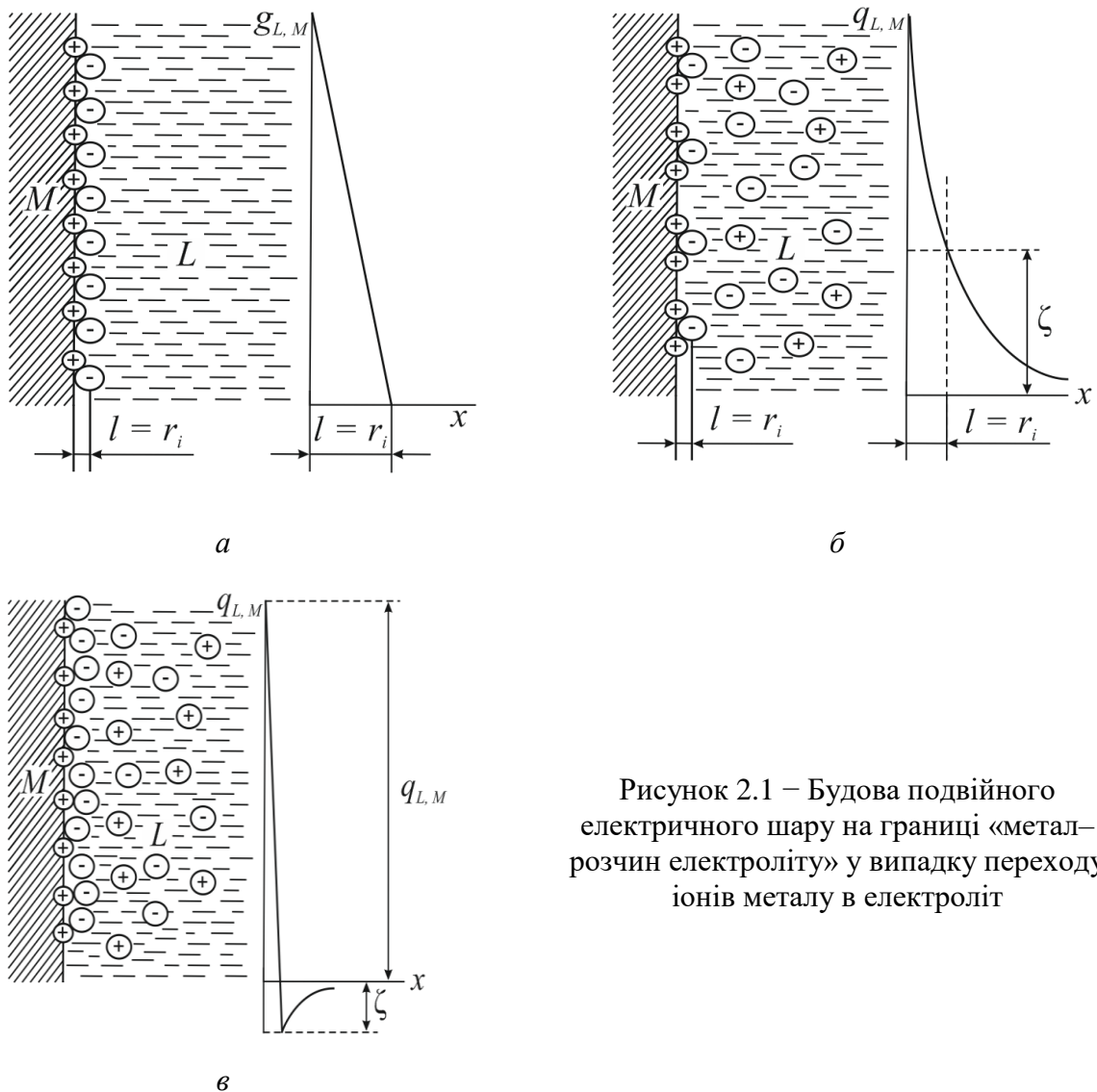


Рисунок 2.1 – Будова подвійного електричного шару на границі «метал–розчин електроліту» у випадку переходу іонів металу в електроліт

Такий же механізм виникнення потенціалу спостерігається в системах, що складаються з двох рідких фаз, розділених мембраною, яка є проникною лише для одного визначеного виду іонів.

Експериментальне визначення абсолютного значення потенціалу електрода неможливе. Потенціал окремого електрода може бути визначений лише відносно потенціалу іншого електрода – електрода порівняння. Таким чином, **електродний потенціал** – електрорушійна сила (е.р.с.) електрохімічної системи, який складається з двох електродів, потенціал одного з яких (робочого) необхідно визначити, а потенціал другого (електрода порівняння) має постійне значення. Оскільки електрохімічна система (елемент) повинна містити мінімум два електроди, то іноді окремий електрод називають **напівелементом**.

У практиці потенціометричних вимірювань використовують такі типи електродів: першого і другого роду, газові, окисно-відновні і мембранні електроди.



### 2.3.1 Електроди першого роду

До електродів цього типу відносяться електроди, які складаються з металу (металоїду), зануреного в розчин, який містить катіони металу або аніони металоїду. Схематично їх можна подати у вигляді  $M^{z+}|M$  або, якщо електрод – металоїд –  $Me^{z-}|Me$ .

Електродна реакція має вигляд:



відповідно, рівняння Нернста для металевих електродів першого роду:

$$E_{M^{z+}/M} = E_{M^{z+}/M}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{M^{z+}}}{a_M}, \quad (2.5)$$

і для металоїдного електроду першого роду:

$$E_{Me/Me^{z-}} = E_{Me/Me^{z-}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Me}}{a_{Me^{z-}}}. \quad (2.6)$$

З урахуванням того, що активність чистої твердої речовини для заданих умов (температури і тиску) постійна і дорівнює одиниці, рівняння 2.5–2.6 можна спростити:

$$E_{M^{z+}/M} = E_{M^{z+}/M}^0 + \frac{b^0}{z} \lg a_{M^{z+}}; \quad (2.7)$$

$$E_{Me/Me^{z-}} = E_{Me/Me^{z-}}^0 - \frac{b^0}{z} \lg a_{Me^{z-}}; \quad (2.8)$$

де  $b^0 = 2,303 \frac{RT}{F}$ .

За температури 25 °С і тиску 1 атм  $b^0 = 0,0592$  В.

З рівнянь (2.7 і 2.8) виходить, що потенціал електроду першого роду насамперед залежить від активності лише одного виду іонів, яка може бути пов'язана з активністю інших іонів розчину іонними рівновагами. Для металевих електродів першого роду такими іонами є катіони металу, а для металоїдних електродів першого роду – аніони металоїду.

Прикладом металевих електродів першого роду є срібло, занурене у розчин аргентум нітрату. Такий електрод записується як  $Ag^+|Ag$  і йому відповідає реакція:



електродний потенціал якої:

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + b^0 \lg a_{\text{Ag}^+}. \quad (2.10)$$

Після підстановки числових значень  $E^0$  і  $b^0$ :

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = +0,799 + 0,059 \lg a_{\text{Ag}^+}. \quad (2.11)$$

Прикладом металоїдного електрода першого роду є селеновий електрод –  $\text{Se}^{2-}|\text{Se}$ :



$$E_{\text{Se}/\text{Se}^{2-}} = E_{\text{Se}/\text{Se}^{2-}}^0 - \frac{b^0}{2} \lg a_{\text{Se}^{2-}}; \quad (2.13)$$

$$E_{\text{Se}/\text{Se}^{2-}} = -0,92 - 0,031 \lg a_{\text{Se}^{2-}}. \quad (2.14)$$

### 2.3.2 Електроди другого роду

Електроди другого роду складаються з металу, вкритого шаром його важкорозчинної сполуки (солі, оксиду, гідроксиду) і зануреного у розчин, який містить аніон важкорозчинної сполуки. Схематично такий електрод можна представити як  $\text{A}^{z-}|\text{MA}, \text{M}$ .

Рівняння електродної реакції електрода другого роду:



Рівняння електродного потенціалу:

$$E_{\text{A}^{z-}/\text{MA}/\text{M}} = E_{\text{A}^{z-}/\text{MA}/\text{M}}^0 + \frac{b^0}{z} \lg \frac{a_{\text{MA}}}{a_{\text{M}} \cdot a_{\text{A}^{z-}}}. \quad (2.16)$$

Враховуючи, що активності металу  $\text{M}$  і важкорозчинної сполуки  $\text{MA}$  постійні, рівняння потенціалу електрода другого роду можна спростити:

$$E_{\text{A}^{z-}/\text{MA}/\text{M}} = E_{\text{A}^{z-}/\text{MA}/\text{M}}^0 - \frac{b^0}{z} \lg a_{\text{A}^{z-}}. \quad (2.17)$$

Таким чином, потенціал електрода другого роду визначається активністю аніону важкорозчинної сполуки. Значення потенціалів електродів другого роду легко відтворюються і відрізняються стабільністю, тому електроди цього типу

часто використовують як електроди порівняння. Для потенціометричного аналізу найчастіше використовують каломельний, ртутно-сульфатний, ртутно-оксидний, хлоридсрібний електроди.

**Каломельний електрод.** Каломельний електрод складається зі ртуті, яка вкрита пастою з суміші каломелі з ртуттю і занурена в розчин калій хлориду:  $\text{Cl}^-|\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}$ . Електродна реакція полягає у відновленні каломелі до металевої ртуті з одночасним утворенням аніону хлору:



Потенціал каломельного електроду є оборотним відносно іонів хлору:

$$E_{\text{Cl}^-/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} = E_{\text{Cl}^-/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}}^0 - b^0 \lg a_{\text{Cl}^-}, \quad (2.19)$$

і визначається їхньою активністю.

Використовують каломельні електроди з насиченим розчином, 1 М і 0,1 М розчинами КСl.

Каломельний електрод доцільно використовувати для вимірювань потенціалів розчинів, які містять хлориди.

**Ртутно-сульфатний електрод.** У ртутно-сульфатному електроді ртуть, вкрита шаром пасти зі ртуті і гідраргірум(I) сульфату, занурена у розчин сульфатної кислоти:  $\text{SO}_4^{2-}|\text{Hg}_2\text{SO}_4, \text{Hg}$ . Ртутно-сульфатний електрод відрізняється високою відтворюваністю і стабільністю потенціалу під час зберігання. Недоліком електроду є доволі велика розчинність гідраргірум(I) сульфату ( $DP = 6,3 \times 10^{-7}$ ) і можливість його гідролізу. Потенціалутворююча реакція має вигляд:

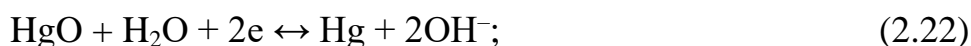


Рівняння потенціалу електрода:

$$E_{\text{SO}_4^{2-}/\text{Hg}_2\text{SO}_4, \text{Hg}} = +0,6156 - \frac{b^0}{2} \lg a_{\text{SO}_4^{2-}}. \quad (2.21)$$

Ртутно-сульфатний електрод доцільно використовувати у розчинах сульфатної кислоти або її солей.

**Ртутно-оксидний і сурм'яний електроди.** Ртутно-оксидний і сурм'яний електроди відносяться до металоксидних електродів, у яких аніоном важкорозчинної сполуки є іон гідроксилу. Електродним процесам ртутно-оксидного і сурм'яного електродів:



відповідають наступні рівняння потенціалів:

$$E_{\text{OH}^-/\text{HgO}/\text{Hg}} = +0,92 - b^0 \lg a_{\text{OH}^-}; \quad (2.24)$$

$$E_{\text{OH}^-/\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Sb}} = +0,145 - b^0 \lg a_{\text{OH}^-}. \quad (2.25)$$

Металоксидні електроди, як і всі інші електроди другого роду, оборотні не лише відносно аніонів важкорозчинної сполуки, але й відносно іонів водню, оскільки іонний добуток води:

$$K_w = a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-}, \quad (2.26)$$

за заданої температури постійний для будь-якого водного розчину електроліту. Підстановка  $a_{\text{OH}^-}$  з рівняння (2.26) у рівняння (2.24–2.25) спричиняє:

$$E_{\text{OH}^-/\text{HgO}/\text{Hg}} = +0,92 - b^0 K_w + b^0 \lg a_{\text{H}^+}; \quad (2.27)$$

$$E_{\text{OH}^-/\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Sb}} = +0,145 - b^0 K_w + b^0 \lg a_{\text{H}^+}. \quad (2.28)$$

За 25 °С рівняння (2.27 і 2.28) після підстановки числових значень набувають такого вигляду:

$$E_{\text{OH}^-/\text{HgO}/\text{Hg}} = +0,92 - 0,059\text{pH}; \quad (2.29)$$

$$E_{\text{OH}^-/\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Sb}} = +0,145 - 0,059\text{pH}. \quad (2.30)$$

Металоксидні електроди можна використовувати як електроди порівняння у розчинах кислот і лугів, оскільки потенціалвизначальними іонами в них є іони водню і гідроксилу. Помітна розчинність гідраргірум(I) оксиду в кислотах обмежує область використання ртутно-оксидного електрода розчинами з  $\text{pH} > 7$ . Сурм'яний електрод, внаслідок нестійкості складу його поверхневого оксиду, використовується як індикаторний електрод для приблизного визначення рН у помірно кислих або нейтральних розчинах та для проведення потенціометричного титрування. Як електрод порівняння його використовувати не можна.

**Хлоридсрібний електрод.** Хлоридсрібний електрод становить систему  $\text{Cl}^-/\text{AgCl}/\text{Ag}$ , що складається зі срібного дроту, вкритого аргентум хлоридом і зануреного у розчин калій хлориду. Електрод відрізняється високою стабільністю. Його потенціалу відповідає рівняння:

$$E_{\text{Cl}^-/\text{AgCl}/\text{Ag}} = +0,2224 - b^0 \lg a_{\text{Cl}^-}. \quad (2.31)$$

Хлоридсрібний електрод доцільно використовувати для вимірювання потенціалів у системах, що містять хлориди або хлоридну кислоту. Недоліком електрода є значний вплив температури на величину його потенціалу.

### 2.3.3 Газові електроди

Газовий електрод становить напівелемент, що складається з металевого провідника, що одночасно контактує з відповідним газом і розчином, який містить цей газ в іонізованій формі. Металевий провідник у газових електродах не тільки забезпечує встановлення контакту між газом і його іонами, але й повинен прискорювати встановлення електродної рівноваги, тобто повинен бути каталізатором процесу. Крім того, потенціал металу не повинен залежати від активності інших іонів розчину, а електрод мати максимально розвинену поверхню розділу, на якій протікає оборотна реакція переходу газу в іонну форму. Краще за інші метали цим вимогам відповідає платина – тому вона найбільш часто використовується для створення газових електродів. Для отримання розвиненої поверхні на платину електрохімічним способом наносять платинову чернь, яка є порошкоподібним осадом цього металу. Газові електроди дуже чутливі до зміни стану поверхні, особливо до отруєння їх речовинами-деактиваторами (каталітичними отрутами – сполуками ртуті, миш'яку, селену). Тому для одержання відтворюваних результатів газові електроди конструюють лише з високочистих речовин.

**Водневий електрод.** Газовий водневий електрод можна подати схемою  $H^+|H_2, Pt$ . Йому відповідає реакція:



Потенціал водневого електрода визначається рівнянням:

$$E_{H^+/H_2, Pt} = E_{H^+/H_2, Pt}^0 + \frac{b^0}{2} \lg \frac{a_{H^+}^2}{p_{H_2}}. \quad (2.33)$$

З рівняння (2.33) виходить, що потенціал водневого електрода визначається не лише активністю іонів гідрогену, але й парціальним тиском газоподібного водню. Водневий електрод з активністю іонів і тиском газоподібного водню, які дорівнюють одиниці, називається **стандартним водневим електродом**. Відповідно до визначення умовної шкали потенціалів стандартний потенціал водневого електрода за всіх температур дорівнює нулю, тобто замість (2.33) можна записати:

$$E_{H^+/H_2, Pt} = 0 + b^0 \lg \frac{a_{H^+}^2}{p_{H_2}}. \quad (2.34)$$

За парціального тиску водню 1 атм, рівняння (2.34) спрощується до:

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2, \text{Pt}} = b^0 \lg a_{\text{H}^+}, \quad (2.35)$$

або до:

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2, \text{Pt}} = -0,059\text{pH}. \quad (2.36)$$

Таким чином, потенціал водневого електрода за певних умов є безпосередньою функцією рН.

Рівновага (2.32) у розчині встановлюється лише на деяких металах (Pt, Pd, Ni) зі спеціально підготованою поверхнею, на яку нанесений метал у тонкодисперсній активній формі. Відтворюваність потенціалу водневого електрода залежить від виконання певних умов: використання електроліту і водню високого ступеня чистоти, навантаження електроду малими струмами. Особливо небезпечними для водневого електроду є наявність у розчині іонів гідраргіуму, сірководню, водень арсеніду, які адсорбуючись на поверхні металу, перешкоджають встановленню рівноваги. Небажаною домішкою є й кисень, який може реагувати на поверхні платини з воднем, утворюючи воду, що порушує електродну рівновагу  $2\text{H}^+ = \text{H}_2$ .

#### 2.3.4 Окисно-відновні електроди

Окисно-відновний електрод (редокс-електрод) – напівелемент, який складається з інертного металевго провідника, зануреного у розчин, що містить речовину одночасно в окисленій і відновленій формі. Інертний метал (зазвичай Pt) у такому розчині виконує роль передатчика електронів і, обмінюючись електронами з учасниками окисно-відновної реакції, набуває значення потенціалу встановленої рівноваги. Металевий провідник окисно-відновного електрода повинен задовольняти таким же вимогам, що і в газових електродах.

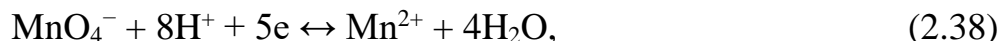
Розрізняють прості та складні окисно-відновні електроди. У першому випадку електродна реакція зводиться до зміни валентності іонів без зміни їхнього складу:



і відповідний редоксі-електрод можна записати як Ox, Red| Pt. Потенціал простого редоксі-електрода залежить лише від активностей окисленої та відновленої форми речовини.

У складних редоксі-системах реакція супроводжується не лише зміною валентності іонів, але й зміною їхнього складу. Зазвичай в таких реакціях беруть участь іони водню і молекули води. Участь останньої не впливає на значення потенціалу, оскільки активність води, за виключенням

концентрованих розчинів добре розчинних сполук, залишається практично незмінною. Наприклад, для системи « $\text{MnO}_4^- - \text{Mn}^{2+}$ », у якій протікає електродна реакція:



потенціалу електрода відповідає рівняння:

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{b^0}{5} \lg \frac{a_{\text{MnO}_4^-} a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{Mn}^{2+}}}. \quad (2.39)$$

Дослідження залежності потенціалів складних окисно-відновних електродів від рН розчину може стати джерелом інформації щодо механізму окисно-відновної реакції. Водночас складні редокс-електроди можна використовувати як індикаторні під час вимірювання рН.

**Хінгідронний електрод.** Хінгідронний електрод – окисно-відновний електрод, що складається з органічних речовин і платинового провідника. Цей електрод використовується для визначення рН кислих і слаболужних середовищ.

Хінгідрон  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$  або  $\text{X} \cdot \text{H}_2\text{X}$  – еквімолекулярна суміш хінону  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$  (X) і гідрохінону  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$  ( $\text{H}_2\text{X}$ ). У водному розчині гідрохінон дисоціює:



Утворений за реакцією (2.40) хінон у кислому середовищі відновлюється до гідрохінону і потенціалутворювальна реакція має вигляд:



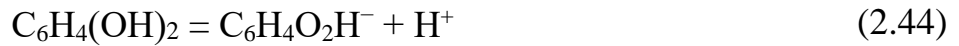
Потенціал системи виражається рівнянням:

$$E_{\text{хінг}} = E_{\text{хінг}}^0 + \frac{b^0}{2} \lg \frac{a_{\text{X}} a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{H}_2\text{X}}}, \quad (2.42)$$

або, приймаючи до уваги, що  $a_{\text{X}} = a_{\text{H}_2\text{X}}$ :

$$E_{\text{хінг}} = E_{\text{хінг}}^{0/} - b^0 \text{pH}. \quad (2.43)$$

Константа  $E_{\text{хінг}}^{0/}$  – нормальний потенціал хінгідронного електрода у розчині з рН = 0 дорівнює + 0,6992 В. Потенціал електрода, згідно з рівнянням (2.43), має прямолінійну залежність від рН в інтервалі 0,5–8,5. Це пов'язане з тим, що гідрохінон дисоціює як слабка двохосновна кислота у дві стадії:



У кислих розчинах рівновага практично повністю зміщена вліво, тобто гідрокінон знаходиться у недисоційованому стані. Під час підвищення рН розчину гідрокінон все більше іонізується і умова  $a_x = a_{\text{H}_2\text{X}}$  не виконується. У слаболужних розчинах  $a_{\text{H}_2\text{X}} < a_x$  і, згідно (2.42), потенціал хінгидронного електрода приймає більш позитивні значення, ніж це впливає з рівняння (2.43). Крім того, хінон у розчинах, які контактують із киснем (повітрям), поступово піддається окисненню, швидкість якого зростає за переходу до лужних середовищ.

Точне рівняння залежності потенціалу хінгидронного електрода від рН має вигляд:

$$E_{\text{хінг}} = 0,6992 + \frac{b^0}{2} \lg(a_{\text{H}^+}^2 + K_{a1}a_{\text{H}^+} + K_{a1}K_{a2}), \quad (2.46)$$

у якому величини  $K_{a1} = 10^{-9,8}$  і  $K_{a2} = 10^{-10,4}$  відповідають першій і другій константі дисоціації гідрокінону.

### 2.3.5 Мембранні електроди

Механізм утворення потенціалу, розглянутий у розділі 2.3, належить до випадку контакту твердого тіла і розчину електроліту. Однак також є можливою ситуація, коли з суміші іонів, які містяться у розчині, через міжфазну границю проходять лише іони одного визначеного виду і за ними легко встановлюється рівновага, а для інших іонів внаслідок просторових обмежень (розміри іонів більше розмірів пор) або обмежень хімічної природи рівновага не встановлюється. На міжфазній границі виникає **мембранний потенціал**, величина якого пов'язана з активністю (концентрацією) потенціалвизначальних іонів відповідною константою реакції (константою обміну або розподілу). Таким чином, мембранний потенціал можна використовувати для селективного визначення іонів у розчинах електролітів. Тому мембранні електроди також називають **іоноселективними**.

Мембранні іоноселективні електроди, які використовують для потенціометричних вимірювань, можна розділити на такі типи:

- 1) електроди з рідкими мембранами;
- 2) скляні електроди;
- 3) електроди з твердими мембранами.

Всі типи іоноселективних електродів мають вбудований (внутрішній) електрод порівняння. Крім того, для реалізації замкнутого ланцюга необхідним є використання зовнішнього електрода порівняння, який розміщується у



досліджуваному розчині. Зазвичай, але не обов'язково, обидва електроди порівняння є однаковими.

**Електроди з рідкими мембранами.** Чутливим елементом таких електродів є іонообмінна мембрана  $M$  з нерозчинної у воді речовини  $K_M R$ , яка розміщується між двома водними розчинами  $L_1$  і  $L_2$  (рис. 2.2, *a*). Наприклад, під час занурення катіонообмінної мембрани у розчин електроліту відбувається її іонізація на рухливі катіони  $K_M^+$ , здатні до обміну з катіонами розчину, і закріплені в матриці мембрани нерухомі аніони  $R^-$ . Таким чином, через границю розділу з мембраною можуть проходити лише катіони розчину  $K_L^+$ , а аніони практично не проникають з розчину у мембрану.

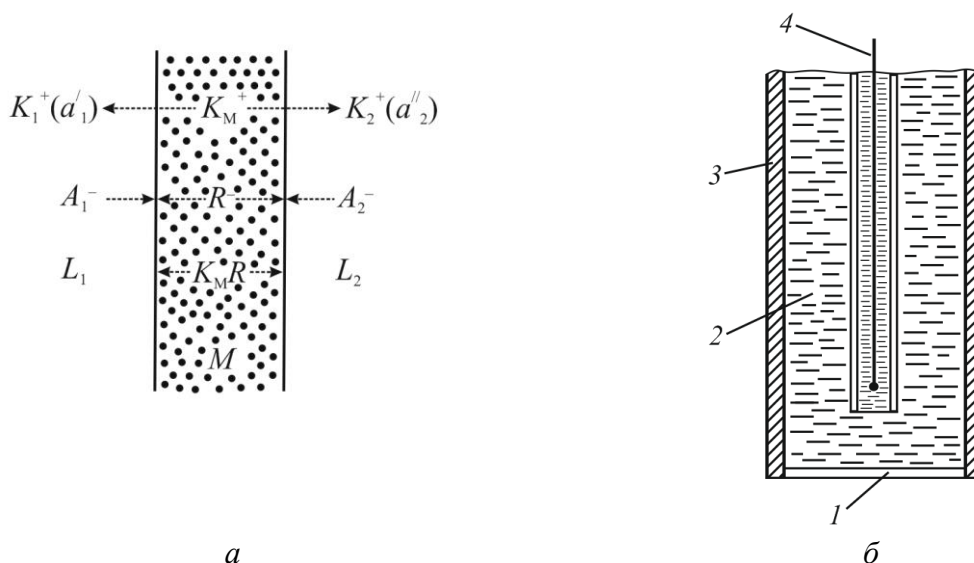
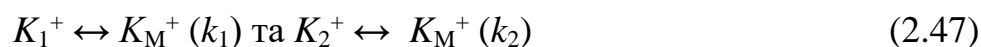


Рисунок 2.2 – Принципова схема (*a*) і конструкція (*б*) електрода з рідкою мембраною:  
 1 – мембрана; 2 – рідкий органічний іоніт; 3 – корпус; 4 – електрод порівняння  
 (хлоридсрібний з загущеним електролітом)

В умовах рівноваги розподіл катіонів  $K_1^+$  і  $K_2^+$  між водним розчином і мембраною визначається відповідними коефіцієнтами розподілу ( $k_1$  і  $k_2$ ):



і мембранний потенціал  $E_M$  описується рівнянням:

$$E_M = \frac{RT}{F} \ln \left[ \frac{(a_1' + \frac{u_2 k_2}{u_1 k_1} a_2')}{(a_1'' + \frac{u_2 k_2}{u_1 k_1} a_2'')} \right], \quad (2.48)$$

де  $u$  – рухливість дисоційованих іонів  $K_M^+$  у мембрані,

$a_1', a_1'', a_2', a_2''$  – активність катіонів у розчинах  $L_1$  і  $L_2$ , розділених мембраною.

Рівняння (2.48) показує, що селективність у системі з двома катіонами  $K_1^+$  і  $K_2^+$  залежить від відношення коефіцієнтів розподілу і їхньої рухливості.

Конструкція електрода з рідкою мембраною показана на рисунку 2.2, б. Мембранна рідина (органічний іонообмінник) 3 знаходиться у скляному корпусі 4, закритому знизу целюлозною плівкою 1. Внутрішній електрод порівняння складається з корпусу 5, заповненого загущеним розчином електроліту 6, у якому розташований срібний дріт 7, вкритий шаром хлориду срібла. Органічна рідина, яка заповнює простір між целюлозною плівкою і електродом порівняння, є робочою мембраною електрода. Потенціал електрода залежить від складу розчину. Час його встановлення і внутрішній опір електрода залежать від товщини шару органічної рідини.

Як приклад, на рисунку 2.3, а показана залежність потенціалу електрода від активності іонів кальцію (крива 1). У кальцієвому електроді використана мембрана на основі 0,1 М розчину кальцієвої солі додецилфосфорної кислоти в диоктилфенілфосфонаті. У інтервалі концентрацій  $10^{-5}$ – $10^{-1}$  М потенціал електрода слідує рівнянню Нернста. За концентрацій нижче  $10^{-6}$  М електрод не реагує на зміну активності іонів кальцію внаслідок малої розчинності кальцієвої солі у воді. На кривій 2 показана калібрувальна крива електрода на основі рідкого іоніту, який містить тіокислу активну групу і є селективним відносно іонів купруму. Поява плато на кривій за малих концентрацій іону  $\text{Cu}^{2+}$  пояснюється тими саме причинами, що й для кальцієвого електрода.

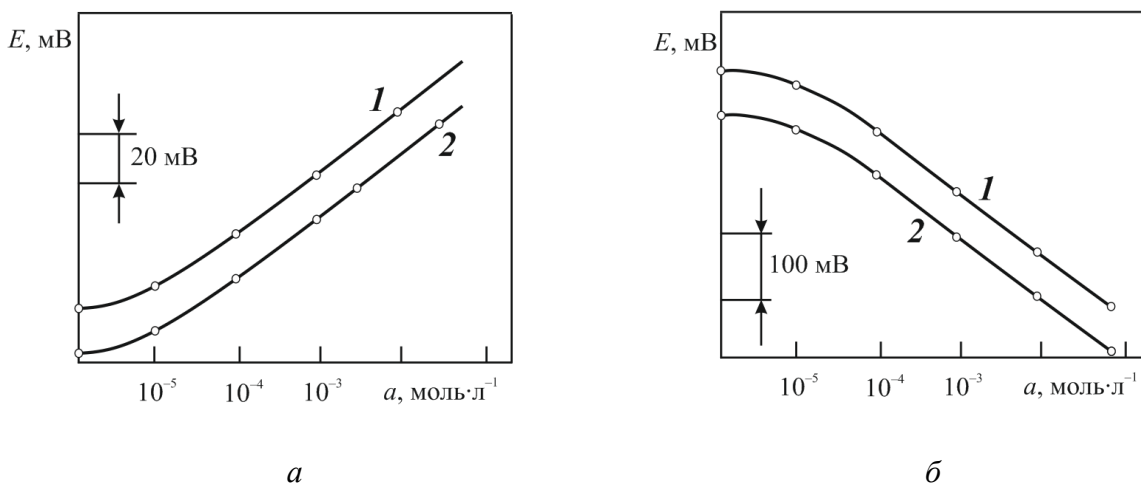


Рисунок 2.3 – Калібрувальні криві іонселективних електродів: а – селективних відносно  $\text{Ca}^{2+}$  (1) і  $\text{Cu}^{2+}$  (2); б – селективних відносно  $\text{NO}_3^-$  (1) і  $\text{ClO}_4^-$  (2)

Для одержання селективних електродів з аніонною функцією необхідно використовувати активні групи з позитивним зарядом. Найважливішим класом таких речовин є комплекси перехідних металів із розгалуженим органічним лігандом, який містить *o*-фенантролінову хелатну групу. Як аніонообмінники використовують солі типу  $\text{FeL}_3(\text{NO}_3)_2$ , де L – відповідний фенантроліновий ліганд. На рисунку 2.3, б подані калібрувальні криві електродів, селективних до

нітрат-іонів (крива 1) і перхлорат-іонів (крива 2). Як іоніти використані комплекси металів. Криві мають зворотній нахил; це пояснюється тим, що через мембрану переносяться аніони і знак перед логарифмом у рівнянні Нернста змінюється.

**Скляний електрод.** Скляний електрод займає проміжне місце між електродами з рідкими і твердими мембранами. Скло є твердою переохолодженою рідиною, яка є сумішшю різних силікатів (рис. 2.4).



Рисунок 2.4 – Структура скла

Структура скла – трьохмірна сітка, побудована з кремнійкисневих ланцюгів. Пустоти у сітці зайняті катіонами лужних металів, які утримуються в них завдяки електростатичним силам сусідніх атомів кисню. Ці катіони здатні до оборотного процесу заміщення на катіони розчину без порушення структури сітки, тому скло є твердим іонообмінником.

Електрод становить скляну ємність, активна частина якої – шарик (рис. 2.5) – виготовлена зі спеціального скла (часто з домішками оксидів Li, Cs, R3E) товщиною декілька мкм. В електрод заливають розчин хлоридної кислоти (зазвичай 0,1 М) і розміщують хлоридсрібний електрод. Перед початком роботи скляний електрод деякий час вимочують у розчині хлоридної кислоти.

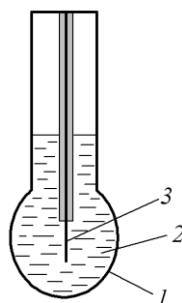


Рисунок 2.5 – Конструкція скляного електрода: 1 – скляна мембрана; 2 – розчин 0,1 М HCl; 3 – срібний дріт, вкритий шаром AgCl

Скляний електрод відрізняється від інших електродів тим, що у електродній реакції не беруть участь електрони. Електродна реакція полягає

в обміні іонів гідрогену (або інших катіонів) між двома фазами – розчином і склом:

$$H^+_{p-n} = H^+_{ск} \quad (2.49)$$

Рівняння потенціалу електрода має вигляд:

$$E_{ск} = E_{ск}^0 + b^0 \lg \frac{a_{H^+_{p-n}}}{a_{H^+_{ск}}} \quad (2.50)$$

Проте насправді в реакцію обміну вступають іони лужного металу ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Li^+$ ), які входять до складу скла. Разом із тим іони металу частково заміщуються на іони гідрогену, а самі переходять у розчин:



Рівновазі (2.51) відповідає константа обміну  $K_{обм}$ :

$$K_{обм} = \frac{a_{H^+_{p-n}} a_{M^+_{ск}}}{a_{H^+_{ск}} a_{M^+_{p-n}}} \quad (2.52)$$

Величина  $K_{обм}$  залежить від властивостей скла і температури. Для звичайних скляних електродів вона лежить в межах  $10^{-1}$ – $10^{-15}$ .

Якщо припустити, що для цього сорту скла сума активностей іонів гідрогену і лужного металу є постійною ( $a_{H^+_{ск}} + a_{M^+_{ск}} = A$ ), то константа обміну матиме вигляд:

$$K_{обм} = \frac{a_{H^+_{p-n}} (A - a_{H^+_{ск}})}{a_{H^+_{ск}} a_{M^+_{p-n}}} \quad (2.53)$$

Розв'язання (2.53) відносно  $\frac{a_{H^+_{p-n}}}{a_{H^+_{ск}}}$  дає:

$$\frac{a_{H^+_{p-n}}}{a_{H^+_{ск}}} = \frac{(a_{H^+_{ск}} + K_{обм} a_{M^+_{п-н}})}{A} \quad (2.54)$$

Підстановка (2.54) в рівняння електродного потенціалу (2.50) дає:

$$E_{ск} = E_{ск}^0 + b^0 \lg (a_{H^+_{п-н}} + K_{обм} a_{M^+_{п-н}}), \quad (2.55)$$

де постійна для кожного електрода величина  $\frac{RT}{zF} \ln a$  введена у стандартний потенціал скляного електрода  $E_{\text{ск}}^0$ .

З останнього рівняння видно, що потенціал скляного електрода визначається активністю іонів гідрогену і лужного металу.

У кислих, нейтральних і лужних (з рН до 12) розчинах  $a_{\text{H}^+} \gg K_{\text{обм}} a_{\text{M}^+}$  і рівняння (2.55) спрощується до:

$$E_{\text{ск}} = E_{\text{ск}}^0 - b^0 \lg a_{\text{H}^+} = E_{\text{ск}}^0 + b^0 \text{pH}. \quad (2.56)$$

У таких розчинах потенціал скляного електрода залежить лише від активності іонів гідрогену і його можна використовувати як індикаторний електрод за кислотно-основного титрування.

Якщо  $a_{\text{H}^+} < K_{\text{обм}} a_{\text{M}^+}$  (у лужному середовищі), рівняння (2.56) приймає вигляд:

$$E_{\text{ск}} = E_{\text{ск}}^{0'} + b^0 \lg a_{\text{M}^+}, \quad (2.57)$$

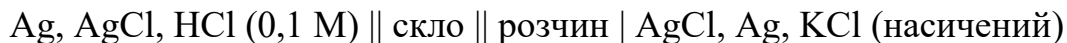
де у величину  $E_{\text{ск}}^{0'}$  входить  $b^0 \lg K_{\text{обм}}$ , що містить константу обміну. З останнього рівняння випливає, що потенціал скляного електрода залежить від активності катіона луку і його можна використовувати для визначення активності катіонів відповідного лужного металу.

Якщо джерелом катіонів у розчині є тільки луг, то  $a_{\text{M}^+} = a_{\text{H}^+}$  і, оскільки  $a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-} = K_{\text{w}}$ , можна записати:

$$E_{\text{ск}} = E_{\text{ск}}^{0''} - b^0 \lg a_{\text{H}^+} = E_{\text{ск}}^{0''} + b^0 \text{pH}. \quad (2.58)$$

Звідси випливає, що в кислих і лужних розчинах потенціал скляного електрода є функцією активності іонів гідрогену. Кожній області рН відповідає своє значення стандартного потенціалу ( $E_{\text{ск}}^{0'}$  і  $E_{\text{ск}}^{0''}$ ) електрода, а нахили прямих  $E = f(\text{pH})$  у кислій і лужній областях однакові за величиною і різні за знаком. Залежність потенціалу скляного електрода від рН має вигляд кривої з максимумом і мінімумом (рис. 2.6, а). Положення максимуму залежить від сорту скла і визначається величиною константи обміну. Цим пояснюється так звана «лужна помилка», тобто відхилення потенціалу від істинного значення рН у розчинах, які мають рН > 12. Наявність мінімуму на кривій  $E = f(\text{pH})$  у сильнокислих середовищах з рН < 0, обумовлює так звану «кислотну помилку», однією з причин виникнення якої може бути поява у електрода в кислих розчинах аніонної функції.

Для вимірювання потенціалу скляного електрода його підключають у ланцюг, який містить розчин із невідомим значенням рН, у якому розміщений допоміжний хлоридсрібний електрод:



Поводження скляного електрода характеризується нахилом кривої  $E = f(\text{pH})$  та ізотермічною точкою або точкою перетину ізотерм (рис. 2.6, б), яку на практиці знаходять шляхом градування. Положення ізотермічної точки і кут нахилу ізотерм залежать від складу скла, стану його поверхні (потенціал асиметрії), електрода порівняння. Утворення потенціалу асиметрії обумовлюється зміною складу поверхневого шару скляної мембрани під час теплової обробки у процесі виготовлення електрода, дегідратації поверхні мембрани під час висушування, хімічним руйнуванням мембрани, існуванням механічних напруг у склі.

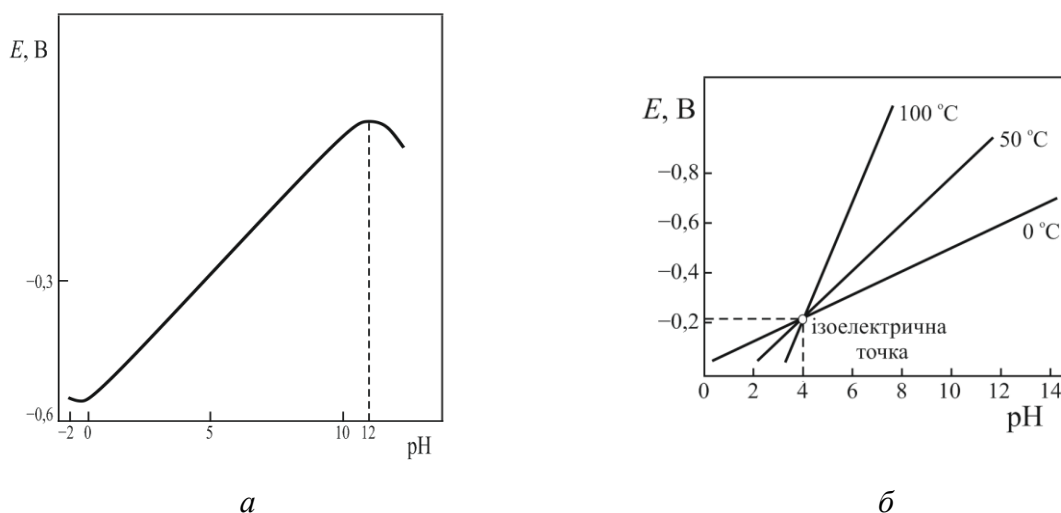


Рисунок 2.6 – Залежність потенціалу скляного електрода від рН (а) і температури (б)

**Електроди з твердими мембранами.** Електроди з твердими мембранами підрозділяються на:

- 1) електроди з гомогенними кристалічними мембранами;
- 2) електроди з гетерогенними кристалічними мембранами;
- 3) електроди з гомогенними некристалічними мембранами.

**Електроди з гомогенними кристалічними мембранами.** Для виготовлення мембран таких електродів використовують кристалічні речовини з іонною провідністю. У процесі перенесення заряду через мембрану зазвичай бере участь лише один іон кристалічної решітки, який має найменші розміри і заряд. Перенесення заряду здійснюється завдяки дефектам (вакансіям) кристалічної структури мембрани. Таким чином, іони, які мають інші розміри або заряд, не можуть переміщуватись у решітці, шляхом чого досягається селективність електрода и вони мають іонну функцію, близьку до теоретичної.

Вплив інших видів іонів на потенціал електрода може бути пов'язаний з хімічними реакціями на поверхні мембрани або зміною коефіцієнтів активності (внаслідок зміни іонної сили розчину).

Для виготовлення кристалічних мембран іонселективних електродів використовують тверді кристалічні матеріали, які складаються з однієї, наприклад,  $\text{Ag}_2\text{S}$ , або однорідної суміші двох і більше хімічних сполук, наприклад,  $\text{Ag}_2\text{S}$  і  $\text{AgI}$ . Як мембрани використовують пластинки, монокристали, литі диски або пресовані з порошку таблетки важкорозчинних у воді речовин з іонною провідністю. Типова конструкція електрода з твердою мембраною показана на рисунку 2.7.

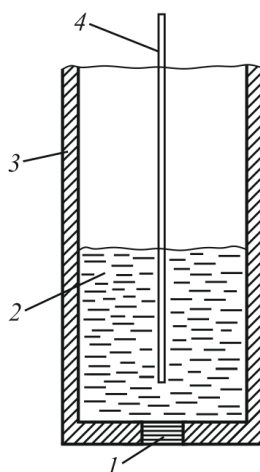


Рисунок 2.7 – Електрод із гомогенною кристалічною мембраною:  
1 – мембрана; 2 – внутрішній розчин; 3 – корпус; 4 – електрод порівняння

Як малорозчинні іонні сполуки використовують галогеніди срібла,  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{AgCNS} + \text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{LaF}_3$ , легований  $\text{EuO}$ . Наразі розроблені електроди, що дозволяють проводити визначення майже всіх іонів, наприклад:  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{CNS}^-$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ .

Електроди з кристалічними мембранами розділяються на електроди першого, другого і третього роду. Відгуком такого електрода є реакція мембрани, оскільки внутрішній і зовнішній електроди порівняння однакові та мають постійний потенціал. Мембранний електрод першого роду реагує на той іон, який безпосередньо бере участь у переносі заряду через мембрану. У мембранному електроді другого роду іон, на який реагує електрод, і іон, який бере участь у перенесенні заряду, пов'язані між собою хімічною рівновагою. У мембранному електроді третього роду іон, який піддається визначенню, і іон – носій заряду пов'язані подвійною хімічною рівновагою. Константами цих рівноваг є добутки розчинності, оскільки для виготовлення твердих іонселективних електродів можна використовувати лише малорозчинні сполуки.

Найбільш відомим мембранним електродом першого роду є фторид-селективний електрод. Мембрана такого електрода є монокристалом  $\text{LaF}_3$ ,

структура якого допускає міграцію через кристалічну решітку лише фторид-іонів. Іонна провідність лантан фториду підвищується за введенні до нього лежучої домішки EuO, яка знижує опір мембрани з декількох МОм до 0,1 МОм. Внутрішній розчин містить фторид-іон з концентрацією на рівні декількох мМ, а також іони, необхідні для нормальної роботи електрода порівняння. Фторид-селективний електрод має пряmlinійну залежність потенціалу від концентрації іонів  $F^-$  у діапазоні  $1 \times 10^{-5}$ –1 М і з деякою погрішністю може використовуватись і за концентрацій нижче  $10^{-6}$  М.

Прикладом електрода другого роду є електрод з мембраною з аргентум сульфїду. Як мембрани використовують монокристалічний або спресований полікристалічний аргентум сульфїд. Такий електрод одночасно є електродом першого роду відносно іонів аргентуму і електродом другого роду відносно сульфїд-іонів. В останньому випадку реакція електрода визначається добутком розчинності  $Ag_2S$ , який приблизно дорівнює  $10^{-50}$ . Визначення сульфїд-іонів ускладнюється в присутності ціанід-іонів, які утворюють дуже міцний ціанідний комплекс срібла. Визначення срібла ускладнюється в присутності іонів двовалентного гїдраргіуму, оскільки  $HgS$  має більш низький добуток розчинності ( $\approx 10^{-52}$ ). Якщо в розчині іони аргентуму відсутні, то електрод буде реагувати на іони  $Hg^{2+}$  і його можна використовувати як датчик для визначення іонів гїдраргіуму.

Мембранний електрод третього роду можна виготовити з суміші  $Ag_2S$  і  $CuS$ . Електрод буде реагувати на іони  $Ag^+$ , однак його реакція пов'язана з активністю  $Cu^{2+}$  через добутки розчинності  $Ag_2S$  ( $DP = 10^{-50}$ ) і  $CuS$  ( $DP = 10^{-36}$ ):

$$a_{Ag^+} = \frac{a_{Cu^{2+}} DP_{Ag_2S}}{(DP_{CuS})^{1/2}}. \quad (2.59)$$

Таким же способом можна виготовити мембрани, чутливі до інших іонів. Можливість створення гомогенних мембран визначається такою умовою. Добуток розчинності сульфїду цього металу повинен перевищувати добуток розчинності аргентум сульфїду (для того щоб активність сульфїд-іонів біля поверхні мембрани від розчину визначалась розчинністю сульфїду цього металу). Водночас добуток розчинності сульфїду металу повинен бути достатньо малим, щоб не спостерігалось його значного розчинення з мембрани.

**Електроди з гетерогенними кристалічними мембранами.** Електроди з гетерогенними мембранами за конструкцією не відрізняються від електродів з гомогенними мембранами. Мембрани таких електродів складаються з гїдрофобної матриці, у якій диспергована порошкоподібна речовина з іонною провідністю, яка є активним компонентом мембрани. Основною відмінністю електродів цього типу є спосіб виготовлення мембрани. Властивості електрода у значній мірі визначаються властивостями матеріалу матриці, який повинен бути хїмічно інертним і мати гарну адгезію до диспергованих активних часток. Як матеріал для виготовлення матриці використовують парафін,



полівінілхлорид, полістирол, поліетилен, силіконовий каучук. Останній має найоптимальніші властивості.

Серед гетерогенних твердих мембран найбільше розповсюдження знайшли мембрани, для виготовлення яких використовуються важкорозчинні солі металів і деякі комплексні сполуки хелатного типу. Наприклад, за використання кальцій оксалату або кальцій стеарату можуть бути одержані мембрани, чутливі до іону  $\text{Ca}^{2+}$ , барій сульфату – до іонів  $\text{Ba}^{2+}$  і  $\text{SO}_4^{2-}$ , фторидів ( $\text{CaF}_2$ ,  $\text{ThF}_4$ ,  $\text{LaF}_3$ ) – іонів  $\text{F}^-$ , галогенідів срібла – галогенід-іонів і іону  $\text{Ag}^+$ .

**Електроди з гомогенними некрystalічними мембранами.** В електродах з некрystalічними мембранами рідкий іоннообмінник знаходиться у гомогенній полімерній матриці. Електроди виготовляють так: рідкий іоннообмінник змішують із відповідним розчинником і в одержаному розчині додатково розчиняють полімер (наприклад, полівінілхлорид). Одержану композицію наносять на скляні пластини або металевий дріт і витримують до повного випарювання розчинника.

## 2.4 Методика потенціометричних вимірювань

Головною умовою точного проведення потенціометричних вимірювань є відсутність електричного струму в ланцюзі. На практиці такі вимірювання здійснюють в умовах протікання настільки малих струмів, які не порушують рівноваги системи. У компенсаційному методі (метод Поггендорфа), який часто використовується для вимірювань, величина струму визначається чутливістю нуля-інструмента (індикаторного приладу). У точці компенсації зовнішня напруга дорівнює е.р.с. електрохімічної комірки і струм у ланцюзі відсутній.

Принципова схема вимірювання е.р.с. компенсаційним методом наведена на рисунку 2.8.

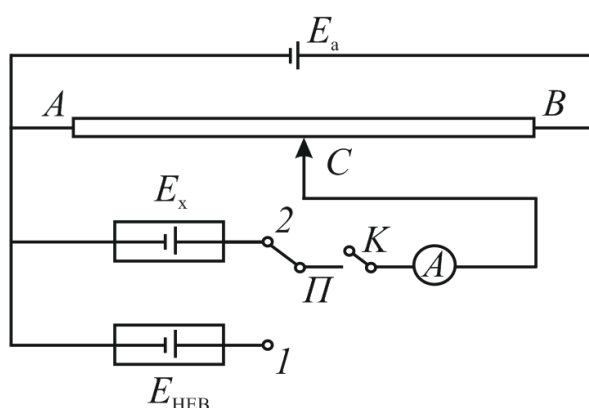


Рисунок 2.8 – Схема вимірювання е.р.с. компенсаційним методом

Сутність методу полягає в тому, що е.р.с. комірки ( $E_x$ ) врівноважують протилежно направленим і точно відомим падінням напруги  $E_a$  від зовнішнього джерела (акумулятора або електронної схеми). Зазвичай  $E_a$  визначають за допомогою реохорду  $AB$ , який калібрують за допомогою нормального елемента

Вестона (НЕВ), е.р.с. якого ( $E_{\text{НЕВ}}$ ) точно відома. Реохордом слугує металевий дріт довжиною 1 м зі сплаву з високим опором і постійним значенням поперечного перерізу. На реохорд накладається напруга від зовнішнього джерела ( $E_a$ ); назустріч  $E_a$  за допомогою перемикача  $\Pi$  можна включати або НЕВ – в положенні 1, або комірку ( $E_x$ ) – в положенні 2. По реохорду переміщується движок, з'єднаний з амперметром  $A$ , який має чутливість не нижче  $10^{-8}$  А. Вимірювання починають із градування реохорду за НЕВ, переводячи перемикач у положення 2. Для цього переміщують движок реохорда, на короткий час замикаючи ключ  $K$ , до тих пір, поки стрілка амперметра не покаже відсутності струму в ланцюзі (положення С):

$$E_{\text{НЕВ}} = E_a \frac{AC'}{AB} \text{ або } E_a = E_{\text{НЕВ}} \frac{AB}{AC'}. \quad (2.60)$$

Потім до ланцюгу під'єднують комірку і переміщенням движка реохорду знову добиваються компенсації (положення С). Тоді:

$$E_x = E_a \frac{AC}{AB} \text{ або } E_x = E_{\text{НЕВ}} \frac{AC}{AC'}. \quad (2.61)$$

Недоліком схеми з реохордом є незначна точність визначення е.р.с., оскільки падіння напруги відбувається на дроті довжиною 1 м. Якщо  $E = 2$  В, то 1 мм дроту відповідає падіння напруги  $U = 2$  мВ. Схеми реальних приладів для визначення е.р.с. компенсаційним методом (потенціометрів), у яких використаний такий принцип, внаслідок високих вимог до точності вимірювань, є більш складними. Прецизійні потенціометри дозволяють проводити вимірювання е.р.с. з точністю до 0,01 мВ, хоча необхідність у таких вимірюваннях виникає рідко.

Наразі для вимірювання е.р.с. широко використовуються вольтметри (стрілочні або цифрові) з високим входним опором ( $10^9$ – $10^{12}$  Ом). Під час замикання комірки на такий вольтметр проходять малі струми, які практично не виводять системи зі стану рівноваги.

Як стандарт (еталон) напруги використовують нормальний елемент Вестона (НЕВ), що складається зі ртутно-сульфатного і амальгамного кадмієвого електродів та насиченого розчину кадмій сульфату (рис. 2.9):



У НЕВ протікає наступна потенціалутворювальна реакція:



За 20 °С рівноважна е.р.с. елемента Вестона складає 1,018 64 В. В інтервалі температур 0–40 °С залежність е.р.с. елемента від температури виражається рівнянням:

$$E_t = E_{20} - 4,06 \times 10^{-5}(t - 20) - 9,5 \times 10^{-7}(t - 20)^2 + 1 \times 10^{-8}(t - 20)^3. \quad (2.63)$$

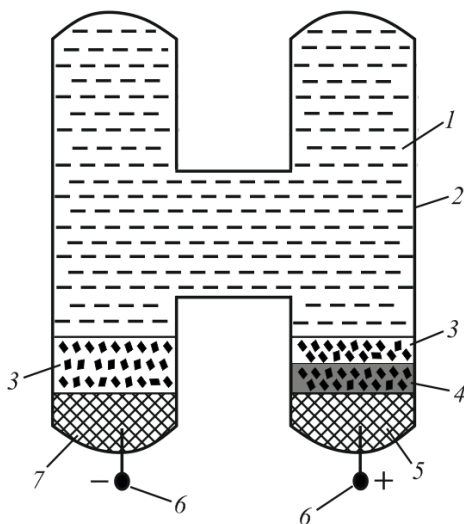


Рисунок 2.9 – Конструкція нормального елемента Вестона: 1 – насичений розчин  $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ ; 2 – корпус; 3 – кристали  $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ ; 4 – насичений розчин  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$ ; 5 – металевая ртуть; 6 – платинові контакти; 7 – амальгама кадмію

Потенціали у потенціометрії виражаються в шкалі обраного електрода порівняння або перераховуються у водневу шкалу, яка відповідає стандартному (нормальному) водневому електроду порівняння ( $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ атм}$ ;  $a_{\text{H}^+} = 1$ ). Для потенціалів, приведених відносно стандартного водневого електрода, використовують скорочення «н.в.е». У водневій шкалі потенціалів виражають стандартні потенціали електродних реакцій, які є фундаментальними величинами в електрохімії і наводяться у вигляді довідникових таблиць. **Стандартний потенціал електрода** – е.р.с. елемента (електрохімічної комірки), яка складається з робочого електрода і стандартного водневого електрода за умови, що активності учасників потенціалутворювальної реакції дорівнюють одиниці.

Для перерахунку значень електродних потенціалів з однієї шкали в іншу умовно прийнято, що потенціал н.в.е. за всіх температур дорівнює нулю. Перерахунок зручно проводити, використовуючи схему, зображену на рисунку 2.10.

Наприклад, як впливає з рисунка, потенціал електрода  $E_{x1}$  буде мати позитивне значення відносно н.в.е. і від’ємне відносно хлоридсрібного електрода. Потенціал електрода  $E_{x2}$  буде позитивним відносно обох електродів порівняння, а  $E_{x3}$  – від’ємним. Водночас, залежно від електрода порівняння, числове значення потенціалу робочого електрода буде різне.

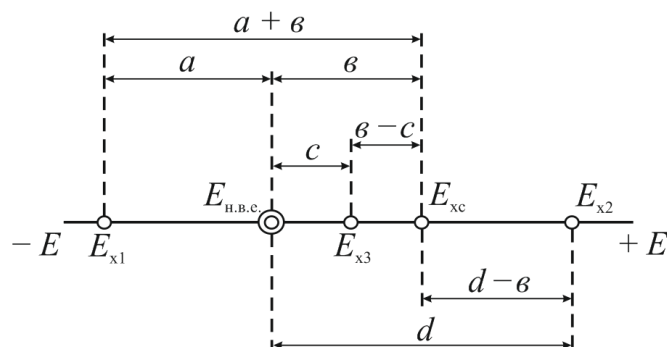


Рисунок 2.10 – Схема перерахунку значень потенціалів електродів

Надійність результатів потенціометричних вимірювань, як і інших експериментальних електрохімічних даних, визначається точністю приготування розчинів, їхньою чистотою, ретельністю підготовки електродів і комірок, акуратністю проведення вимірювань. Правильні значення можна одержати, лише якщо електрод не буде поляризований внаслідок протікання побічних процесів відновлення або окиснення домішок у розчині або протікання зовнішніх струмів.

## 2.5 Потенціометричне титрування

Метод потенціометричного титрування набув широкого поширення для визначення кислот, основ і інших речовин. Сутність методу полягає в тому, що у кінцевій точці титрування (точці еквівалентності) відбувається різка зміна потенціалу індикаторного електрода.

За допомогою методу потенціометричного титрування можуть вирішуватись як аналітичні, так і фізико-хімічні задачі, наприклад:

- визначення концентрації однієї або декількох речовин у розчині;
- визначення удаваних констант дисоціації слабких кислот і основ;
- визначення констант нестійкості комплексів;
- визначення добутоків розчинності;
- визначення нормальних окисно-відновних потенціалів.

У методі потенціометричного титрування використовуються реакції осадження, комплексоутворення, окислення-відновлення, нейтралізації, заміщення. Потенціометричне титрування проводять як у водних, так і неводних і змішаних розчинах. В двох останніх випадках потенціометричне титрування використовується тільки для аналітичних цілей внаслідок наявності дифузійного потенціалу, що не піддається точному розрахунку. Порівняно з титруванням з індикатором, цей метод має велику точність, дозволяє проводити титрування забарвлених розчинів або титрування за відсутності відповідних індикаторів. Крім того, потенціометричне титрування дає можливість за один прийом визначати концентрацію декількох речовин.

Для визначення кінцевої точки титрування (точки еквівалентності) використовуються як графічні, так і розрахункові методи.

Графічні методи визначення точки титрування полягають у побудові кривої титрування у координатах потенціал індикаторного електрода  $E = f(V)$  (рис. 2.11, *a*). Метод забезпечує точність  $\pm 1-3\%$  за концентрації речовини  $10^{-3}-10^{-4}$  М.

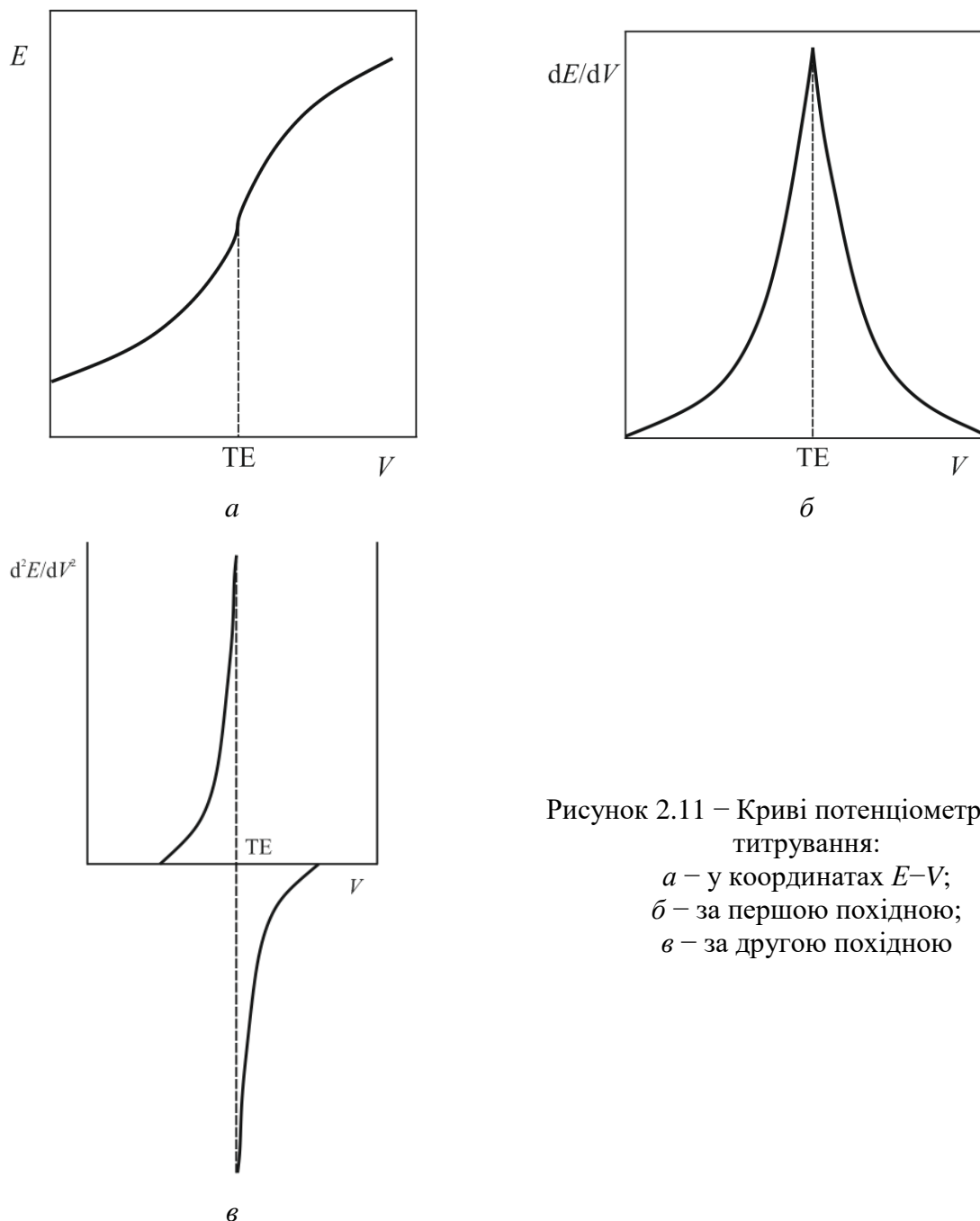


Рисунок 2.11 – Криві потенціометричного титрування:  
*a* – у координатах  $E-V$ ;  
*б* – за першою похідною;  
*в* – за другою похідною

Потенціометричне титрування розчинів із більш низькими концентраціями речовини ускладнюється внаслідок незначного стрибка потенціалу в точці еквівалентності і впливу побічних процесів. Стрибок потенціалу в таких випадках слабо виражений (5–10 мВ) або крива титрування поблизу точки еквівалентності має лише перегин.

Для підвищення точності результатів використовують першу похідну кривої титрування (рис. 2.11, *б*).

Графік, побудований у координатах  $\frac{dE}{dV} = f(V)$ , має гострий максимум у точці еквівалентності.

Точність визначення об'єму титранту в точці еквівалентності можна підвищити, визначивши точку, у якій друга похідна потенціалу за об'ємом  $\frac{d^2E}{dV^2} = f(V)$  дорівнює нулю (рис. 2.11, в).

Розрахункові методи визначення кінцевої точки титрування (метод Фенвіка, Кольтгофа та ін.) є різновидами математичного розв'язання задачі знаходження точки перетину двох прямих на площині.

Розрахункові методи зручні і дозволяють швидко провести обробити дані, однак для одержання точних результатів необхідно попередню визначити ділянки кривої до і після точки еквівалентності, які використовують для обробки.

### 2.5.1 Потенціометричне титрування з використанням реакцій нейтралізації

**Сильна кислота – сильна основа.** рН розчину повністю дисоційованої кислоти:

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+} \approx -\lg c_{\text{H}^+}. \quad (2.64)$$

Відповідно, потенціал рН-чутливого електрода:

$$E = E_{\text{ск}} - b^0 \text{pH}, \quad (2.65)$$

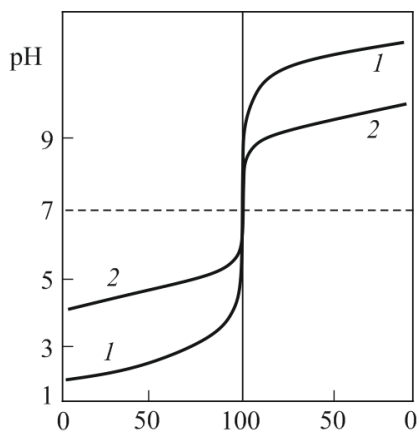
залежить від концентрації іонів  $\text{H}^+$  і дозволяє розрахувати їхню зміну, яка буде відбуватись при додаванні до розчину кислоти сильної основи. В будь-який момент нейтралізації концентрація іонів гідрогену дорівнює концентрації нейтралізованої кислоти.

На рисунку 2.12, а, крива 1 зображена крива титрування 0,1 М  $\text{HCl}$  0,1 М розчином  $\text{NaOH}$ . Поблизу точки еквівалентності відбувається різка зміна рН розчину – приблизно від 4 до 10. Якщо титрувати розчин кислоти з меншою концентрацією, наприклад  $10^{-4}$  М, зміна рН у точці нейтралізації буде менш різкою, що ускладнить її точне визначення (рис. 2.12, а, крива 2).

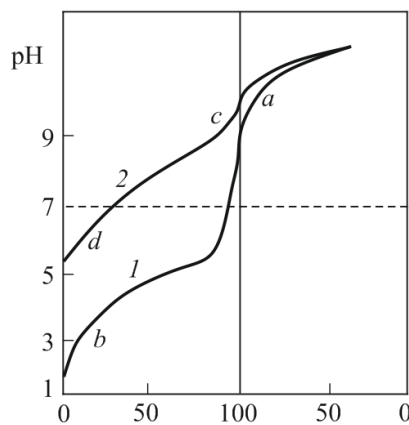
**Слабка кислота – сильна основа.** При нейтралізації 0,1 М  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,1 М розчином  $\text{NaOH}$  (рис. 2.12, б, крива 1) в еквівалентній точці також відбувається стрибок рН, але не настільки різкий, як у попередньому випадку. Точка еквівалентності знаходиться за  $\text{pH} = 8,8$  внаслідок гідролізу натрій ацетату.

**Дуже слабка кислота – сильна основа.** У випадку дуже слабких кислот, для яких  $K_a < 10^{-7}$ , або дуже розбавлених розчинів слабких кислот ( $c < 0,001$  М) до досягнення точки еквівалентності рН розчину стає більшим за 10 внаслідок

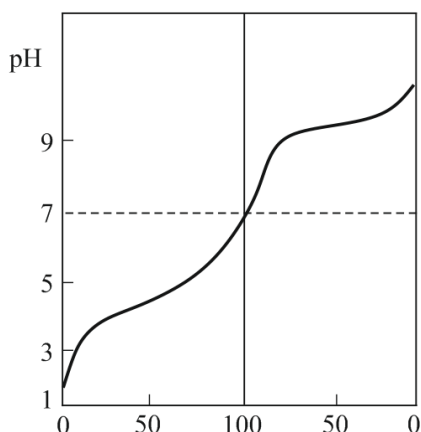
гідролізу солі (рис. 2.12, б, крива 2). Якщо титрують розчин кислоти, що має  $K_a = 10^{-9}$ , точка еквівалентності лежить при  $pH = 11$ . Перегин кривої в точці еквівалентності незначний, а в більш розведених розчинах ще менший. Якщо добуток  $c_{HA}K_a < 27K_w$ , то після досягнення точки еквівалентності взагалі не відбувається помітної зміни нахилу кривої.



а



б



в

Рисунок 2.12 – Типи кривих за реакцій нейтралізації: а – сильна кислота – сильна основа для концентрованих розчинів (1) і для розведених розчинів (2); б – слабка кислота – сильна основа для концентрованих розчинів (1) і дуже слабка кислота – сильна основа (2); в – слабка кислота – слабка основа

**Слабка основа – сильна кислота.** У цьому випадку крива зміни  $pH$  під час титрування аналогічні кривій нейтралізації слабкої кислоти. Зміна  $pH$  у точці еквівалентності зменшується за зниження сили основи і її концентрації.

**Слабка кислота – слабка основа.** На рисунку 2.12, в зображена крива титрування 0,1 М розчину ацетатної кислоти 0,1 М розчином аміаку за значення  $K_a = K_b = 1,75 \cdot 10^{-5}$ . У процесі нейтралізації  $pH$  змінюється плавно і в точці еквівалентності різкий стрибок відсутній.

**Нейтралізація у неводних розчинах.** Форма кривих титрування у неводних розчинах залежить від величини константи дисоціації і концентрації кислоти або основи, які піддають титруванню. Іншим важливим фактором є

величина  $K_w$ , яка не впливає на величину рН в ході процесу нейтралізації, але обумовлює форму кривої в точці еквівалентності. Наприклад, під час титрування слабкої кислоти сильною основою в точці еквівалентності  $pH = \frac{1}{2}(pK_w + pK_a + \lg c_{HA})$ , а під час титрування слабкої основи сильною кислотою  $pH = pK_w - pOH$ . Очевидно, що зниження  $K_w$  обумовлює більш чіткий стрибок рН. Значний вплив на форму кривих титрування має значення константи гідролізу. Зі співвідношення можна зробити висновок, що чим меншим є ступінь гідролізу, тим більш чіткий перегин має крива титрування:

$$K_r = \frac{K_w}{K_a}, \quad (2.66)$$

де  $K_a$  – константа дисоціації кислоти або основи;

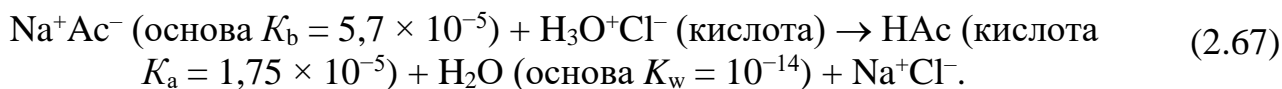
$K_r$  – константа гідролізу утвореної солі.

Таким чином, для одержання чіткого перегину в точці еквівалентності необхідно або зменшувати  $K_w$ , або збільшувати  $K_a$  і  $K_b$ . Ці висновки можна застосовувати до будь-якого розчинника, якщо замінити  $K_w$  відповідним іонним добутком. Наприклад, для етилового спирту іонний добуток менший  $K_w$  у  $10^6$  разів, а константи  $K_a$  кислоти  $NH_4^+$  або  $RNH_3^+$  або аніона основи  $CH_3COO^-$  менші, ніж у воді (для  $NH_4^+$   $pK_a = 9,3$  у воді і  $11,3$  у етиловому спирті). Тому очевидно, що нейтралізація таких кислот і основ у спиртовому розчині відбувається більш повно, ніж у воді.

### 2.5.2 Потенціометричне титрування з використанням реакцій заміщення

Під час реакції заміщення сильна кислота або сильна основа витісняє слабку кислоту або, відповідно, слабку основу з солі.

Як приклад розглянемо витіснення оцтової кислоти з натрій ацетату хлоридною кислотою:

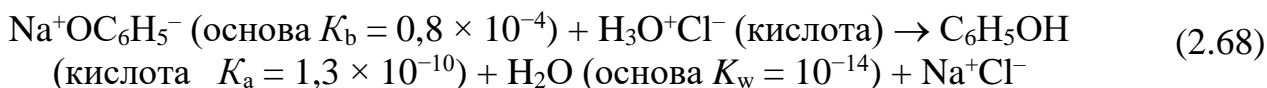


Цей процес протилежний нейтралізації оцтової кислоти натрій гідроксидом. Зміна рН при реакції заміщення така сама, як за нейтралізації, але вона відбувається в протилежному напрямку (рис. 2.12, б, крива 1, відрізок  $ab$ ). Точка  $a$  відповідає 100 % натрій ацетату, точка  $b$  – еквівалентній кількості вільної оцтової кислоти. У цьому випадку після досягнення точки еквівалентності (точка  $b$ ) не відбувається різкої зміни рН.

Зміна рН при титруванні  $HCl$  солі дуже слабкої кислоти, що має, наприклад,  $K_a = 10^{-10}$ , відповідає відрізку  $cd$  кривої 2 (рис. 2.12, б).

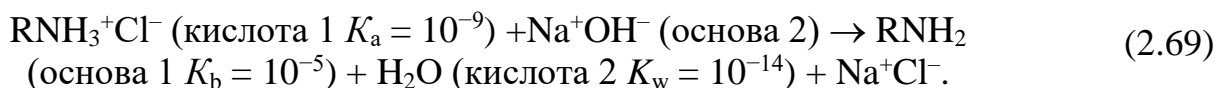
Наприклад, для реакції:





спостерігається достатньо помітний перегин у точці еквівалентності (рис. 2.12, б, крива 2, точка *d*).

Можна знайти приклади і для реакції витіснення сильною основою слабкої основи, наприклад:



Під час титрування лугом (основа 2) солі аміну (кислоти 1) в точці еквівалентності не спостерігається помітний перегин. Якщо основа 1 дуже слабка, наприклад анілін ( $K_b = 10^{-10}$ ), то спряжена кислота 1 (анілін-іон) буде помірно сильною ( $K_a = 10^{-4}$ ) і в точці еквівалентності відбувається помітна зміна рН. Значний перегин на кривій титрування для реакції заміщення спостерігається тільки для солей дуже слабких кислот і основ.

### 2.5.3 Потенціометричне титрування з використанням реакцій осадження

Припустимо, що розчинну сіль  $\text{MX}$  (наприклад,  $\text{AgNO}_3$ ) титрують іншою розчинною сіллю  $\text{VA}$  (наприклад,  $\text{NaCl}$ ), у результаті чого утворюється важкорозчинна сіль  $\text{MA}$  ( $\text{AgCl}$ ). Якщо вихідні речовини повністю дисоційовані, то концентрація іонів металу  $c$  кожен момент титрування можна виразити рівнянням:

$$c = c_0 - x + y, \quad (2.70)$$

де  $c_0$  – початкова концентрація солі;

$x$  – концентрація солі  $\text{VA}$ ;

$y$  – концентрація іонів  $\text{M}^+$ , яка відповідає розчинності важкорозчинної солі  $\text{MA}$ .

У ході титрування величина  $y$  змінюється. Концентрація іонів  $\text{A}^-$  дорівнює  $y$  – концентрації іонів  $\text{M}^+$ .

Оскільки розчин насичений щодо  $\text{MA}$ , то з наближеного виразу для добутку розчинності одержуємо:

$$DP_{\text{MA}} = c_{\text{M}^+} c_{\text{A}^-} = (c_0 - x + y)y. \quad (2.71)$$

Значення потенціалу електрода, оборотного відносно іонів  $\text{M}^+$ :

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{M}^+} = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln(c_0 - x + y). \quad (2.72)$$

Оскільки  $c_0$  і  $x$  відомі для кожного моменту титрування, то, знаючи, добуток розчинності з (2.71) можна розрахувати  $y$ . Підстановка  $(c_0 - x + y)$  в (2.72) дає можливість визначити потенціал електрода в процесі титрування. У точці еквівалентності кількість доданої солі ВА еквівалентна кількості солі МХ ( $c_0 = x$ ). Тоді, з (2.72) одержуємо:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln y = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \sqrt{DP}. \quad (2.73)$$

Потенціометричне титрування продовжують після досягнення точки еквівалентності. У цьому випадку величина  $c_{A^-} = x - c + y$ , а  $c_{M^+} = y$ , тому що розчин містить надлишок іонів  $A^-$ . Внаслідок розчинності важкорозчинної солі МА утворюється  $y$  іонів  $M^+$  і добуток розчинності:

$$DP_{MA} = y(x - c_0 + y), \quad (2.74)$$

а потенціал електрода:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln y. \quad (2.75)$$

Значення  $y$  можна розрахувати, якщо відомий  $DP_{MA}$ . Залежність  $E = f(V)$  для титрування за методом осадження (рис. 2.13, а) не відрізняється від кривих нейтралізації (рис. 2.12, а).

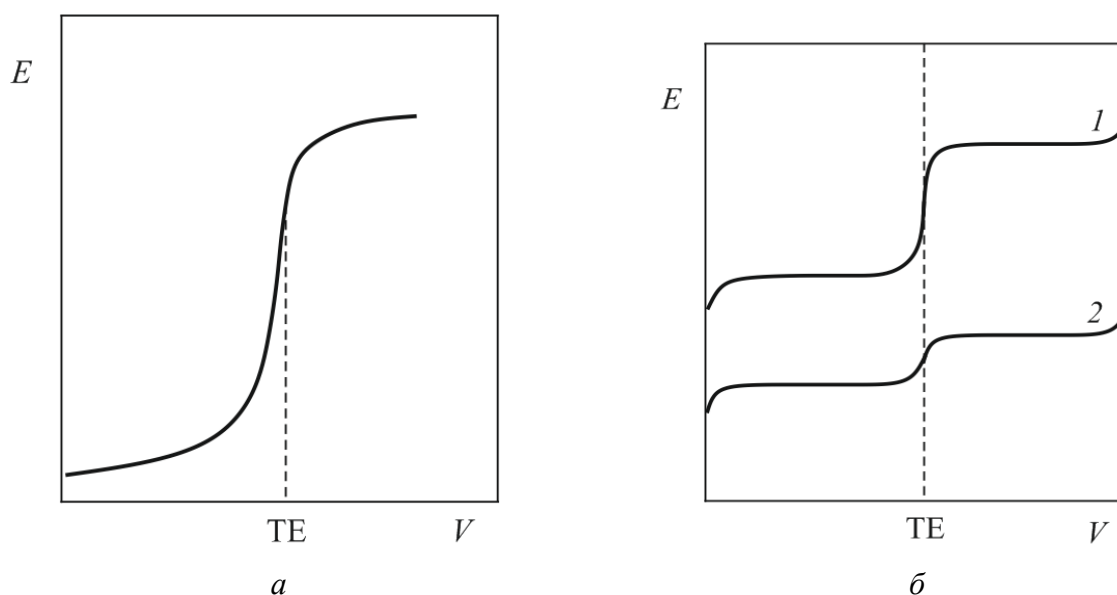


Рисунок 2.13 – Криві титрування для реакцій осадження (а) і окислення-відновлення (б):

1 – за великої різниці стандартних потенціалів;

2 – за малої різниці стандартних потенціалів

Особливо широко потенціометричне титрування за методом осадження застосовується для кількісного визначення аніонів, які утворюють нерозчинні солі з іонами аргентуму (галогеніди, ціаніди, фосфати і ін.). Для цього зручно використовувати срібний індикаторний електрод, виготовлений зі срібла або отриманий осадженням срібла на платину.

#### 2.5.4 Потенціометричне титрування з використанням окисно-відновних реакцій

Залежність потенціалу електрода при переході від відновленого стану іонів до окисленого зображена на рисунку 2.13, б. У точці еквівалентності відбувається порівняно швидка зміна потенціалу. До досягнення точки еквівалентності потенціал визначається системою, яку титрують, оскільки вона знаходиться в надлишку. Після досягнення точки еквівалентності потенціал визначається системою, якою проводили титрування. Для отримання кривої титрування, яка характеризується зміною потенціалу від однієї крайньої точки до іншої, можна побудувати окремі криві для систем і з'єднати їх загальною дотичною.

На рисунку 2.13, б наведені дві криві: у першому випадку (крива 1) стандартні потенціали значно відрізняються за величиною, а в другому (крива 2) ця різниця незначна. Тому на кривій 1 положення точки еквівалентності можна встановити більш точно, ніж на кривій 2.

Умова надійного потенціометричного визначення точки еквівалентності є одночасно умовою повноти відновлення або окиснення однієї системи іншою. Для отримання аналітичної точності (близько  $\pm 0,1\%$ ) необхідна різниця стандартних потенціалів повинна бути не меншою 0,35 В за кількості електронів  $z = 1$  і 0,18 В за  $z = 2$ .

Якщо відновлену форму речовини Red<sub>1</sub> титрують окисленою формою Ox<sub>2</sub>, то протікає реакція:



яку можна розбити на дві напівреакції:



Потенціал редокс-системи за рівнянням Нернста для області до настання точки еквівалентності визначається концентраціями речовин, що беруть участь в першій напівреакції:

$$E = E_1^0 + \frac{RT}{z_1F} \ln \frac{\text{Ox}_1}{\text{Red}_1}. \quad (2.79)$$

Якщо речовина спочатку знаходиться у відновленій формі ( $\text{Red}_1$ ), а  $x$  – вміст окисленої форми у відсотках, то за  $0 < x < 100$ :

$$E = E_1^0 + \frac{RT}{z_1 F} \ln \frac{x}{100-x}. \quad (2.80)$$

Рівняння (2.80) є рівнянням кривої титрування. Якщо  $x = 50$ , то  $\frac{x}{100-x} = 1$  та  $E = E_1^0$ , тобто стандартний потенціал системи, що складається з вихідної речовини і продукту її окиснення, досягається в середній точці кривої титрування.

Точка еквівалентності відповідає моменту, коли до  $z_2$  молей  $\text{Red}_1$  додано  $z_1$  молей  $\text{Ox}_2$ . Незалежно від ступеня завершеності реакції концентрації реагуючих речовин і продуктів знаходяться у стехіометричному співвідношенні  $\frac{z_1}{z_2}$  і, отже:

$$\frac{z_1}{z_2} = \frac{\text{Red}_1}{\text{Ox}_2} = \frac{\text{Ox}_1}{\text{Red}_2} \quad \text{або} \quad \frac{\text{Red}_2}{\text{Ox}_2} = \frac{\text{Ox}_1}{\text{Red}_1}. \quad (2.81)$$

Рівняння Нернста для аналізованої речовини в точці еквівалентності матиме вигляд:

$$E_{\text{екв}} = E_1^0 + \frac{RT}{z_1 F} \ln \frac{\text{Ox}_1}{\text{Red}_1}, \quad (2.82)$$

для титранту:

$$E_{\text{екв}} = E_2^0 + \frac{RT}{z_2 F} \ln \frac{\text{Ox}_2}{\text{Red}_2}. \quad (2.83)$$

Помноживши (2.82) на  $z_1$  і (2.83) на  $z_2$  і підсумовуючи їх, отримуємо з використанням (2.81):

$$(z_1 + z_2)E_{\text{екв}} = z_2 E_2^0 + z_1 E_1^0; \quad (2.84)$$

$$E_{\text{екв}} = \frac{z_2 E_2^0 + z_1 E_1^0}{z_1 + z_2}. \quad (2.85)$$

Таким чином, у точці еквівалентності потенціал є середнім арифметичним стандартних потенціалів двох редокс-систем, які беруть участь у реакції. Якщо  $z_1 = z_2$ , то:

$$E_{\text{екв}} = \frac{E_2^0 + E_1^0}{2}, \quad (2.86)$$

і крива поблизу точки еквівалентності має симетричну форму.

Після точки еквівалентності величина потенціалу, згідно з рівнянням Нернста, має вигляд:

$$E = E_2^0 + \frac{RT}{z_2 F} \ln \frac{Ox_2}{Red_2}. \quad (2.87)$$

Зі стехіометричного рівняння (2.76) видно, що в точці еквівалентності на кожні 100 ммоль вихідної  $Red_1$  припадає  $100 \frac{z_1}{z_2}$  ммоль  $Red_2$ , що відповідає  $x = 100$ . За  $x > 100$ :

$$\frac{Ox_2}{Red_2} = \frac{x-100}{100};$$

$$E = E_2^0 + \frac{RT}{z_2 F} \ln \frac{x-100}{100}. \quad (2.88)$$

За  $x = 200$ ,  $E = E_2^0$ . Важливою властивістю кривої титрування є її теоретична незалежність від концентрації реагуючих речовин, що повинно виключати вплив розведення на чіткість точки еквівалентності.

### 2.5.5 Потенціометричне титрування з використанням реакцій комплексоутворення

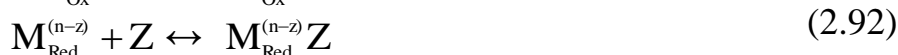
Таке титрування розглянемо на прикладі, коли метал присутній в розчині в окисленій і відновленій формах і спостерігається рівновага:



Утворення комплексів металу в системі (2.89) супроводжується зміною окисно-відновного потенціалу внаслідок того, що катіони утворюють комплекси, які мають різну стійкість. Потенціал електрода в розчині, що не містить комплексоутворювача  $Z$ , виражається рівнянням Нернста:

$$E = E_2^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{M_{\text{Ок}}}}{a_{M_{\text{Red}}}}. \quad (2.90)$$

Після зв'язування в комплекс іонів металу вищої і нижчої валентностей за реакціями:



потенціал електрода прийме значення:

$$E_1 = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{M_{Ox}^{n+}Z}}{a_{M_{Red}^{n-z}Z}} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{K_{Red}}{K_{Ox}}, \quad (2.93)$$

де  $E_1$  – кінцевий потенціал;

$K_{Red}$  і  $K_{Ox}$  – константи стійкості комплексів металу у відновленій і окисненій формах, які записуються як:

$$K_{Red} = \frac{c_{M_{Red}^{n-z}Z}}{c_{M_{Red}} c_Z}; \quad (2.94)$$

$$K_{Ox} = \frac{c_{M_{Ox}^{n+}Z}}{c_{M_{Ox}} c_Z}. \quad (2.95)$$

Коли іони металу в обох ступенях окиснення повністю переходять у комплексні сполуки, відношення  $\frac{c_{M_{Ox}^{n+}Z}}{c_{M_{Red}^{n-z}Z}}$  у (2.93) починає дорівнювати

відношенню  $\frac{M_{Ox}}{M_{Red}}$  у (2.90) і зміна потенціалу  $\Delta E = E - E_1$  буде залежати тільки

від відношення констант  $\frac{K_{Red}}{K_{Ox}}$ . Відношення констант стійкості часто буває дуже

малою величиною, наприклад, для системи « $Fe^{3+}/Fe^{2+} - EDTA$ »  $\frac{K_{Red}}{K_{Ox}} = 10^{-11}$  і

$\Delta E \approx 660$  мВ. Під час титрування суміші іонів  $Fe^{3+}$  і  $Fe^{2+}$  розчином EDTA спочатку реагує іон  $Fe^{3+}$ , який утворює більш стійкий комплекс. За додавання EDTA у кількості, еквівалентній вмісту  $Fe^{3+}$ , спостерігається значний стрибок потенціалу. Якщо титрування ведеться за  $pH < 3$ , спостерігається тільки один стрибок, оскільки константа стійкості комплексу  $FeY^{2-}$  стає доволі малою і іони  $Fe^{2+}$  не зв'язуються у комплекс. Деякі метали можна визначати зворотним титруванням надлишку EDTA стандартним розчином заліза (III). Такий метод використовується для визначення Al, Bi, Co, Ni, Pb, Cd, Zn, Ti, і суміші Al, Fe і Cr. Як індикаторний електрод можна використовувати платину або платину, вкриту діоксидом свинцю, срібло, ртуть. Також можливе використання двох металевих електродів, наприклад, Pt-W і Pt-Mo.

## РОЗДІЛ 3 КУЛОНОМЕТРІЯ

### 3.1 Загальна характеристика методу

Кулонометрія об'єднує методи аналізу, засновані на вимірюванні кількості електрики, витраченої на електрохімічну реакцію кількісного окислення або відновлення речовини або одержання проміжного реагенту, який взаємодіє з речовиною у стехіометричному співвідношенні.

Електроліз можна проводити в потенціостатичному або гальваностатичному режимах, задаючи в ланцюзі постійне значення напруги (потенціалу) або величини струму (густини струму). Відповідно до цього методи кулонометрії розділяють на *потенціостатичну кулонометрію*, у якій потенціал робочого електрода у процесі електролізу залишається незмінним або змінюється за певним законом, і *гальваностатичну кулонометрію*, яку проводять за постійного значення струму в ланцюзі, що включає електрохімічну комірку.

Потенціостатична кулонометрія об'єднує кілька методів: пряму потенціостатичну кулонометрію, метод внутрішнього електролізу і метод вагового електроаналізу.

Для проведення *прямої потенціостатичної кулонометрії* використовують установки, у яких на комірку подається точне значення напруги (різниці потенціалів) від джерела живлення, акумуляторної батареї або потенціостату. Допоміжний електрод комірки залишається неполяризованим, тобто його потенціал зберігає постійне значення, незалежно від величини струму в ланцюзі. Для цього він повинен мати велику площу поверхні порівняно з площею поверхні робочого електрода. Потенціал робочого електрода задається напругою, яку подають на комірку. Електроліз ведуть до повного перетворення речовини, кінець якого визначається за зниженням струму в ланцюзі до незначної величини. Кількість речовини визначається за законом Фарадея. Пряму потенціостатичну кулонометрію також можна використовувати, якщо в результаті електродних процесів утворюються розчинні продукти реакції, оскільки утворення осаду на поверхні електрода не обов'язкове.

*Внутрішній електроліз* – метод потенціостатичної кулонометрії, у якому кількісне виділення металу з розчину відбувається внаслідок електролізу без застосування зовнішнього джерела живлення.

У методі *вагового електроаналізу (електрогравіметрії)* визначення проводять за масою речовини, яка виділяється на електроді у процесі електролізу. Метод використовують для безпосереднього визначення елементів, а також для їхнього кількісного розділення. Розділення можна проводити як у гальваностатичному, так і у потенціостатичному режимі. Останній метод використовують, якщо можливим є одночасне виділення на електроді декількох металів.

Гальваностатична кулонометрія також об'єднує декілька методів: пряму гальваностатичну кулонометрію, інверсійну гальваностатичну кулонометрію (кулонометрія з накопиченням), електрогравіметрію, кулонометричне титрування.

Аналіз методом *прямої гальваностатичної кулонометрії* проводять на установках, яка містить прилад для підтримки постійної заданої величини струму – гальваностат. Це дозволяє проводити більш точні визначення кількості електрики, ніж у методі потенціостатичної кулонометрії, оскільки струм і тривалість електролізу можна розрахувати з похибкою не більше  $\pm 0,1\%$ .

У *інверсійній гальваностатичній кулонометрії* речовину попередньо виділяють у вигляді осаду, а потім розчиняють шляхом зміни полярності робочого електроду з одночасним визначенням кількості, витраченої на розчинення електрики.

У методі *кулонометричного титрування* використовується принцип електролітичного утворення (генерування) титранту. У результаті проведення аналізу одержують криву титрування. Електрод, на якому синтезують титрант, називають генераторним електродом. Для визначення кінцевої точки при кулонометричному титруванні використовують потенціометричний, амперометричний, фотометричний або інший метод індикації.

Кулонометрія має ряд *переваг* перед іншими методами аналізу:

- 1) можливість аналізу надзвичайно малих кількостей речовини;
- 2) легкість автоматизації;
- 3) можливість аналізу забарвлених та непрозорих розчинів;
- 4) можливість проведення аналізу малих об'ємів розчинів;
- 5) можливість одержання малостійких розчинів титрантів;
- 6) виключення необхідності у приготуванні стандартних розчинів;
- 7) можливість аналізу без попереднього калібрування приладу за зразками з відомим вмістом речовини;
- 8) можливість регулювання швидкості проведення аналізу.

### 3.2 Сфери використання кулонометрії

Основними областями використання прямої кулонометрії є аналіз металів і сплавів, визначення концентрації іонів металів у електролітах, промислових розчинах, стічних водах підприємств, контроль процесу очищення і якості води, контроль вологості газів, вмісту води у рідких і твердих продуктах, водню, кисню і вуглецю в органічних речовинах, сталях.

Електрогравіметрію використовують для аналізу сплавів, розділення речовин, як спосіб концентрування і збагачення. В останньому випадку її поєднують з іншими, більш чутливими методами (рентгенівським аналізом, полярографією), замінюючи хімічні методи концентрування, пов'язані з необхідністю проведення трудомістких операцій осадження, фільтрування, випарювання.



Кулонометрія використовується для визначення не тільки катіонів, але й аніонів, зокрема галогенідів. Аналіз проводять на аноді, використовуючи метали, які кількісно реагують з аніонами з утворенням малорозчинних сполук, або платину, на якій можливе окиснення ряду аніонів зі 100 % виходом за струмом.

Кулонометричне титрування використовують для визначення мікрокількостей речовин у розчинах, а також для проведення автоматичного титрування у розчинах. Цей метод особливо зручний у випадках, коли титрування повинне бути повністю автоматизоване, оскільки при цьому не виникає труднощів, пов'язаних із регулюванням подачі титранту.

За допомогою кулонометрії визначають товщину гальванічних покриттів, досліджують оксидні плівки на металах, знаходять еквівалентні маси речовин, досліджують стехіометрію і механізм реакцій окиснення, гідролізу, комплексоутворення, кінетику реакцій і каталітичні процеси. Кулонометрія широко використовується для знаходження кількості електронів, які беруть участь у реакції окиснення-відновлення неорганічних і органічних речовин. Методи кулонометрії знайшли застосування для мікро- і ультрамікрровизначення ємності іонообмінників, калібруванні газоаналізаторів (наприклад, для визначення  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ), приготування нестійких стандартних розчинів для об'ємного аналізу.

### 3.3 Теоретичні основи кулонометрії

Принцип кулонометричного аналізу полягає у визначенні кількості електрики, що витрачається в ході електрохімічної реакції. Для електрохімічної реакції типу:



можна визначити масу окисленої речовини  $\text{Ox}$ , якщо відома кількість електрики, тобто загальна кількість електронів і число електронів  $z$ , відданих одній молекулою відновника  $\text{Red}$ .

Залежність між масою речовини, яка вступає в реакцію на електроді, і кількістю електрики сформульована в законах Фарадея, який встановлює пряму пропорційність між кількістю електрики і масою окисленої або відновленої речовини.

Перший закон Фарадея виражається рівнянням:

$$\Delta m = k_e I \tau = k_e Q, \quad (3.2)$$

де  $\Delta m$  – маса речовини, яка вступила в реакцію;

$k_e$  – коефіцієнт пропорційності;

$Q$  – кількість електрики, яка дорівнює добутку сили струму на тривалість його протікання,  $Q = I\tau$ .

Коефіцієнт пропорційності  $k_e$  називається **електрохімічним еквівалентом** і розраховується за рівнянням:

$$k_e = \frac{A}{zF} \text{ — для речовин в елементарній формі;} \quad (3.3)$$

$$k_e = \frac{M}{zF} \text{ — для речовин у молекулярній формі;} \quad (3.4)$$

$$k_e = \frac{V_M}{zF} \text{ — для газоподібних речовин,} \quad (3.5)$$

де  $A$  і  $M$  — відповідно, атомна або молекулярна маса речовини, г/моль;

$V_M$  — молярний об'єм газу, л/моль;

$F$  — стала Фарадея ( $F = 96500$ ).

Стала Фарадея є кількістю кулонів електрики, яка міститься в одному молі речовини:

$$F = N_A e, \quad (3.6)$$

де  $N_A$  — число Авогадро ( $N_A = 6,022 \times 10^{23}$ );

$e$  — елементарний заряд, ( $e = 1,602 \times 10^{-19}$  Кл).

Оскільки як одиниця кількості електрики можуть бути обрані різні величини (1 Кл = 1 А·с; 1 А·год; 1 F = 96 500 Кл = 96 500 А·с = 26,8 А·год;), то для кожної реакції необхідно розрізняти електрохімічні еквіваленти, що відносяться до цих одиниць. Для газоподібних і рідких речовин у рівняння (3.5) замість маси може входити об'єм.

У другому законі Фарадея відображений зв'язок між масою речовини, яка вступає в реакцію, і його природою. За цим законом за постійної кількості електрики маси окислених або відновлених речовин відносяться між собою, як їх хімічні еквіваленти  $A$ :

$$\frac{\Delta m_1}{A_1} = \frac{\Delta m_2}{A_2} = \dots = \frac{\Delta m_n}{A_n} = \text{const.} \quad (3.7)$$

Якщо за одиницю кількості електрики вибрати  $F$ , то:

$$\Delta m_1 = k_{e1} = A_1, \quad \Delta m_2 = k_{e2} = A_2, \quad \Delta m_n = k_{en} = A_n. \quad (3.8)$$

Останнє рівняння дозволяє об'єднати обидва закони Фарадея у вигляді одного загального закону, за яким проходження через ланцюг 1 F електрики (96 500 Кл або 26,8 А·год) приводить до окиснення або відновлення 1 г·екв речовини незалежно від її природи.

Закони Фарадея є одними з найбільш точних законів природи. Однак здебільшого електрохімічному перетворенню піддається менша кількість

речовини, ніж це впливає з законів Фарадея. Наприклад, якщо пропускати струм через підкислений розчин цинк сульфату, то під час проходження 1 F електрики зазвичай виділяється не 1, а приблизно 0,8 моль·екв цинку. В іншому випадку, якщо піддавати електролізу розчин натрій хлориду, то в результаті проходження 1 F електрики утвориться не 1, а приблизно 0,9 моль·екв газоподібного хлору.

Ці приклади – лише вдавані відхилення від законів Фарадея. Закони Фарадея постулюють, що в результаті протікання 1 F електрики змінюється така кількість речовини, яка відповідає 1 г·екв. У першому з прикладів на катоді протікають дві реакції – реакція відновлення іонів цинку:



і реакція відновлення протонів:



Якщо визначити масу осаду цинку і об'єм водню, виявиться, що на долю цинку доводиться 0,8 моль·екв, а на частку водню – 0,2 моль·екв, тобто сумарно – 1 моль·екв речовини. Результати, одержані при виділенні хлору, не суперечитимуть законам Фарадея, якщо врахувати, що частина струму витрачається на утворення кисню і що виділений на аноді хлор може частково знову переходити в розчин внаслідок вторинних хімічних реакцій, наприклад реакції утворення HCl і HClO.

Щоб врахувати вплив паралельних і вторинних реакцій, було введено поняття виходу за струмом. **Вихід за струмом** – частка кількості електрики, яка витрачається на протікання певної електродної реакції:

$$BC = \frac{Q_i}{\sum Q_i} = \frac{I_i}{\sum I_i} \quad (3.11)$$

Наприклад, для першого прикладу вихід за струмом цинку становить 60 %, а водню – 40 %.

Можна визначити вихід за струмом як відношення фактичної маси речовини, що вступила в реакцію, до теоретичної маси речовини, яка повинна прореагувати на електроді за умови повної витрати електрики на цільову реакцію:

$$BC = \frac{\Delta m_{\text{фр}}}{\Delta m_{\text{т}}} \quad (3.12)$$

Таким чином, вдавані відхилення від законів Фарадея можуть бути обумовлені різними причинами:

1) сумісним розрядом іонів (наприклад, у підкисленому розчині цинк сульфату);

2) наявністю в системі іонів різної валентності (наприклад, у ванні рафінування золота, яка може одночасно містити іони  $\text{Au}^+$  і  $\text{Au}^{3+}$ );

3) вторинними хімічними реакціями між продуктами електролізу з електролітом (наприклад, у ваннах для одержання магнію або хлору);

4) катодним відновленням або анодним окисленням продуктів електролізу (наприклад, процес катодного відновлення перманганат-іону з утворенням манганат-іону);

5) включенням води або компонентів розчину в електролітичні осадки металів, розчиненням оксидних плівок і металу під час анодування та іншими причинами.

У кулонометричних методах аналізу, за винятком методів вагового електроаналізу і внутрішнього електролізу, використовуються реакції, вихід за струмом яких *повинен складати 100 % або бут близьким до нього*.

Закони Фарадея безпосередньо пов'язані зі швидкістю електрохімічних процесів. Швидкість електрохімічної реакції  $\nu$ , як і швидкість хімічної реакції, визначається масою речовини, яка змінюється за одиницю часу, тобто:

$$\nu = \frac{dm}{d\tau}. \quad (3.13)$$

Оскільки між масою перетвореної речовини та кількістю електрики існує пряма залежність, то замість (3.13) можна написати, що:

$$\nu = \frac{dm}{d\tau} = \frac{k_e dQ}{d\tau} = k_e I, \quad (3.14)$$

і швидкість електрохімічної реакції виявляється пропорційною силі струму  $I$ .

Для кожної реакції  $k_e$  постійний, тому сила струму є зручною величиною для вираження швидкості будь-якого електрохімічного процесу. Якщо силу

струму віднести до  $1 F$ , то відношення  $\frac{I}{F}$  буде дорівнювати швидкості

електрохімічної реакції в одиницях г·екв речовини, а відношення  $\frac{I}{zF}$  –

швидкості, вираженій в одиницях г·мол (г·іонів) речовини.

Характерною особливістю електрохімічних реакцій є те, що вони відбуваються на межі розділу «електрод – електроліт» і тому їхня швидкість залежить від величини поверхні розділу  $S$ . У зв'язку з цим прийнято відносити швидкість електрохімічної реакції до одиниці поверхні розділу і визначати її як *густину струму*:

$$j = \frac{I}{S}. \quad (3.15)$$

Найчастіше швидкість електрохімічної реакції виражають у  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  або  $\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$  чи  $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$  (у технічній електрохімії).

На підставі законів Фарадея можна розрахувати, яка кількість електрики потрібна для одержання необхідної кількості продукту електрохімічної реакції, тому що за 100 % виходу за струмом для отримання 1 г·екв будь-якої речовини потрібна одна й та ж кількість електроенергії, яка дорівнює 1  $F$ .

Варто підкреслити, що закони Фарадея дозволяють розрахувати витрати кількості електрики, але не електричної енергії. Витрати енергії залежать від природи речовини і електроліту, а також умов протікання електрохімічної реакції. Якщо величина  $zF$  дає кількість електричної енергії, необхідної для одержання 1 г·екв речовини, то витрати електроенергії будуть дорівнювати добутку  $FU$ . Напруга на електролізері має певне значення в кожному випадку і може змінюватися залежно від умов проведення процесу.

Процеси окислення на аноді і відновлення на катоді є *спряженими*, тобто *завжди строго збалансовані*. Це означає, що кількість, електронів, які вивільнилися на аноді в результаті окислення, дорівнює кількості електронів, які беруть участь у реакції відновлення на катоді. За будь-якому іншому співвідношенні між анодним і катодним процесами електроліз міг би призводити до порушення електронейтральності системи.

Результат анодного процесу завжди складається в переході будь-якої відновленої форми речовини в окислену з втратою електронів:



Катодний процес полягає в перетворенні окисленої форми у відновлену завдяки приєднанню електронів:



Можливими анодними процесами є:

1) утворення катіонів металів у результаті розчинення електрохімічно активного металу (розчинного анода):



2) окислення аніона розчину на інертному (нерозчинному) аноді, наприклад:



3) виділення кисню на нерозчинному аноді:



4) утворення поверхневих плівок (оксидних, сольових) або важкорозчинних сполук в об'ємі електроліту під час анодного окислення металу, наприклад:



5) зміна ступеня окислення іону в бік збільшення позитивного заряду:

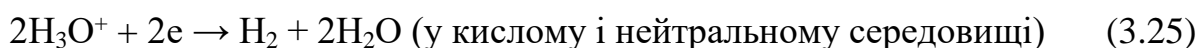


На катоді можуть протікати такі процеси:

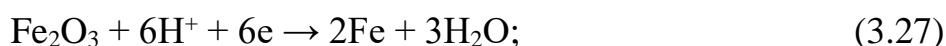
1) розряд катіонів металів:



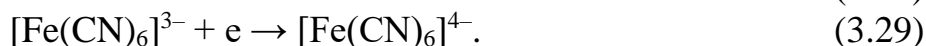
2) виділення водню:



3) катодне відновлення твердих нерозчинних сполук, наприклад поверхневих плівок:



4) зміна ступеня окислення катіонів або аніонів, присутніх у розчині, у бік зменшення їхнього позитивного заряду або збільшення негативного заряду:



Для проведення аналізу методом прямої кулонометрії і кулонометричного титрування необхідно дотримуватися таких умов:

1) електроліз необхідно вести в таких умовах, щоб протікала тільки одна електрохімічна реакція з виходом за струмом 100 %;

2) необхідно мати спосіб встановлення кінця електрохімічної реакції у ході прямого кулонометричного визначення або точки еквівалентності у ході кулонометричного титрування;

3) для обчислення маси речовини, яка вступила в електрохімічну реакцію, необхідно визначити кількість витраченої електрики.

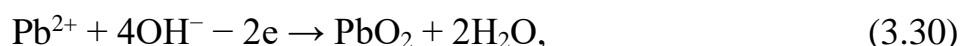
### 3.4 Ваговий електроаналіз

Сутність вагового електроаналізу (електрогравіметрії), полягає у визначенні маси осаду, який утворюється на електроді в результаті протікання такої кількості електрики, яка є достатньою для майже повного виділення цієї речовини. Електроаналіз є найбільш простим методом кулонометрії, оскільки для його проведення не обов'язково, щоб струм повністю витрачався на реакцію осадження. Оскільки важливою є лише специфічність цієї реакції осадження, то струм в електроаналізі часто взагалі не вимірюють. Електроліз проводять у потенціостатичному або гальваностатичному режимі. В останньому випадку аналіз прискорюється. Якщо паралельно з осадженням відбуваються інші електрохімічні реакції, які не супроводжуються утворенням осаду на електроді, вони не заважають визначенню, тому що розчинні або газоподібні продукти не змінюють маси електрода.

У найбільш простих випадках, наприклад, при виділенні міді з розчину, що не містить інших іонів, умови електролізу не контролюють і проводять його при приблизній сталості величини струму.

За окремого виділення металів із суміші їхніх іонів у розчині, наприклад,  $\text{Ag}^+$  і  $\text{Cu}^{2+}$ , електроліз проводять за контрольованого потенціалу.

Для забезпечення повноти осадження у розчині вводять речовини, які реагуючи на електродах, виключають небажану реакцію цільової речовини. Наприклад, при осадженні свинцю на аноді у вигляді діоксиду:



щоб уникнути осадження свинцю на катоді за реакцією



у розчин вводять надлишок солі міді. Тоді потенціал катода буде підтримуватися постійним внаслідок протікання реакції відновлення міді ( $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34 \text{ В}$ ,  $E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 = -0,13 \text{ В}$ ) і можливість осадження свинцю на катоді виключається.

Осадження металевого срібла на катоді в присутності іонів міді зазвичай проводять у потенціостатичному режимі. Однак, якщо ввести в розчин сіль феруму (III), потенціал можна не контролювати. У ході електролізу спочатку будуть відновлюватись іони  $\text{Ag}^+$  ( $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = +0,79 \text{ В}$ ):



а потім іон  $\text{Fe}^{3+}$  буде відновлюватись до іона  $\text{Fe}^{2+}$  ( $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = +0,77 \text{ В}$ ):



Іони купрум (II) не будуть відновлюватись внаслідок протікання зворотного процесу окислення феруму (II) на аноді за реакцією  $\text{Fe}^{2+} - e \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ . Звідси можна зробити висновок, що під час осадження міді іони  $\text{Fe}^{3+}$  заважають, оскільки вони відновлюються раніше іонів купрум і їхня концентрація у розчині не змінюється внаслідок окислення іонів  $\text{Fe}^{2+}$  на аноді.

Під час електролізу розчину, що містить хлориди, можливе окислення платинового анода:



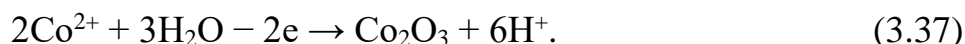
Для усунення розчинення платини в розчин вводиться відновник, який буде окислюватись раніше платини. Відновник і продукт його окислення не повинні заважати основній реакції електролізу. Цю функцію може виконати гідроксиламін, який окислюється за реакцією:



При осадженні металевого кобальту на катоді:



іноді одночасно на аноді осаджується деяка кількість оксиду Co (III):



Цього можна уникнути, вводячи в розчин гідразин, який гальмує анодний потенціал, окислюючись за реакцією:



Для виділення металів на електродах зазвичай використовують платиновий або ртутний електрод. Потенціал, за якого проводять осадження, регулюють вручну або застосовуючи спеціальні електронні прилади – **потенціостати**. Електроліз прискорюють, перемішуючи розчин механічною або магнітною мішалкою чи шляхом обертання електрода. Схема установки для електролізу наведена на рисунку 3.1.

Потенціал робочого електрода регулюється вручну переміщенням рухливого контакту реохорду або автоматично за використання потенціостату.

Електроліз із ртутним катодом застосовується для видалення з розчину великої кількості елементів-домішок із наступним визначенням елементів, що залишилися в розчині. Відновлення на ртутному катоді також проводять для кількісного визначення металу з подальшою відгонкою ртуті або переведенням металу в розчин наступним електрохімічним окисленням. Основною перевагою ртутного катода є значна перенапряга виділення водню на ньому, що дозволяє



працювати в широкому діапазоні потенціалів і проводити відновлення металів, що утворюють амальгами.

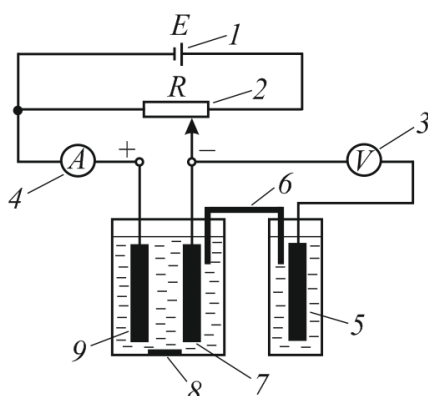


Рисунок 3.1 – Схема установки для електролізу: 1 – джерело живлення; 2 – реохорд; 3 – вольтметр; 4 – амперметр; 5 – електрод порівняння; 6 – електролітичний ключ; 7 – робочий електрод; 8 – магнітна мішалка; 9 – допоміжний електрод

Схема комірки для електролізу на ртутному катоді наведена на рисунку 3.2.

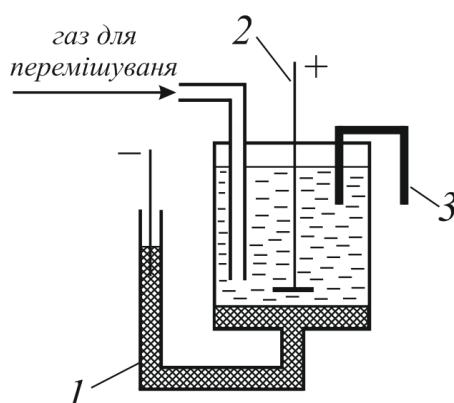


Рисунок 3.2 – Схема установки для електролізу на ртутному катоді:  
1 – ртутний катод; 2 – анод; 3 – електролітичний ключ

Для підвищення вибіркової методу електроліз ведуть при контрольованому потенціалі. Якщо потенціали виділення двох елементів розрізняються більше, ніж на 250–300 мВ, можна проводити кількісне розділення.

Розділення різних металів шляхом електролізу проводять, вводючи у розчин реагенти, які змінюють рН або утворюють комплексні сполуки з іонами.

Наприклад, для розділення міді, вісмуту, свинцю і олова електролізом на ртутному катоді при контрольованому потенціалі в розчин додають гідразин.

При цьому гідрозин утворює комплекс з іонами купруму (II) або за деяких умов відновлює іони міді (II) до іонів міді (I).

### 3.5 Внутрішній електроліз

Внутрішнім електролізом називають електроліз без використання зовнішнього джерела живлення. Електроліз проходить завдяки різниці потенціалів електродної пари комірки, яка зазвичай складається з платини – катода, і електронегативного металу (цинку, магнію, алюмінію) – аноду. Після замкнення на одному з електродів відбувається реакція окислення, а на іншому – реакція відновлення і комірка працює як гальванічний елемент (рис. 3.3).

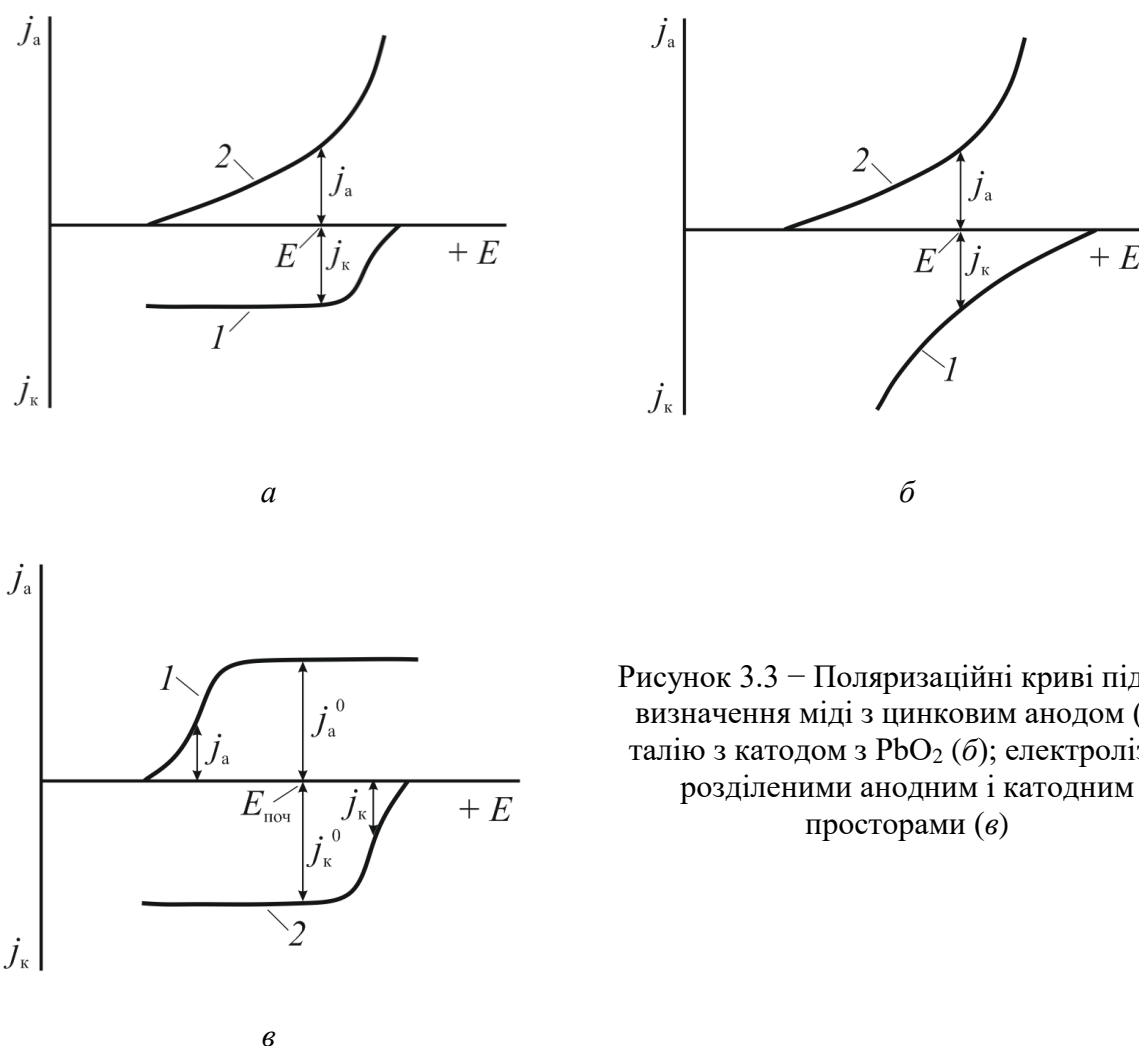


Рисунок 3.3 – Поляризаційні криві під час визначення міді з цинковим анодом (а); талію з катодом з  $PbO_2$  (б); електролізу з розділеними анодним і катодним просторами (в)

Для проведення внутрішнього електролізу з метою визначення вмісту міді в розчині можна використовувати цинковий і платиновий електроди. Після замкнення обидва електрода приймають однаковий потенціал  $E$  (рис. 3.3, а), за якого мідь осаджується на платині за рівнянням реакції:  $Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu^0$  (крива 1), а цинк переходить у розчин:  $Zn^0 - 2e \rightarrow Zn^{2+}$  (крива 2). Подібним чином

можна виділити сліди сурми, кобальту і вісмуту. Разом із тим не обов'язково повинна дотримуватись умова  $j_a = j_k = j$ .

Для визначення талію (III) у розчин занурюють платиновий анод і катод з плюмбум діоксиду. На платиновому аноді відбувається окислення талію і його осадження у вигляді оксиду  $Tl_2O_3$  (рис. 3.3, б, крива 1). Плюмбум діоксид відновлюється до іонів  $Pb^{2+}$  і переходить у розчин (рис. 3.3, б, крива 2).

Якщо розділити анодний і катодний простір пористою перегородкою і застосувати як анод платинову сітку, занурену у розчин відновника – ванадію (II), хрому (II) або в амальгаму натрію у розчині луку, то в анодній камері буде окислюватися V (II) до V (IV) (рис. 3.3, в, крива 1) або Cr (II) або Na(Hg), а в катодній камері буде проходити реакція відновлення (рис. 3.3, в, крива 2).

Використовуючи цей метод, можна замінити елемент-домішку у розчині іншим елементом, який також утворює амальгаму.

### 3.6 Потенціостатична кулонометрія

Припустимо, що електрохімічна реакція протікає за рівнянням (3.1) і відомі поляризаційні криві на цьому електроді всіх речовин, які присутні у розчині. Для забезпечення 100 % виходу за струмом електрод повинен мати потенціал, за якого буде проходити тільки реакція окислення. За цієї умови весь струм буде витрачатися на цю реакцію і маса окисленої речовини, виражена у грам·молекулах або грам-іонах дорівнюватиме  $\frac{Q}{zF}$ .

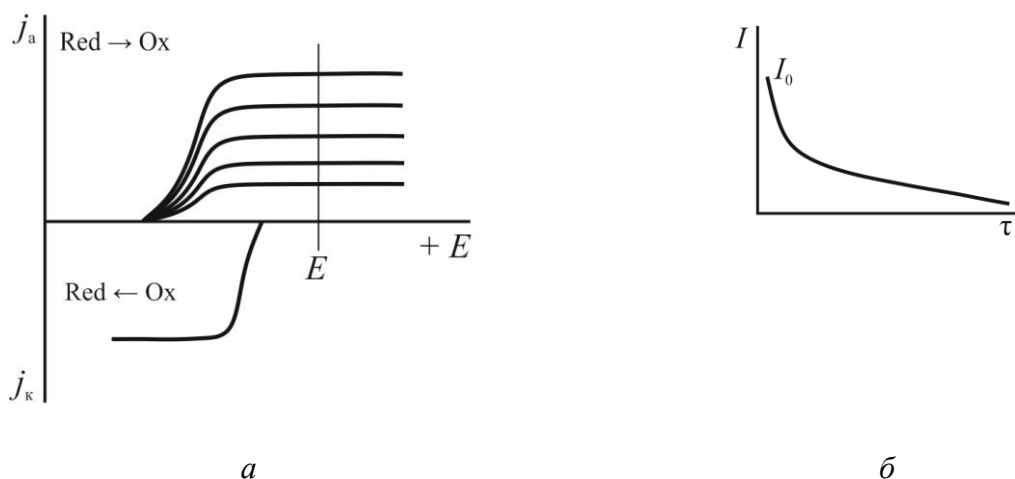


Рисунок 3.4 – Зміна поляризаційних залежностей відновленої форми речовини (а) і струму її окислення (б) в процесі електролізу в умовах потенціостатичної кулонометрії

**Встановлення кінця електрохімічної реакції.** У процесі кулонометричного визначення за потенціалу  $E$  відбувається безперервне зниження концентрації відновленої форми речовини і відповідно знижується рівень її дифузійної площадки (рис. 3.4, а).

У результаті струм електролізу поступово зменшується до нуля. Залежність струму від тривалості електролізу має вигляд експоненціальної кривої (рис. 3.4, б).

Величина струму в будь-який момент часу визначається рівнянням:

$$I_{\tau} = I_0 e^{-k\tau}, \quad (3.39)$$

де  $I_0$  – струм у початковий момент електролізу;

$k$  – константа, яка залежить від коефіцієнта дифузії електроактивної речовини, площі електрода, об'єму розчину;

$\tau$  – тривалість електролізу.

Для забезпечення якомога більшого початкового струму електролізу потенціал електрода вибирають в області граничного дифузійного струму. Теоретичний кінець електролізу ( $c = 0, I = 0$ ) не досягається і кількість електрики в цьому випадку  $Q = \int_0^{\infty} I d\tau$ . Практично електроліз закінчують, коли

струм знижується до величини, яка складає приблизно 0,001 від початкової. Похибка аналізу при цьому дорівнює  $\pm 0,1 \%$ .

Визначення кількості електрики, витраченої на реакцію, проводиться шляхом вимірювання струму протягом процесу електролізу з подальшим розрахунком інтеграла, який відповідає площі, обмеженою осями координат і кривою (рис. 3.4, б).

Зміна концентрації і відповідно сили струму електролізу за постійного потенціалу електрода відбувається за експоненціальним законом (3.39), константа  $k$  в якому:

$$k = \frac{DS}{V\delta}, \quad (3.40)$$

де  $D$  – коефіцієнт дифузії,  $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ ;

$S$  – площа поверхні електрода,  $\text{см}^2$ ;

$V$  – об'єм розчину,  $\text{см}^3$ ;

$\delta$  – товщина дифузійного шару,  $\text{см}$ .

Тому для визначення кількості електрики зручно використовувати напівлогарифмічну залежність  $\lg I = f(\tau)$ . Значення  $Q$  у цьому випадку розраховується за рівнянням:

$$Q = \frac{I_0}{2,3 \text{tg} \alpha}, \quad (3.41)$$

де  $\text{tg} \alpha$  – кут нахилу прямої (рис. 3.5).

Більш точний спосіб визначення – включення в ланцюг електрохімічного кулометра, тобто другої електрохімічної комірки. У кулометрі вихід за

струмом основної реакції повинен дорівнювати 100 % навіть за умови зменшення струму впродовж електролізу в 100–500 разів. Визначення кількості речовини, яка прореагувала в кулонометрі, проводять шляхом зважування електродів комірки, вимірювання об'єму виділених газів, колориметричного або полярографічного аналізу, об'ємним методом або за допомогою гальваностатичної кулонометрії. Якщо визначення проводять об'ємним або кулонометричним методом, кінець реакції визначають за допомогою потенціометрії, амперометрії, фотометрії або кондуктометрії.

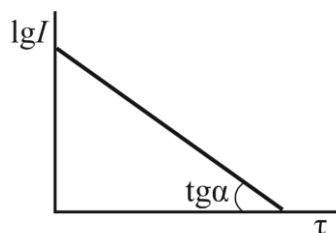


Рисунок 3.5 – Напівлогарифмічна залежність сили струму електролізу від його тривалості

Існують кулонометри з електронним інтегруванням (інтегратори), які підключають в електричний ланцюг із коміркою і автоматично вимірюють кількість електрики.

Потенціостатична кулонометрія має високу селективність, яка досягається вибором і точною підтримкою потенціалу робочого електрода, за якого можна провести необхідну реакцію в присутності сторонніх речовин. Чутливість методу обмежена величиною залишкового струму.

Точність методу залежить від точності визначення кількості електрики, необхідної для повного окислення або відновлення речовини. Електрохімічні кулонометри дозволяють вимірювати величини  $Q > 10$  Кл з точністю  $\pm 0,1$  %. Електронні інтегратори мають точність 0,1–1%. Планіметрія площі застосовується для вимірювання малих кількостей електрики ( $\sim 10^{-5}$  Кл) з точністю 1–5 %.

**Приклади застосування методу.** Метод потенціостатичної кулонометрії застосовується для визначення великої кількості іонів і сполук. Умови проведення аналізу в кожному випадку визначаються з відповідних поляризаційних залежностей.

**Приклад 1.** Визначення срібла шляхом осадження металу на катоді за реакцією  $\text{Ag}^+ + e \rightarrow \text{Ag}^0$ . Схематичні поляризаційні залежності цієї реакції зображені на рисунку 3.6. Для запобігання одночасного відновлення іонів гідрогену необхідно, щоб потенціал електрода був більш позитивним ніж  $E_1$ , але водночас він не повинен бути більшим за  $E_2$ , оскільки відновлення іонів аргентуму буде відбуватися повільно і неповно.

Для осадження металів, що мають більш від'ємний потенціал, ніж у срібла (свинець, кадмій, цинк), необхідно використовувати ртутний або

амальгамований платиновий електрод. Під час використання платинового електрода одночасно з осадженням металу буде виділятися водень.

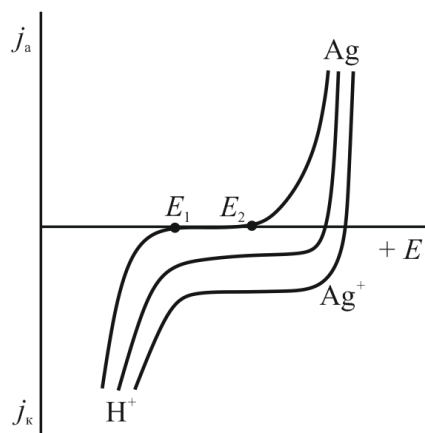


Рисунок 3.6 – Поляризаційні залежності під час визначення срібла методом потенціостатичної кулонометрії

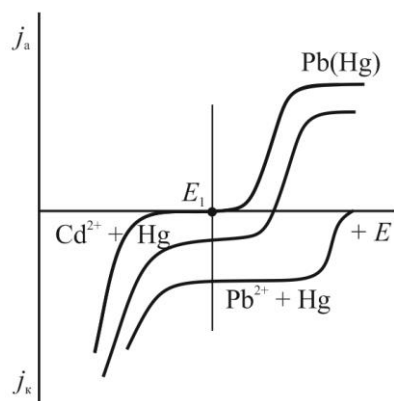


Рисунок 3.7 – Поляризаційні залежності відновлення іонів свинцю і кадмію на ртутному катоді

На рисунку 3.7 наведені поляризаційні криві відновлення іонів плюмбуму і кадмію на ртутному електроді. Визначити свинець у присутності кадмію можна при потенціалі  $E_1$  ( $E_{Pb^{2+}, Pb}^0 = -0,13$  В) за реакцією:



За більш негативного потенціалу відбувається одночасне осадження кадмію і свинцю, а за ще більш негативних потенціалів відбувається виділення водню.

**Приклад 2.** Окислення і відновлення іонів  $Fe^{2+}$  і  $Fe^{3+}$  (рис. 3.8). За потенціалу  $E_1$  відбувається повне окислення іонів  $Fe^{2+}$ :



За потенціалу  $E_2$  відбувається відновлення іонів  $Fe^{3+}$ . За потенціалу  $E_3$  концентрації іонів дорівнюють одна одній.

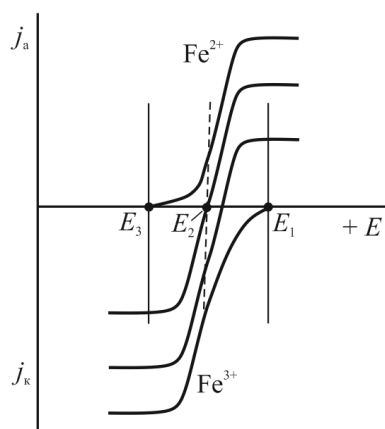
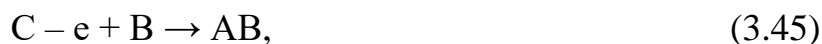


Рисунок 3.8 – Поляризаційні залежності процесів окислення і відновлення іонів  $Fe^{2+}$  і  $Fe^{3+}$

**Приклад 3. Кулонометрія неелектродоактивних речовин. Окисно-відновні системи.** Неелектродоактивні речовини можна визначати кулонометричним методом, якщо у розчині присутні окисно-відновні системи, у яких беруть участь ці речовини. Наприклад, неелектродоактивна речовина В може брати участь у редокс-реакції:



Якщо можна провести зворотну електрохімічну реакцію (наприклад, за потенціалу  $E_1$  (рис. 3.9):



вводячи у розчин електродоактивну речовину С, то величина дифузійного струму буде визначатись концентрацією речовини В.

Прикладом може бути визначення галогенідів окисленням срібного електрода. За присутності галогенід-іонів срібний електрод окислюється за рівнянням:



Висота дифузійної площадки кривої (рис. 3.10) пропорційна концентрації іонів  $X^-$  в розчині. Крива 1 відповідає початковій концентрації  $X^-$ . При потенціалі  $E_1$  електроліз проводять до повного зникнення іонів  $X^-$  (крива 4).

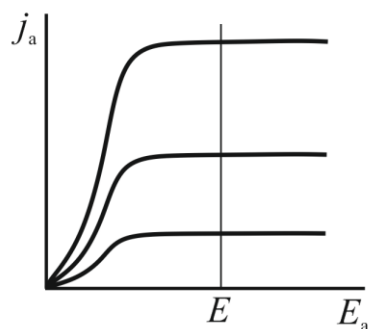


Рисунок 3.9 – Зміна поляризаційних залежностей під час визначення неелектродоактивної речовини, яка бере участь у окисно-відновній реакції

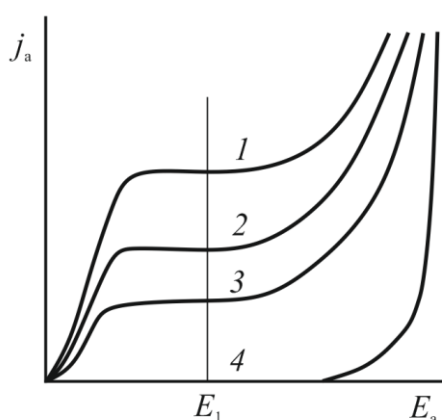
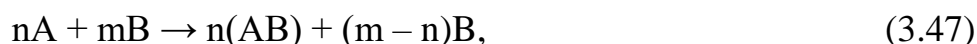


Рисунок 3.10 – Зміна поляризаційних залежностей під час визначення галогенідів шляхом окислення срібного електрода

**Приклад 4. Зворотне титрування.** До неелектродоактивної речовини А в розчині додається певний надлишок електродоактивної речовини В. Після реакції:



надлишок речовини В визначається кулонометричним методом.

Прикладом зворотного титрування є визначення іонів ЕДТА ( $Y^{4-}$ ). До аналізованого розчину, який містить  $Y^{4-}$ , додають надлишок іонів, наприклад  $Fe^{3+}$ , які реагують з іонами  $Y^{4-}$  за реакцією:



Кулонометричним методом за потенціалу  $E_1$  проводять відновлення надлишкової кількості іонів  $Fe^{3+}$  до іонів  $Fe^{2+}$ , які не реагують з  $FeY^{-}$ . Поляризаційні залежності в процесі відновлення надлишку  $Fe^{3+}$  наведені на рисунку 3.11. Площадка на кривій 3 відповідає повному відновленню іонів  $Fe^{3+}$  до  $Fe^{2+}$  за потенціалу  $E_1$ .



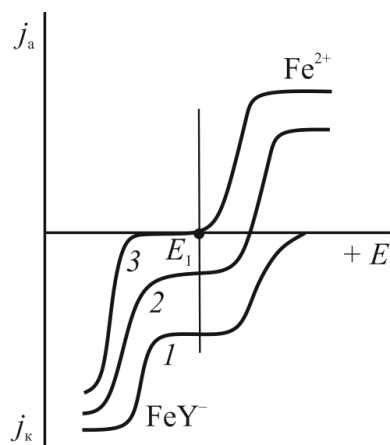


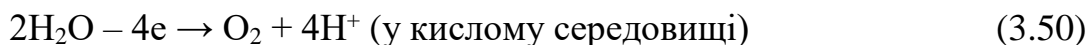
Рисунок 3.11 – Зміна поляризаційних залежностей під час реакції комплексоутворення іонів  $\text{Fe}^{3+}$  з ЕДТА

### 3.7 Гальваностатична кулонометрія

Метод гальваностатичної кулонометрії знаходить використання для визначення іонів металів шляхом проведення їхнього відновлення зі зважуванням одержаного осаду (ваговий електроаналіз) і для аналізу металів, які знаходяться на електроді у вигляді плівок, або оксидів чи солей. Наприклад, окислення металу за реакцією:



можна проводити за незмінної величини струму. Після закінчення окислення металу необхідні для проходження струму електрони будуть поставлятися шляхом окислення молекул води:



Ці реакції супроводжуватимуться різкими стрибками потенціалу від  $E_1$  до  $E_2$  (рис. 3.12, а). Зміна величини  $E$  в ході реакції показана на рисунку 3.12, б.

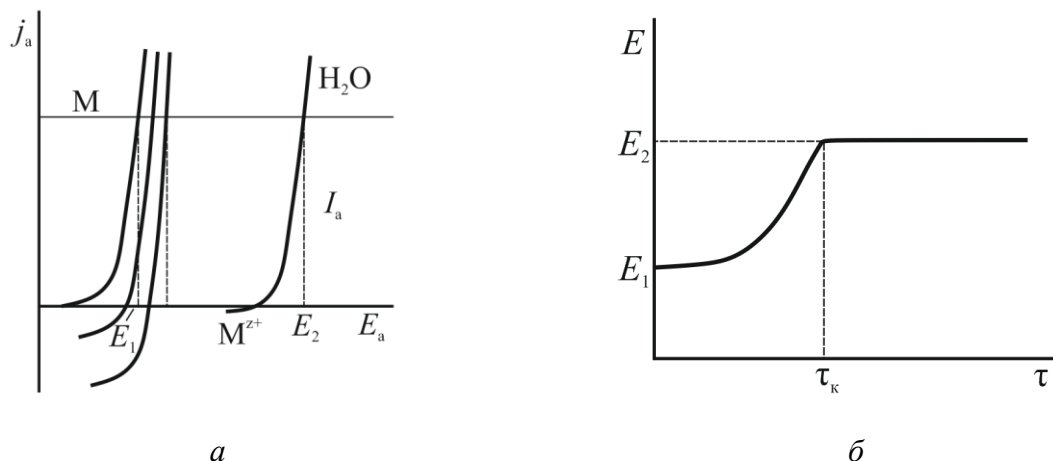


Рисунок 3.12 – Зміна поляризаційних залежностей (а) і потенціалу робочого електрода (б) під час проведення аналізу методом гальваностатичної кулонометрії

Аналогічні явища відбуваються під час відновлення оксиду металу до металу (рис. 3.13, а).

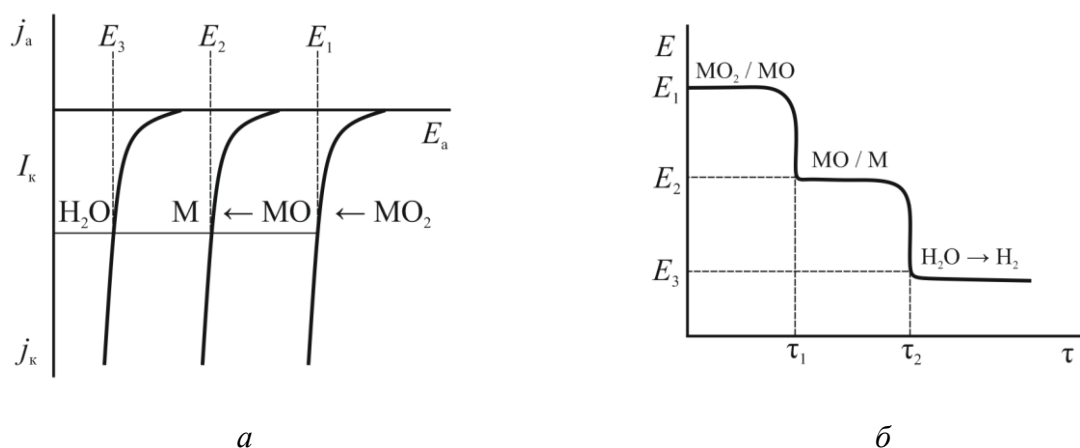
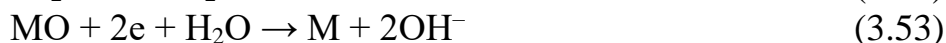


Рисунок 3.13 – Зміна поляризаційних залежностей (а) і потенціалу робочого електрода (б) під час відновлення оксидної плівки у гальваностатичному режимі

Відновлення відбувається з проміжним утворенням нижчого оксиду металу:



На рисунку 3.13, б показані стрибки потенціалу, які відповідають реакціям (3.52–3.54).

Метод можна використовувати для аналізу металевих покриттів, оксидних або сольових плівок; його використовують після попереднього виділення аналізованого речовини на твердому електроді з наступним розчиненням (інверсійна кулонометрія).

Гальваностатична кулонометрія дозволяє визначати малі кількості речовини з великою точністю. Чутливість методу висока: за сили струму електролізу  $10^{-6}$  А впродовж 1 с з електрода переходить у розчин  $10^{-11}$  г·екв речовини, що приблизно еквівалентне  $10^{-9}$  г.

Недолік методу полягає в тому, що тонкі залишкові шари речовини на поверхні електрода розчиняються нерівномірно. Це може викликати значну зміну його потенціалу, яка не піддається регулюванню.

Величину струму електролізу можна підтримувати постійною вручну з точністю до  $\pm 1$  % і автоматично з точністю до  $\pm 0,1$  %. За допомогою електричного хронометра тривалість електролізу можна вимірювати з точністю до  $\pm 0,1$  %. Дуже короткі проміжки часу можуть бути виміряні за допомогою осцилографа або синхроскопа.

### 3.8 Кулонометричне титрування

У методі кулонометричного титрування проводиться визначення кількості речовини А за допомогою речовини В:



На відміну від звичайного титрування з індикатором, необхідна кількість речовини А не додається до розчину речовини В, а утворюється безпосередньо в розчині речовини В у результаті протікання електрохімічної реакції, наприклад, окислення третьої речовини С:



Електроліз необхідно проводити за 100 % виходу за струмом, оскільки кількість отриманої речовини В розраховують за кількістю витраченої на електроліз електрики. Визначення кількості електрики легше проводити за незмінної величини струму. Крім того, необхідно мати спосіб фіксації кінця реакції (3.54) для визначення точки еквівалентності.

Визначення кількості електрики за незмінної величини струму зводиться до вимірювання тривалості титрування. Між кулонометричним і титруванням з індикатором існує певна аналогія: вимірювання об'єму замінюється вимірюванням тривалості електролізу, а установка титру розчину – величиною струму.

Точку еквівалентності встановлюють тими саме способами, що застосовуються при об'ємному аналізі: за допомогою індикаторів, потенціометричним, амперметричним, фотометричним, спектрофотометричним або іншим методом.

Кулонометричне титрування в гальваностатичному режимі проводять для реакцій, які проходять швидко і кількісно, наприклад, реакцій нейтралізації, окислення-відновлення, комплексоутворення, осадження. Оптимальні умови

проведення електролізу визначають шляхом аналізу зміни поляризаційних залежностей в ході титрування.

**Приклади застосування методу.** Припустимо, що в ході титрування за реакцією (3.54) титрант утворюється за реакцією (3.56). Для генерації титранту до розчину речовини А додають у надлишку речовину С і проводять окислення останньої в гальваностатичному режимі. Аналіз поляризаційних залежностей, зображених на рисунку 3.14, показує, що за струму  $I$  можливі дві електрохімічні реакції:



Речовина В, одержана за реакцією (3.58), переходячи з анода в розчин, буде реагувати в розчині з речовиною А за реакцією (3.55). Таким чином, можна вважати, що відбувається тільки реакція (3.57).

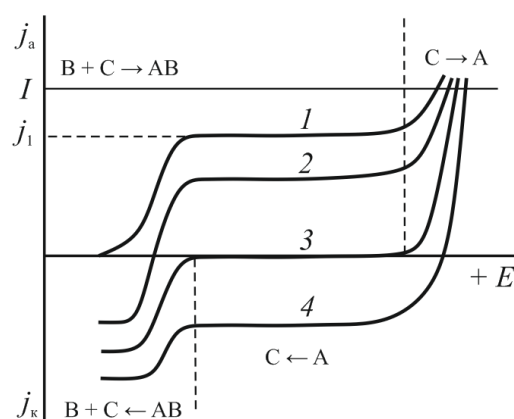


Рисунок 3.14 – Зміна поляризаційних залежностей в ході гальваностатичного титрування

По мірі зменшення концентрації речовини В внаслідок її титрування висота дифузійної площадки на кривих буде знижуватися, відповідно зменшуватиметься величина струму  $j_1$  (крива 2), але оскільки струм  $I$  зменшуватися не може, то повинна збільшуватися різниця струмів  $I - j_1$ , яка відповідає концентрації речовини А. У точці еквівалентності (крива 3) концентрація речовини В дорівнює нулю і у розчині з'являється надмірна концентрація речовини А.

**Реакції титрування кислот.** Розглянемо титрування сильної кислоти (поляризаційні криві зображені на рис. 3.15). За катодної поляризації струмом  $I$  протікають дві електрохімічні реакції:

1) відновлення молекул води:



2) безпосереднє відновлення іонів гідрогену:



Іони гідроксилу, які утворюються в результаті протікання реакції (3.59), реагують з іонами гідрогену кислоти:



тобто реакції (3.60) і (3.61) спричиняють зменшення концентрації іонів гідрогену у розчині. Швидкості реакції (3.59) відповідає різниця струмів  $I - j_1$ , а реакції (3.60) відповідає струм  $j_1$ . Після зменшення концентрації іонів гідрогену висота дифузійної площадки поляризаційної залежності знижується (рис. 3.15, криві 2 і 3). Оскільки струм  $I$  остається незмінним, то частка струму, що припадає на реакцію (3.59), збільшується, а струму  $j_1$  реакції (3.60) знижується. У точці еквівалентності (крива 4) концентрація іонів гідрогену стає дуже низькою. Цей момент можна визначити за допомогою потенціометричного, амперометричного або спектрометричного методів.

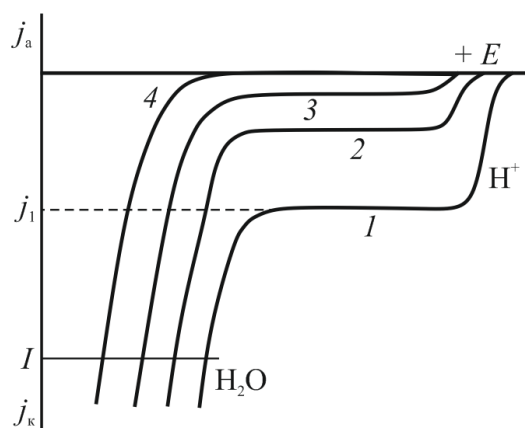


Рисунок 3.15 – Зміна поляризаційних залежностей під час кулонометричного титрування сильної кислоти

**Реакції осадження. Визначення галогенідів.** Шляхом окислення срібного анода можна одержати у розчині точно відому концентрацію іонів аргентуму і таким чином можна провести титрування іонів галогенів. Поляризаційні залежності кулонометричного титрування іонів  $\text{Cl}^-$  наведені на рисунку 3.16. За незмінного струму  $I$  на поверхні електроду проходять такі реакції:



а безпосередньо у розчині:



Реакції (3.65) відповідає струм  $j_1$ , а реакції (3.64) струм  $I$ . Струм  $I$  в ході реакції підтримується постійним і частка струму, яку вносить одна реакція (наприклад, 3.65), повинна зменшуватися внаслідок зниження концентрації іонів хлориду. Цьому відповідає зниження висоти площадки на поляризаційній кривій (криві 1 і 2), а частка струму, яку вносить реакція (3.64), повинна збільшуватись. У точці еквівалентності (крива 3) концентрація хлорид-іонів у розчині дорівнює нулю, струм  $j_1 = 0$  (площадка збігається з віссю абсцис), електроліз закінчується. Точку еквівалентності можна визначити потенціометричним або амперометричним методами.

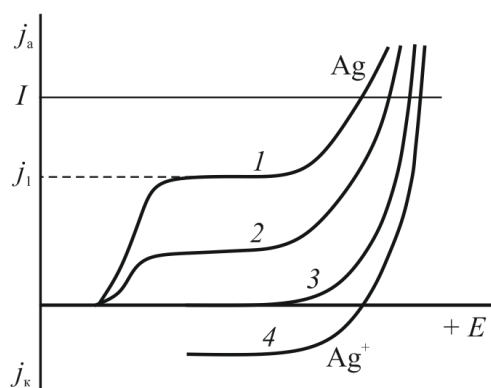


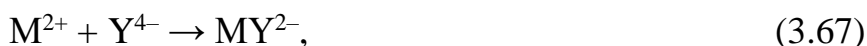
Рисунок 3.16 – Зміна поляризаційних залежностей під час кулонометричного титрування розчину хлориду іонами аргентуму

**Реакція комплексоутворення. Титрування розчином ЕДТА.** Метод полягає в електрохімічному відновленні комплексу ртуті з ЕДТА з утворенням аніонів ЕДТА ( $Y^{4-}$ ):



які реагують з іонами металу, що піддають визначенню.

Під час титрування можливі два випадки, вірогідність реалізації кожного з яких визначається стійкістю комплексу металу з іоном ЕДТА. У першому випадку іони металу  $M^{2+}$  утворюють з іонами  $Y^{4-}$  комплекс  $MY^{2-}$ , менш стійкий, ніж комплекс  $HgY^{2-}$ , і тому відновлюється за більш позитивного потенціалу. Електрохімічно генеровані іони ЕДТА реагують з металом з утворенням комплексу за рівнянням:



Сума реакцій (3.52) і (3.53) дає:



Зміна поляризаційних залежностей під час титрування наведена на рисунку 3.17. Перша хвиля ( $j_1$ , крива 1) відповідає електрохімічній реакції утворення  $\text{MY}^{2-}$  безпосередньо на електроді відповідно до сумарної реакції (3.68). Друга хвиля ( $I - j_1$ ) відповідає електрохімічному відновленню іонів  $\text{HgY}^{2-}$  за реакцією (3.66) з утворенням іонів  $\text{Y}^{4-}$ , які дифундують в об'єм розчину і вступають в хімічну реакцію з іонами  $\text{M}^{2+}$  за реакцією (3.67). Кінець реакції фіксують потенціометричним, амперометричним методом або за допомогою специфічного індикатора.

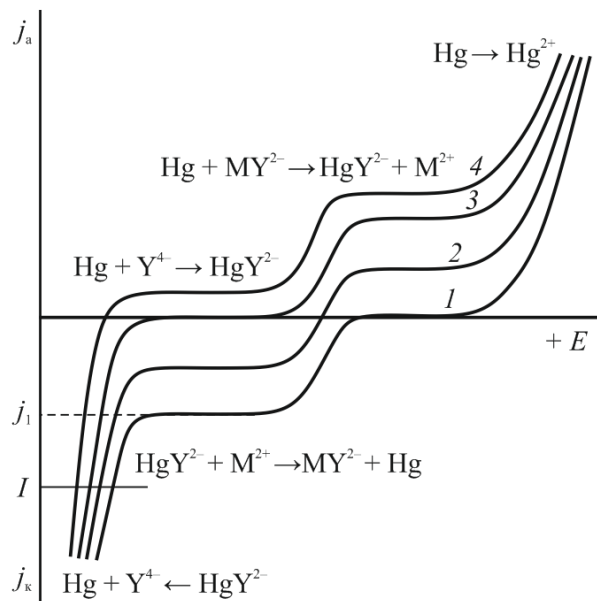
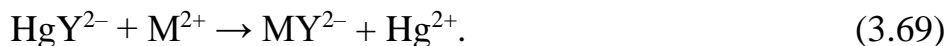


Рисунок 3.17 – Зміна поляризаційних залежностей під час кулонометричного титрування з реакцією утворення малостійкого комплексу

У другому випадку іони  $\text{M}^{2+}$  утворюють з  $\text{Y}^{4-}$  комплекс  $\text{MY}^{2-}$ , більш стійкий, ніж комплекс  $\text{HgY}^{2-}$ , і тому він відновлюється за більш негативного потенціалу. Якщо до розчину аналіту, який містить іони  $\text{M}^{2+}$ , додати надлишок  $\text{HgY}^{2-}$ , то протікає хімічна реакція:



На катоді відбуваються такі електрохімічні реакції:



а в об'ємі розчину поблизу катода – хімічна реакція:



Сумарна реакція (3.70–3.72) має вигляд:



тому щодо кількості іонів  $\text{M}^{2+}$  можна судити за концентрацією іонів  $\text{Hg}^{2+}$ , яка зменшується впродовж електролізу. Це відображається кривими 1–3 (рис. 3.18). Крива 4 відповідає надлишку іонів  $\text{HgY}^{2-}$ .

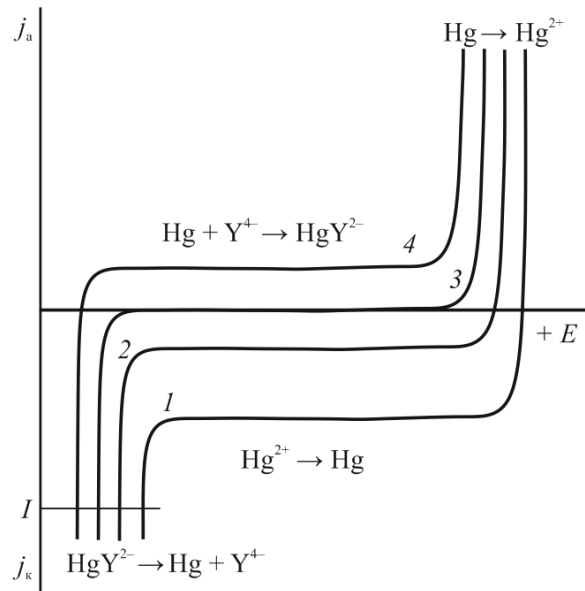


Рисунок 3.18 – Зміна поляризаційних залежностей під час кулонометричного титрування з реакцією утворення стійкого комплексу

**Реакції окислення-відновлення.** Для визначення кількості речовини А генерують речовину В за потенціалу  $E_1$  за реакцією:



і проводять хімічну реакцію окислення-відновлення:



Для індикації кінцевої точки використовується друга окислювально-відновна система:



за потенціалу  $E_2$ .

Для того щоб реакція (3.76) протікала самочинно, необхідно дотримання умови  $E_1 > E_2$ .

Наприклад, титрування іонів  $\text{Fe}^{2+}$  проводиться за окисно-відновною реакцією:





Необхідні для реакції іони  $\text{Ce}^{4+}$  генеруються електрохімічним окисленням іонів  $\text{Ce}^{3+}$  на платиновому електроді.

Поляризаційні криві реакції (3.76) наведені на рисунку 3.19. Струм електролізу  $I$  є сумою двох струмів:  $j_1$  – який відповідає реакції:



і  $I - j_1$ , який відповідає реакції:



за якою слідує хімічна реакція (3.77). По мірі зменшення концентрації  $\text{Fe}^{2+}$  величина граничного дифузійного струму  $j_1$  знижується (висота площадок на кривих 1–3). На кривій 3 концентрація  $\text{Fe}^{2+}$  дорівнює нулю і струм  $I - j_1$  максимальний. Крива 4 відповідає надлишку  $\text{Ce}^{4+}$ .

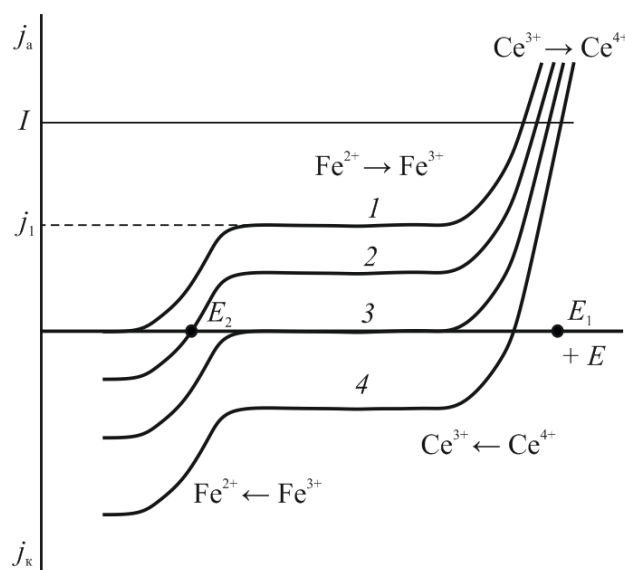


Рисунок 3.19 – Зміна поляризаційних залежностей у ході кулонометричного титрування з використанням окисно-відновної реакції

**Сфера застосування методу.** Кулонометричне титрування застосовується у всіх випадках, де використовуються методи звичайного об'ємного аналізу. За кулонометричного титрування можуть використовуватися малостійкі реактиви: сполуки урану (V), купруму (I), аргентуму (II), титану (III), стануму (II), бром, хлор та інші речовини, з якими важко працювати за звичайних способів об'ємного аналізу. Титрування можна проводити в малих об'ємах (до 0,01 мл). Під час використання порівняно розведених розчинів кислот, окисників або відновників можна визначати до  $10^{-8}$ – $10^{-9}$  г речовини.

Чутливість кулонометричного титрування обмежена існуванням залишкового струму та залежить від способу визначення кінця реакції, з яких найбільш чутливими є спектрофотометрія і амперометрія.

### 3.9 Практика вимірювань у кулонометрії

#### 3.9.1 Потенціостатична кулонометрія

У потенціостатичній кулонометрії як джерело стабілізованої напруги зазвичай використовують потенціостат – електронний прилад, основним завданням якого є точна підтримка заданого значення потенціалу робочого електрода на постійному рівні. Потенціостат підтримує заданий потенціал електрода шляхом зміни величини і знака струму, що проходить через комірку.

Оскільки потенціал робочого електрода вимірюють щодо електрода порівняння, то для роботи з потенціостатом практично завжди використовують трьохелектродну комірку, яка включає робочий електрод, допоміжний електрод і електрод порівняння. У трьохелектродній комірці між робочим і допоміжним електродами протікає струм поляризації (струм електролізу), а між робочим електродом і електродом порівняння дуже малий керуючий струм, величина якого не повинна викликати помітної поляризації електрода порівняння.

Для забезпечення можливості широкої зміни основних параметрів електролізу (струму і потенціалу), потенціостат повинен мати такі характеристики: великий вихідний струм, висока вихідна напруга (між робочим і допоміжним електродами), малий час спрацювання, висока чутливість до зміни потенціалу і струму, низький керуючий струм. Практичні величини параметрів потенціостату визначаються характеристиками досліджуваної системи. Величина вихідного струму потенціостату лежить у межах від 0,001–1 А, вихідної напруги 50 В. Під час визначення концентрації електродоактивних речовин важливо отримати великий вихідний струм, оскільки за малих струмів збільшується тривалість електролізу. Для більшості аналітичних робіт діапазон робочих потенціалів знаходиться в межах від (+ 10,0)–(– 10,0) В з точністю підтримки  $\pm 1$  мВ.

Принцип роботи електронних потенціостатів приблизно однаковий і його можна зрозуміти з розгляду блок-схеми, зображеної на рисунку 3.20.

Величина неузгодженості  $\Delta E$  становить різницю між опорною напругою і потенціалом робочого електрода 5, вимірним відносно електрода порівняння 6, яка після підсилення блоками 2 і 3 викликає зміну струму через комірку в напрямку зменшення величини неузгодженості.

Величина опорної напруги, яку необхідно підтримувати, встановлюється вручну на джерелі опорної напруги 1.

За відсутності потенціостату як джерело напруги використовують стабілізований випрямляч або акумуляторну батарею з напругою 20–40 В. За допомогою дільника (реостату) на комірку накладають таку напругу, щоб

потенціал робочого електрода мав величину, за якої проводиться електрохімічний процес.

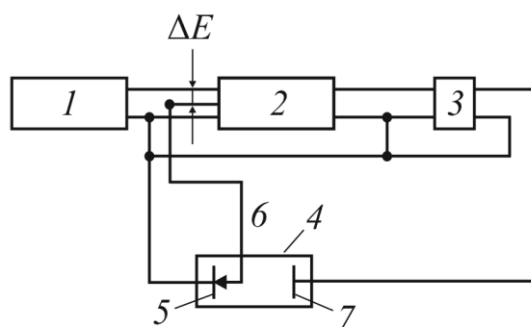


Рисунок 3.20 – Блок-схема потенціостату: 1 – джерело опорної напруги; 2 – підсилювач неузгодженості; 3 – вихідний каскад; 4 – комірка; 5 – робочий електрод; 6 – електрод порівняння; 7 – допоміжний електрод;  $\Delta E$  – величина неузгодженості

Потенціал робочого електрода щодо електрода порівняння вимірюють вольтметром (потенціометром). Для підтримки заданої величини потенціалу робочого електрода величину струму поляризації регулюють ручним способом. Точність підтримки сталості потенціалу в цьому випадку нижча, ніж у разі використання потенціостату.

**Визначення кількості електрики.** Оскільки в потенціостатичній кулонометрії через ланцюг протікає струм, який змінюється у часі за нелінійним законом, а масу окисленої або відновленої речовини розраховують за кількістю електрики, що пройшла через комірку, необхідно застосовувати прилади для вимірювання кількості електрики. Точність кулонометричного аналізу визначається точністю методу визначення кількості електрики.

Вибір конкретного методу залежить не тільки від необхідної точності, але й від величини струму, очікуваної повної кількості електрики, опору системи.

Для інтегрування кривих  $I = f(\tau)$  використовують різні методи: графічний, механічний, електрохімічний, електронний.

Графічний метод інтегрування є найбільш простим, однак він менш точний, оскільки важко провести точний відлік величини струму на початковій стадії електролізу, коли струм, що протікає через комірку, змінюється швидко. Площу, обмежену кривою  $I = f(\tau)$ , можна знайти зважуванням або за допомогою планіметрії. Запропонований метод розрахунку струму за залежністю, побудованою в координатах  $\lg I = f(\tau)$ , яка за відсутності вторинних реакцій є прямою лінією.

Розроблений ряд самописців (механічних або електронних), які дають можливість безпосередньо отримати графік  $\lg I = f(\tau)$  з точністю  $\pm 0,1 \%$ . Відомі двокоординатні електронні самописці, які можуть застосовуватися для струмів в межах  $10^{-5}$ – $10^{-1}$  А і зарядів  $10^{-3}$ – $10^3$  Кл за точності  $\pm 3 \%$ .

Знайшли використання електронні пристрої для інтегрування струму, у яких операція інтегрування проводиться за принципом вимірювання повного потенціалу, до якого заряджається за час електролізу прецизійний конденсатор.

Електронні прилади можуть працювати спільно з перерахунковими пристроями, що дозволяють проводити цифровий відлік безпосередньо в кулонах або мікрограм-еквівалентах.

Електрохімічні кулонометри є електролізерами, у яких утворення речовини в результаті катодної або анодної реакції відбувається за умови 100 %-го виходу за струмом. Після визначення кількості речовини за законом Фарадея можна обчислити кількість електрики  $Q$ . За способом визначення кількості речовини, що утворюється під час протікання електрохімічної реакції, кулонометри можуть бути гравіметричними, титраційними, газовими, колориметричними і кулонометричними.

До гравіметричних кулонометрів відносяться мідний, срібний і галоген-срібний. Ці кулонометри мають просту конструкцію. Їхня точність залежить від якості (структури) осаду, ретельності зважування і чутливості аналітичних ваг.

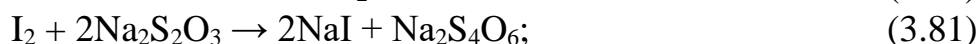
Мідний кулонометр складається з двох мідних анодів і мідного катода, розміщених у електроліті складу, г·л<sup>-1</sup>: CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O – 150, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 50, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH – 50. Катодна густина струму знаходиться в межах 2–20 мА·см<sup>-2</sup>. Після закінчення електролізу катод промивають, сушать і зважують. Точність мідного кулонометра складає ± 0,1 %.

Робота срібного кулонометра заснована на осадженні металевого срібла на катоді з підкисленого розчину аргентум нітрату. Катодна густина струму складає біля 20 мА·см<sup>-2</sup>; точність кулонометра складає ± 0,005 %. Переваги срібного кулонометра перед мідним полягають в тому, що срібло має втричі більший електрохімічний еквівалент, ніж мідь, а осад срібла не окислюється на повітрі. Його недоліком є дисперсність осаду срібла, який легко обсипається при неакуратному промиванні, а іноді дає завищені результати, що пояснюється включеннями в осад компонентів електроліту.

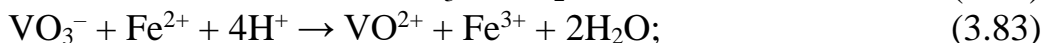
Галоген-срібний кулонометр зручно використовувати для визначення мікрокількостей електрики. Під час електролізу розчину галогеніду лужного металу на срібному аноді утворюється шар галогеніду срібла. Найбільш зручним є йод-срібний кулонометр із 5 % розчином калій йодиду як електроліту. Анодом є срібна спіраль, а катодом – спіраль, вкрита шаром йодиду срібла, одержаного шляхом електролізу.

У титраційних кулонометрах використовують системи, під час електролізу яких утворюються розчинні продукти окислення або відновлення, які потім титрують стандартними розчинами, наприклад:

а) окислення йодиду до йоду з наступним титруванням тіосульфатом натрію:



б) окислення ванаділ-іону до ванадат-іону в лужному середовищі з наступним титруванням сіллю Мора:



в) окислення срібного анода з титруванням іонів аргентуму розчином хлоридів:



г) відновлення іонів тривалентного феруму до іонів двовалентного феруму і титрування їх перманганат-іоном:



д) електроліз води з утворенням у катодному просторі іонів  $\text{OH}^-$  і титрування їх кислотою:



Анодний і катодний простір у титраційних кулонометрах розділені пористою перегородкою для усунення хімічної реакції між продуктами електролізу. Титрування утвореної в результаті електролізу речовини відбувається безпосередньо в електролізері після виймання електрода. Точність визначення кількості електрики залежить від точності встановлення титру і вимірювання витраченого об'єму титранту. Титраційні кулонометри придатні тільки для визначення порівняно великих кількостей електрики.

Принцип роботи газових кулонометрів полягає у вимірюванні об'єму газу, що виділяється в результаті електрохімічної реакції. Найпростішим з них є водний кулонометр, робота якого заснована на розкладанні води в процесі електролізу. Розкладання води відбувається в електролізері, що становить скляну трубку з краном, з'єднану гумовою трубкою з бюреткою. У нижню частину електролізера впаяні два платинових електроди 3. Електролізер розміщений в скляній ємності, заповненій водою. Температуру, яку підтримують постійною з точністю  $\pm 0,1$  °C, контролюють термометром. Об'єм електроліту в бюретці можна змінювати залежно від величини вимірюваної кількості електрики; зазвичай достатнім об'ємом є 100 мл, що відповідає кількості електрики 500 Кл.

Під час розкладання води на платинових електродах, що знаходяться в одній камері, отримують водень і кисень. Об'єм суміші газів  $V$  вимірюють, приводять до нормальних умов ( $t = 0$  °C;  $p = 1$  атм) і обчислюють кількість електрики за формулою:

$$Q = \frac{V_z F}{22,4 \cdot 1,5} = 2,87 \cdot 10^3 V. \quad (3.90)$$

Як електроліт використовують не чисту воду, а розчини хімічно чистих солей (0,5 М K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> або 1 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Під час роботи з такими солями похибка не перевищує ± 0,1 %.

Теоретично 1 Кл електрики відповідає утворенню 0,1741 мл суміші кисню і водню. Для усунення похибки, що виникає в результаті розчинення газів у воді, проводять попередній електроліз струмом 50–100 мА протягом приблизно 5–10 хв для насичення розчину газом. При введенні поправок необхідно також враховувати парціальний тиск парів води в газовій суміші.

Під час вимірювання великих кількостей електрики водний кулонометр дає занижені результати внаслідок утворення перекису водню на аноді.

Для одержання точних результатів можна використовувати інші газові кулонометри, наприклад, з електролітом на основі 0,1 М розчину гідразин сульфату (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) для роботи за малих густин струму. Під час електролізу розчину цієї сполуки на аноді гідразин окислюється до азоту, а на катоді утворюється водень:



Як і у водному кулонометрі, за нормальних умов 1 Кл електрики відповідає утворенню 0,1741 мл суміші азоту і водню. Такий кулонометр особливо зручний для роботи в діапазоні 5–20 Кл.

Для цілей кулонометрії може успішно застосовуватися реакція виділення кисню з перекисного кобальтового комплексу (NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>CoO<sub>2</sub>Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub><sup>5+</sup>. При цьому на 1 F електрики виділяється 1,25 г·екв кисню.

Незначні кількості електрики (0,01–10 Кл) можна з достатньою точністю визначати за допомогою колориметричних кулонометрів. Принцип їхньої роботи заснований на зміні оптичної густини розчинів під час електролізу. У колориметричних кулонометрах використовуються електрохімічні реакції, що супроводжуються зміною забарвлення розчину, наприклад, розкладання або утворення перманганату калію, методи з використанням кислотно-основних індикаторів, чутливих до зміни рН під час електролізу води, зміна інтенсивності забарвлення комплексу йоду, який утворюється під час окислення йодиду, з крохмалем, або розчину йоду. Зміну оптичної густини розчинів вимірюють за допомогою електро- або спектрофотометрів. Цей метод дуже чутливий, але недостатньо точний.

Принцип дії кулонометричних кулонометрів заснований на катодному осадженні металу з концентрованих розчинів солей на електроді з благородного металу за 100 % виходу за струмом. Після завершення основної реакції осад металу розчиняють у гальваностатичному режимі. Тривалість процесу

визначають за допомогою хронометра. Закінчення процесу супроводжується різким стрибком потенціалу анода.

**Електролітичні комірки.** Конструкція електрохімічної комірки для потенціостатичної кулонометрії повинна враховувати такі фактори:

- 1) відношення об'єму електроліту в комірці до площі електродів;
- 2) спосіб перемішування;
- 3) тип електродів;
- 4) можливість термостатування;
- 5) необхідність розділення анодного і катодного простору;
- 6) забезпечення деаерації;
- 7) омичний опір комірки.

Розглянемо значення кожного з цих факторів. Оскільки реакції на електродах є гетерогенними процесами, то тривалість електролізу залежить від співвідношення об'єму розчину і площі поверхні електрода:

$$v = \frac{S}{V}, \quad (3.93)$$

де  $v$  – швидкість електролізу;

$S$  – площа поверхні електрода;

$V$  – об'єм розчину електроліту.

Перемішування розчину значно прискорює процес електролізу, підвищуючи швидкість дифузії внаслідок появи конвекційних потоків. У системі з твердими електродами як мішалка можна використовувати робочий електрод. У комірках із ртутним електродом використовуються механічні мішалки, які одночасно з розчином перемішують і електрод. Задовільні результати дають магнітні мішалки. У переважній більшості випадків електроліз у потенціостатичному режимі проводиться з ртутними або платиновими електродами. Висока перенапряга водню на ртуті є важливою перевагою під час її використання як катода. Крім того, на ртуті легко визначити величину справжньої робочої поверхні, її можна постійно оновлювати, а забруднений метал достатньо легко піддається очищенню. Внаслідок окислення як анод ртуть використовувати не можна. Для вибору умови електролізу можна користуватись полярографічними даними щодо потенціалів півхвиль.

Найбільш доцільно для виготовлення анодів використовувати платину. Платинові електроди використовують і як катоди, тому що їх легко зважувати і відновлювати.

Основними вимогами до допоміжного електрода є наявність великої активної поверхні, що є необхідним для полегшення підтримки потенціалу робочого електрода та його інертність під час електролізу. Найчастіше для цієї мети використовується платинова сітка.

Для запобігання змішування продуктів електролізу застосовуються пористі мембрани або блоки з пористого скла, які вплаваються безпосередньо

в комірку. Недоліком пористих скляних дисків є поступове зростання їхнього електричного опору під час використання комірки. Видалення з системи кисню та інших газоподібних домішок проводять шляхом продування очищеним аргоном, азотом або діоксидом вуглецю.

Бажано, щоб електролітична комірка мала незначний електричний опір, тому що великий опір вимагає високої напруги для проведення електролізу.

Принципова схема установки для потенціостатичної кулонометрії наведена на рисунку 3.21. Джерелом напруги є акумуляторна батарея 1, потенціал робочого електрода в комірці 2 підтримується постійним регулюванням рухомого контакту на дільнику напруги 4 і визначається вольтметром 3. Величину струму фіксують амперметром 5, кількість електрики визначають кулонометром 6.

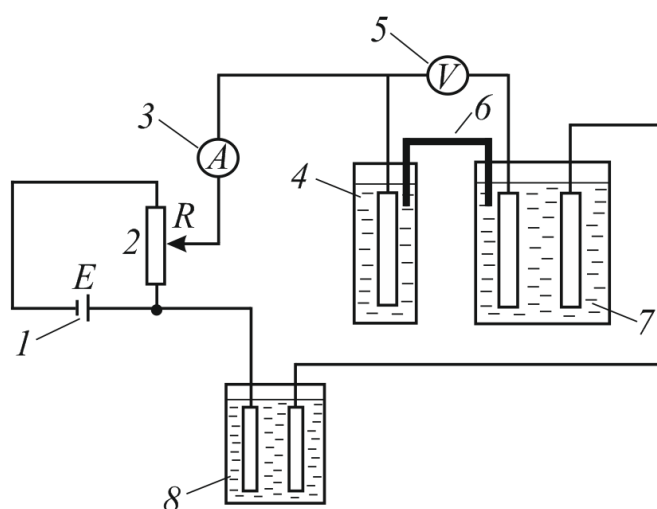


Рисунок 3.21 – Схема установки для потенціостатичної кулонометрії:  
1 – джерело напруги; 2 – реохорд; 3 – амперметр; 4 – електрод порівняння;  
5 – вольтметр; 6 – електролітичний ключ; 7 – комірка; 8 – кулонометр

### 3.9.2 Гальваностатичне кулонометричне титрування

Основними елементами установки для кулонометричного титрування є:

- 1) джерело постійного струму;
- 2) пристрій для визначення кількості електрики;
- 3) комірка з вмонтованими генераторними електродами;
- 4) індикаторна система стеження за ходом титрування і встановлення кінця титрування;
- 5) хронометр для визначення тривалості часу електролізу.

Як джерело постійного струму використовують акумуляторні батареї достатньої ємності або стабілізовані випрямлячі, які живляться з межі змінного струму. Під час роботи з не дуже великими величинами струму акумуляторна батарея здатна забезпечити нормальне живлення установки протягом тривалого часу. Її недоліком є необхідність проведення періодичного контролю напруги для визначення моменту розряду батареї. Використання акумуляторної батареї



повністю виключає коливання електричних параметрів у ланцюзі, оскільки внаслідок хімічної природи генерування струму вона є ідеальним джерелом живлення.

Установки з сучасними типами випрямлячів працюють цілком стабільно і не вимагають особливої уваги для контролю генераторного струму. Найстабільніше працюючими джерелами незмінного постійного струму є потенціостати.

**Визначення кількості електрики.** Для розрахунку кількості аналіту необхідно визначити кількість електрики, витраченої на отримання титранту, який вступає в реакцію з речовиною. Кількість електрики можна визначити, застосовуючи кулонометри або електронні інтегратори. Водночас відпадає необхідність у точній стабілізації генераторного струму, тому що кулонометр точно фіксує кількість електрики, витраченої на титрування. Розглянуті раніше кулонометри придатні і для кулонометричного титрування. Найпростіше кількість електрики визначають вимірюванням падіння напруги на стандартному опорі за допомогою точного вольтметра або потенціометра постійного струму. Величину струму в ланцюзі обчислюють за законом Ома, а кількість електрики знаходять, помноживши величину струму на час, протягом якого відбувалося титрування.

**Електролітична комірка для кулонометричного титрування.** Для виготовлення титраційної комірки часто використовують циліндричну скляну ємність, яка щільно закривається пробкою 2 з вмонтованими індикаторними 1 і генераторними 3 та 5 електродами (рис. 3.22). Іноді в пробці монтують трубку для подачі інертного газу і мішалку. Камера 4 допоміжного генераторного електрода 3 є скляною трубкою діаметром приблизно 15 мм, в нижню частину якої впаяна пориста скляна діафрагма. Допоміжний генераторний електрод 3 – платинова спіраль, робочий генераторний електрод 5 – вигнута платинова пластинка або поверхня ртуті, налита в чашку. Як індикаторні електроди 1 використовують два однакових електроди з платини, кожен площею 1 см<sup>2</sup> (при біамперометричній індикації кінцевої точки) або дротяний платиновий і насичений каломельний електроди (при потенціометричній індикації). Пробка 2, в яку вмонтовані електроди, повинна щільно входити в ємність, що особливо важливо під час титрування без доступу повітря (наприклад, у присутності Ti<sup>3+</sup> або Cu<sup>+</sup>).

Для виготовлення генераторних електродів, крім платини і ртуті, іноді використовуються і інші матеріали, наприклад, золото або срібло. Вибір матеріалу електрода визначається специфікою завдання. Ртуть у генераторних електродах використовується тільки як катод; використання ртуті як анода обмежується можливістю її окислення.

У більшості випадків кулонометричне титрування проводять у комірках, подібних зображеним на рисунку 3.22, коли титрант генерується в тому саме електроліті, куди вводять і аналізований розчин.

Такий спосіб називається **титруванням із внутрішнім генеруванням титранту**.

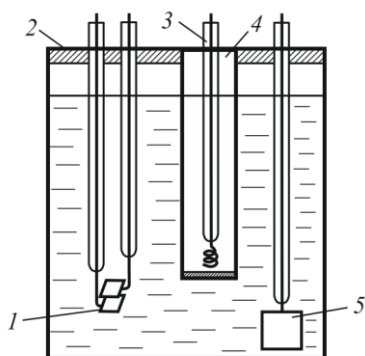


Рисунок 3.22 – Комірка для кулонометричного титрування з внутрішнім генеруванням титранту: 1 – індикаторні електроди; 2 – кришка; 3 – допоміжний генераторний електрод; 4 – камера генераторного електрода; 5 – робочий генераторний електрод

Рідше використовується метод, у якому титрант генерується в окремій камері, а потім вводиться в розчин, що містить розчин аналіту. Такий метод називається **титруванням із зовнішнім генеруванням титранту** і використовується, наприклад, під час кулонометричного титрування кислот електрогенерованими іонами  $\text{OH}^-$ , коли одночасно з виділенням водню на катоді за реакцією:



в анодному просторі в результаті виділення кисню утворюються іони гідрогену:



Для запобігання похибок, викликаних дифузією іонів  $\text{H}^+$  з анодного простору до катодного, застосовують комірки з зовнішнім генеруванням титранту (рис. 3.23).

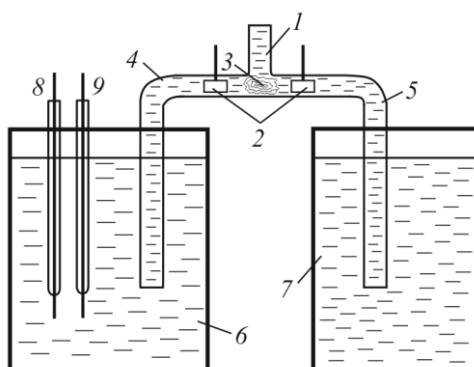


Рисунок 3.23 – Комірка для кулонометричного титрування з зовнішнім генеруванням титранту: 1 – трубка для подачі розчину; 2 – генераторні електроди; 3 – камера електролізу; 4, 5 – капіляри; 6 – титраційна ємність; 7 – ємність для зливу; 8, 9 – індикаторні електроди

З ємності, що містить електроліт, наприклад 1 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $\text{pH} = 7$ ), останній через трубку 1 подається в камеру для електролізу 3. Камера складається з двох платинових електродів 2, впаяних у капіляри діаметром приблизно 1 мм. Простір між електродами розділений перегородкою зі скляної вати. Від кожного електрода відводяться капілярні трубки 4 і 5, по яких стікають аноліт і католіт. Розчин, який титрують, знаходиться в ємності 6. Інший капіляр розміщений в стакані 7 для зливу. Індикаторні електроди 8 і 9 вибирають залежно від способу індикації точки еквівалентності.

**Індикаторна система.** У кулонометричному титруванні для визначення кінцевої точки зазвичай використовуються потенціометричний, амперометричний або спектрофотометричний методи.

В амперметричній індикації часто, особливо під час титрування органічних речовин, використовують біамперметричну систему з двома поляризованими електродами.

Фотометричний метод визначення кінцевої точки заснований на зміні світлопоглинання розчину в ході титрування. Апаратура і загальна методика за цього способу індикації не відрізняються від застосовуваних під час спектрометричного титрування. Кулонометричну комірку розміщують у кюветному відділенні фотометра або спектрофотометра або ж періодично відбирають частину електроліту, яку фотометрують і переносять назад у комірку.

Потенціометрична індикація кінцевої точки виконується відомим способом. Для цієї мети використовується платиновий електрод у парі з насиченим або нормальним каломельним електродом. Різницю потенціалів індикаторних електродів вимірюють за допомогою вольтметра. Потенціометричний спосіб індикації зручно використовувати в автоматичних установках для кулонометричного титрування.

**Схема установки.** Установка для кулонометричного титрування (рис. 3.24) складається з джерела стабілізованої напруги 1, магазину опорів 2, амперметра 3, перемикача 4, таймера 5, вольтметра 6 для вимірювання падіння напруги на стандартному опорі, вольтметра або рН-метра 7 для вимірювання різниці потенціалів між індикаторними електродами 8 і 9, генераторних електродів 10 і 11, магнітної мішалки 12.

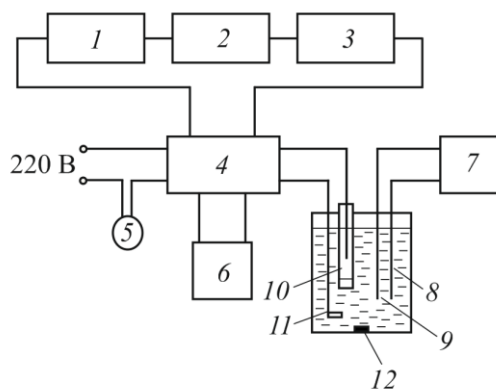


Рисунок 3.24 – Схема установки для кулонометричного титрування

Процес кулонометричного титрування дуже простий: у комірку з вмонтованими генераторними й індикаторними електродами наливають електроліт, що містить порівняно велику кількість компонента, окисленням або відновленням якого можна отримати необхідний титрант.

Добре перемішуючи реакційну суміш, вводять певний об'єм розчину, що містить пробу. Включають струм і починають генерувати титрант. У ході титрування контролюють показання індикаторної системи через певні проміжки часу.

Будують графік залежності показань індикаторної системи від тривалості генерування, знаходять кінцеву точку титрування і за законом Фарадея обчислюють концентрацію речовини у взятому об'ємі розчину.

## РОЗДІЛ 4 ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРІЯ

### 4.1 Загальна характеристика методу

**Вольтамперометрія (полярографія)** – група методів електрохімічного аналізу, заснована на дослідженні поляризаційних залежностей процесів, швидкість яких лімітується дифузією. Величина дифузійного струму під час поляризації пропорційна початковій концентрації електрохімічно активної речовини. Методи класичної полярографії поділяються на пряму, диференційну, різницеву й інверсійну полярографію.

Для аналізу методом **прямої полярографії** використовуються полярографи, що дозволяють отримати пряму полярограму, яка є поляризаційною залежністю з площадкою, яка відповідає граничному дифузійному струму. Висота площадки пропорційна концентрації аналіту. Під час аналізу суміші іонів отримують полярографічний спектр, на якому кожному іону відповідає певна площадка дифузійного струму. Чутливість методів прямої полярографії складає близько  $10^{-5}$  М з роздільною здатністю близько 10. **Роздільна здатність (PЗ)** – умовно прийняте максимальне відношення концентрацій кадмію і міді, що розділяються у фоновому розчині складу 1 М  $\text{NH}_4\text{OH}$  + 1 М  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , у якому потенціали півхвиль кадмію і міді відповідно дорівнюють  $E_{\text{Cd}}^{1/2} = -0,81$  В і  $E_{\text{Cu}}^{1/2} = -0,24$  В.

В основі методу **диференційної полярографії** лежить одержання диференційних кривих  $\frac{dI}{dE} = f(E)$ . Полярографічні залежності мають гострий максимум, положення якого на осі абсцис визначається потенціалом напівхвилі, а висота – концентрацією аналіту. За чутливістю диференційна полярографія не відрізняється від прямої, а її PЗ на один порядок вища, тобто складає близько 100–200.

У **різницевій полярографії** використовуються дві полярографічні комірки з крапельними електродами, частота падіння крапель ртуті у яких синхронізована. Одна з комірок заповнена чистим фоновим розчином, інша – сумішшю фону і розчину аналіту. Під час проведення аналізу вимірюють різницю струмів між двома комірками. На полярограмі реєструються тільки хвилі, обумовлені аналізованою речовиною (деполяризатором), а всі фонові струми (кисню, заряджання, домішок) компенсуються. Завдяки цьому чутливість методу підвищується до  $10^{-7}$  М.

**Інверсійна полярографія** використовується для визначення дуже малих кількостей речовини. Вона полягає в попередньому накопиченні шляхом електролізу аналізованої речовини на електроді і її розчинення при зміні полярності електрода.

**Амперометричне титрування** є електрохімічним методом об'ємного аналізу, у якому встановлення точки еквівалентності засноване на вимірюванні величини дифузійного струму в процесі титрування. Метод заснований на тих саме принципах, що й полярографічний аналіз, але застосовується більш проста

апаратура. Існують такі методи амперометричного титрування: **амперометричне титрування з одним індикаторним електродом і з двома індикаторними електродами**. Для проведення титрування з одним індикаторним електродом необхідно, щоб одна з аналізованих речовин окислювалася або відновлювалася на електроді (ртутному крапельному або твердому). За обраного для титрування потенціалу величина граничного струму пропорційна концентрації речовини. Під час титрування з двома індикаторними електродами, до яких прикладається зовнішня напруга, для протікання струму в комірці необхідна присутність двох речовин. Одна з них слугує фоном, інша електродоактивна. Струм через комірку з'являється тільки за наявності електродоактивної речовини. Це використовується для визначення точки еквівалентності під час титрування. Здебільшого метод застосовується для проведення оксидиметричного титрування.

Основними **перевагами** вольтамперометрії є:

- 1) можливість визначення широкого спектра катіонів, аніонів, органічних речовин і речовин у молекулярній формі;
- 2) висока чутливість методу (до  $10^{-7}$  М);
- 2) здійснювати визначення у малих об'ємах розчинів;
- 3) проводити дослідження у водних, змішаних і органічних розчинах;
- 4) забезпечити повну автоматизацію процесу вимірювань;
- 5) на відміну від потенціометричного титрування для амперометричного титрування електрохімічна система не обов'язково має бути оборотною;
- 6) більша селективність амперометричного титрування порівняно з методом кондуктометричного титрування;
- 7) можливість аналізу розчинів, які містять декілька іонів.

## 4.2 Сфери використання вольтамперометрії

Вольтамперометрія є основним методом дослідження кінетики електрохімічних процесів, перенапруги анодних і катодних реакцій, визначення лімітуючої стадії, зокрема, кінетики відновлення комплексних сполук, дослідження хімічних реакцій у розчинах, дослідження кінетики росту оксидних плівок, корозії. З використанням методів вольтамперометрії проводять визначення ряду фундаментальних параметрів електрохімічних реакцій: струмів обміну, коефіцієнтів перенесення, енергії активації, констант комплексоутворення, коефіцієнтів дифузії.

Полярографічні методи широко використовуються для визначення якісного та кількісного складу розчинів, які містять суміші іонів, домішок у воді, продуктах харчування, ліках. Полярографія дозволяє провести визначення вуглеводнів, галогенпохідних органічних сполук, альдегідів, кетонів, кислот і ефірів, азот- і сірковмісних речовин, спиртів, пероксидів. Інверсійна полярографія використовується для розрахунку товщини металевих покриттів і їхнього складу у випадку покриттів сплавами.

Амперометричне титрування застосовується в тих саме випадках, що й потенціометричне титрування, тобто для визначення сильних, слабких і дуже слабких кислот, основ, сумішей солей, окисників і відновників, неелектроактивних речовин.

### 4.3 Класична вольтамперометрія

Методи класичної полярографії, розроблені Я. Гейровським, засновані на аналізі вольтамперних залежностей, які одержують під час електролізу електроліту, у якому присутні речовини, здатні окислюватись або відновлюватись на електродах.

У класичній полярографії як електроди полярографічної комірки зазвичай використовують ртуть. Як катод найбільш часто використовують ртутний крапельний електрод, а як анод – шар ртуті на дні комірки, поверхня якого в декілька тисяч разів більша поверхні ртутної краплі.

Принципова схема класичного полярографа показана на рисунку 4.1. Напруга (2–4 В) від зовнішнього джерела через реохорд подається на полярографічну комірку 3 із ртутним крапельним катодом 1 і анодом 2 – шаром ртуті на дні комірки. Струм, що проходить через комірку, вимірюється амперметром  $A$ .

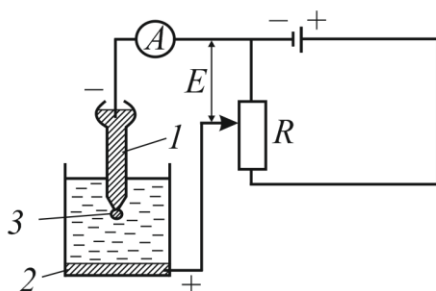


Рисунок 4.1 – Принципова схема класичного полярографа постійного струму

Напруга  $U$ , подана на комірку через дільник, викликає поляризацію електродів і витрачається на подолання омичного опору електроліту  $R$ :

$$U = \Delta E_a - \Delta E_k + IR, \quad (4.1)$$

де  $I$  – величина струму через комірку.

Якщо використовується ртутний анод з великою поверхнею, то при зміні напруги  $U$  в процесі електролізу анодна густина струму і потенціал електрода залишаться практично незмінними. Опір електроліту можна знизити, якщо використовувати розчини сильно дисоційованого інертного електроліту (фону) з достатньо великою концентрацією. У цьому випадку:

$$U = - \Delta E_{\text{к}}, \quad (4.2)$$

тобто потенціал ртутного крапельного електрода (катода) буде визначатись величиною напруги, поданої на комірку.

За умови, що ртутний крапельний електрод буде анодом:

$$U = \Delta E_{\text{а}}, \quad (4.3)$$

тобто потенціал ртутного крапельного електрода (анода) також буде визначатись величиною напруги, поданої на комірку.

Для одержання полярографічної кривої комірку заповнюють, наприклад,  $10^{-3}$  М розчином  $\text{ZnSO}_4$  в 0,1 М розчині  $\text{KCl}$  (фон). На комірку подають розгортку напруги шляхом ручного або автоматичного переміщення движка дільника 2 зі швидкістю зміни потенціалу, що не перевищує  $0,1 \text{ В}\cdot\text{с}^{-1}$ . Реєструють зміну струму, що проходить через комірку, і отримують пряму полярограму (рис. 4.2).

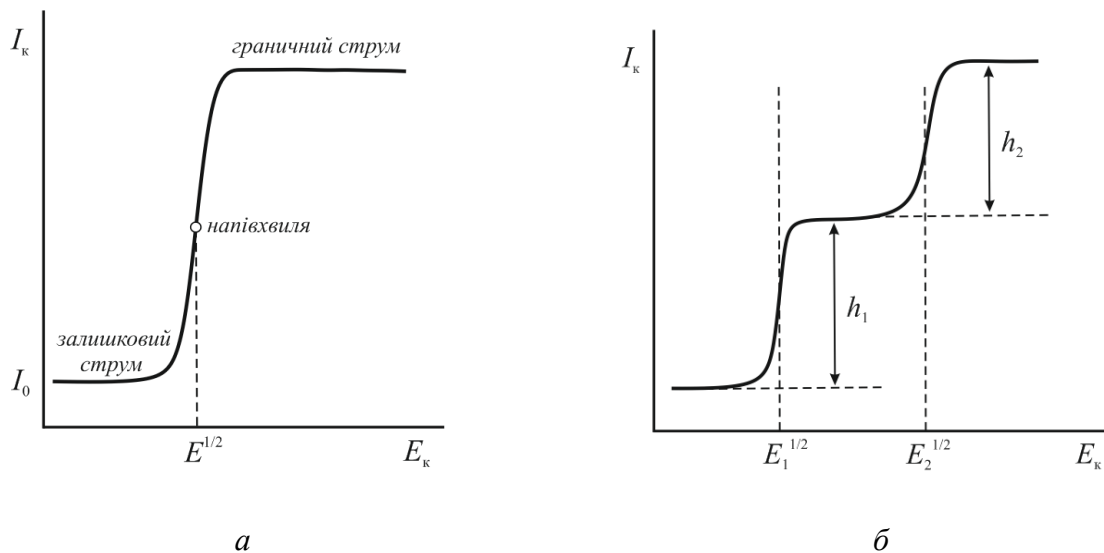


Рисунок 4.2 – Пряма полярограма для одного (а) і декількох (б) електроактивних іонів, присутніх у розчині

На сьогодні розроблені методи класичної полярографії із застосуванням стаціонарних ртутних електродів, амальгамних і твердих електродів. Оскільки в полярографічному аналізі широко використовується ртутний крапельний електрод і його теорія розроблена найбільш повно, то розглянемо пряму полярографію на ртутному крапельному електроді.

#### 4.3.1 Пряма полярографія

Для пояснення процесів, що відбуваються на крапельному електроді за поступового збільшення його потенціалу, розглянемо рисунок 4.2, а. За малих



значень потенціалу  $E_k$  величина струму  $I$  мала і повільно зростає зі збільшенням потенціалу електрода. Цей залишковий струм  $I_3$  спостерігається протягом всього електролізу і, відповідно до еквівалентної схеми електрода, зображеної на рисунку 4.3, є сумою ємнісного  $I_C$  і фарадеївського  $I_F$  струмів:

$$I_3 = I_C + I_F. \quad (4.4)$$

Причиною виникнення ємнісного струму є збільшення заряду подвійного електричного шару у разі зростання напруги  $U$ , яка подається на комірку. Він є паразитним струмом, оскільки призводить до зниження чутливості методу. Для зменшення впливу  $I_C$ , тобто для підвищення чутливості аналізу, у полярографії використовуються різні способи, які, однак, спричиняють ускладнення електричної схеми полярографа. Фарадеївський струм дуже малий і виникає внаслідок електровідновлення незначних кількостей домішок, присутніх у розчині (особливо розчиненого кисню), якщо не вживати заходів для його повного видалення.

Залишковий струм зазвичай має величину порядку  $10^{-7}$  А і під час аналізу малих концентрацій речовин (близько  $10^{-5}$  М) близький до величини дифузійного струму, що обмежує чутливість методу.

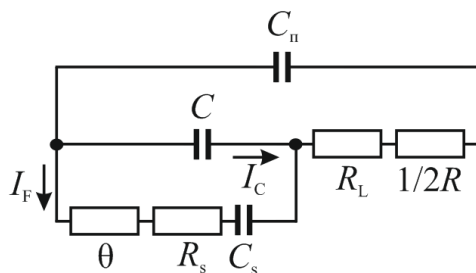


Рисунок 4.3 – Еквівалентна схема електрода

Після досягнення потенціалу відновлення іонів цинку ( $\approx -0,9$  В) вони починають розряджатися на ртутній краплі з утворенням амальгам:



Після падіння крапля зливається з анодом, цинк окислюється і знову переходить у розчин:



Таким чином, концентрація деполаризатора в розчині залишається незмінною і одночасно поверхня краплі ртуті на катоді періодично оновлюється. За подальшого зростання потенціалу катода величина струму

через комірку різко зростає і досягає граничної величини, яка залежить від концентрації деполаризатора.

Оскільки іони деполаризатора можуть переміщуватись до катода під дією електричного поля і дифузії (за умови відсутності конвекції), то граничний струм  $I_{гр}$  є сумою двох струмів – міграційного  $I_M$  і дифузійного  $I_D$ :

$$I_{гр} = I_M + I_D. \quad (4.7)$$

Для усунення паразитного міграційного струму до електроліту додають у достатній концентрації речовину, потенціал відновлення катіона якої лежить в значно більш негативній області, ніж речовини, яка аналізується. Катіони фону залишаються на поверхні електрода, утворюючи подвійний електричний шар, який екранує електричне поле. Тому іони не переміщуються до електрода під дією електричного поля і їхній рух обумовлений лише дифузією.

Під час відновлення катіонів або окислення аніонів  $I_{гр}$  в присутності фону менше  $I_{гр}$  без фону, а при відновленні аніонів або окисленні катіонів – більше  $I_{гр}$  без фону. Це пояснюється тим, що в перших двох випадках  $I_{гр} = I_M + I_D$ , а в двох останніх випадках  $I_{гр} = I_D - I_M$  внаслідок відштовхування цих іонів від електрода через наявність однакового заряду. Під час відновлення незаряджених речовин (води, кисню, органічних сполук) струм  $I_M$  у присутності фону не змінюється, тому що на нейтральні молекули поле не діє (рис. 4.4).

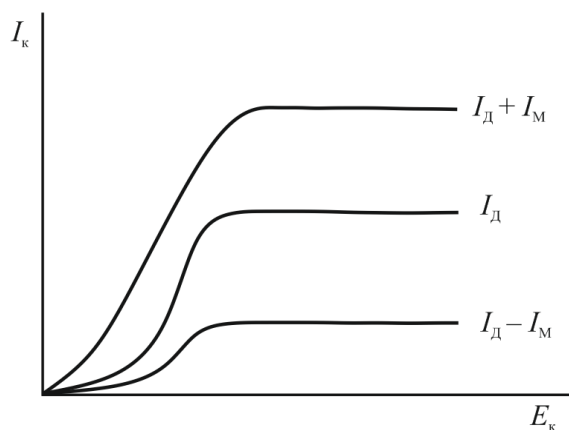


Рисунок 4.4 – Вплив міграційного струму  $I_M$  на величину граничного струму  $I_{гр}$ :

1 – під час відновлення катіонів або окислення аніонів; 2 –  $I_M = 0$ ;

3 – під час відновлення аніонів або окислення катіонів

Ступінь зниження  $I_M$  визначається концентрацією фону. За поступового збільшення концентрації фону спочатку величина  $I_M$  зменшується швидко, а потім повільніше. Після досягнення відношення концентрацій фону і речовини 50:1 подальшого зменшення  $I_M$  не відбувається, що вказує на усунення ефекту міграції.

Значення потенціалу, за якого починається збільшення струму електролізу (0,8–0,9 В на рис. 4.2, а), який відповідає початку окислення або

відновлення деполяризатора, не може характеризувати природу речовини, оскільки залежить від концентрації деполяризатора. Для характеристики природи деполяризатора використовується значення потенціалу напівхвилі  $E^{1/2}$ , який відповідає потенціалу середини полярографічної хвилі. Потенціал напівхвилі не залежить від концентрації деполяризатора і повністю характеризує його природу у певному фоновому розчині визначеного складу.

Якщо у розчині знаходиться декілька деполяризаторів, кожен з яких має свій потенціал напівхвилі, то отримують складну криву, яка називається **полярографічним спектром**. Її можна використовувати для безпосереднього якісного і кількісного аналізу суміші деполяризаторів (рис. 4.2, б).

**Рівняння залежності струму від концентрації деполяризатора.**

Величина струму при поступовому збільшенні потенціалу ртутної краплі і наявності деполяризатора в розчині підпорядковується законам дифузії.

Залежність густини струму від градієнта концентрації і коефіцієнта дифузії потенціалвизначальних іонів біля поверхні плоского електрода в стаціонарному режимі (відстань від поверхні електрода  $x = 0$ ) виражається рівнянням:

$$j = zFD\left(\frac{dc}{dx}\right)_{x=0}. \quad (4.8)$$

Для переходу від густини струму до струму рівняння (4.8) необхідно помножити на величину  $S$ , пропорційну активній поверхні електрода. Тоді воно набуде вигляду:

$$I = zFSD\left(\frac{dc}{dx}\right)_{x=0}. \quad (4.9)$$

Градієнт концентрації  $\frac{dc}{dx}$  можна розрахувати, використовуючи другий закон Фіка за таких початкових ( $c_{x,\tau} = c_0$  для  $\tau = 0$ ) і граничних умов ( $c_{x,\tau} = c$  для  $\tau > 0$ ):

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2}, \quad (4.10)$$

де  $c_0$  – концентрація в об'ємі розчину;

$c$  – стаціонарна концентрація біля поверхні електрода, що залежить тільки від потенціалу.

Розв'язання рівняння (4.10) відносно градієнта концентрації для початкових і граничних умов з використанням інтегралу функції похибок дає величину дифузійного струму до стаціонарного плоского електрода:

$$\frac{dc}{dx} = \frac{c_0 - c}{(\pi D \tau)^{1/2}} e^{-\frac{x^2}{4D\tau}}. \quad (4.11)$$

Для градієнта концентрації біля поверхні електрода ( $x = 0$ ) з (4.11) одержуємо:

$$\left(\frac{dc}{dx}\right)_{x=0} = \frac{c_0 - c}{(\pi D \tau)^{1/2}}. \quad (4.12)$$

Підстановка (4.12) у (4.9) дає можливість розрахувати величину дифузійного струму, направлено до поверхні плоского електрода:

$$I = zFSD \frac{c_0 - c}{(\pi D \tau)^{1/2}}, \quad (4.13)$$

або граничного струму дифузії:

$$I = zFSD \frac{c_0}{(\pi D \tau)^{1/2}}. \quad (4.14)$$

З (4.14) випливає, що граничний дифузійний струм обернено пропорційний тривалості електролізу і повинен зменшуватись до нуля за  $\tau \rightarrow \infty$ , а добуток  $I(\pi \tau)^{1/2} = zFSD c_0 D^{-1/2}$  є постійним за постійної концентрації деполаризатора і не залежить від тривалості електролізу.

Другий закон Фіка описує процес нестационарної дифузії і у випадку зростаючого сферичного електрода, яким є ртутний крапельний електрод, є рівнянням вигляду:

$$\frac{dc}{d\tau} = D \frac{d^2 c}{dx^2} + \frac{2}{3} \cdot \frac{x}{\tau} \cdot \frac{dc}{dx}. \quad (4.15)$$

У рівнянні (4.15) враховується перенесення речовини до зростаючої у часі активної поверхні електрода (умова нестационарної дифузії). Його розв'язання відносно градієнта концентрації для початкових ( $c_{x, \tau} = c_0$  для  $\tau = 0$  і  $x = 0$ ) і граничних ( $c_{x, \tau} = c$  для  $\tau > 0$  і  $x = 0$ ) умов виконане Ільковичем (1934 р.) і має такий вигляд:

$$\left(\frac{dc}{dx}\right)_{x=0} = \frac{c_0 - c}{(3/7\pi D \tau)^{1/2}}. \quad (4.16)$$

Підстановка (4.16) у (4.9) дає рівняння залежності значення миттєвого струму від величини дифузії до зростаючого ртутного крапельного електрода:

$$I = zFSD \frac{c_0 - c}{(3/7\pi D\tau)^{1/2}}. \quad (4.17)$$

З урахуванням того, що величина активної поверхні  $S$  ртутної краплі описується рівнянням:

$$S = 0,85v^{2/3}\tau^{2/3}, \quad (4.18)$$

де  $v$  – швидкість витікання ртуті з капіляру,  $\text{г}\cdot\text{с}^{-1}$ ,

$\tau$  – час від початку появи краплі.

Після підстановки (4.18) у (4.17) отримаємо:

$$I = 0,732zF(c_0 - c)D^{1/2}v^{2/3}\tau^{1/6}. \quad (4.19)$$

Якщо концентрації виражені в  $\text{м}\cdot\text{см}^{-3}$ , коефіцієнт дифузії – у  $\text{см}^2\cdot\text{с}^{-1}$ , швидкість витікання ртуті – у  $\text{г}\cdot\text{с}^{-1}$  і час від початку зростання краплі – в с, то струм буде виражатися в А.

Рівняння Ільковича дозволяє розрахувати величину струму в усіх точках оборотної полярографічної кривої за будь-якої величини потенціалу ртутного крапельного електрода. За достатньо від'ємних значень потенціалу  $c = 0$  і миттєвий струм приймає значення граничного дифузійного струму:

$$I = 0,732zFc_0D^{1/2}v^{2/3}\tau^{1/6}. \quad (4.20)$$

Оскільки активна поверхня краплі ртуті не залишається постійною, а зростає від нуля до максимальної величини з періодом  $\tau_k$ , який дорівнює приблизно 3 с, дифузія також нестационарна, а величина граничного струму в часі буде змінюватися за законом параболи з показником ступеня 1/6 (рис. 4.5).

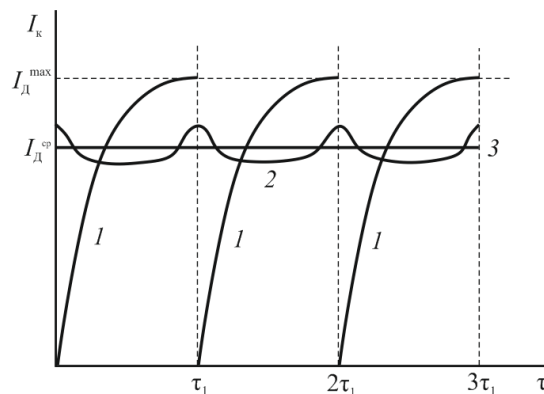


Рисунок 4.5 – Залежність величини граничного дифузійного струму від зміни величини поверхні краплі ртуті

Такі криві можна зареєструвати за допомогою осцилографа.

Для величини середнього дифузійного струму  $I_{\text{д}}^{\text{ср}}$  за період життя краплі  $\tau_{\text{к}}$  можна написати:

$$I_{\text{д}}^{\text{ср}} = \frac{6}{7} I_{\text{д}}^{\text{max}}, \quad (4.21)$$

або

$$I_{\text{д}}^{\text{ср}} = 0,627zFc_0D^{1/2}v^{2/3}\tau^{1/6}. \quad (4.22)$$

Середній граничний дифузійний струм, який визначається рівнянням (4.22), називається *дифузійним струмом* і позначається символом  $I_{\text{д}}$ .

Якщо проводиться аналіз певного типу іону, то  $z$  і  $D$  є постійними, а під час роботи з одним капіляром за постійної висоти стовпа ртуті залишаються постійними  $v$  і  $\tau_{\text{к}}$ . У цьому випадку спостерігається прямолінійна залежність висоти хвилі від концентрації (рис. 4.6) і рівняння (4.22) набирає вигляду:

$$I_{\text{д}} = Kc, \quad (4.23)$$

де  $K$  – константа Ільковича, яка дорівнює  $0,627zFD^{1/2}v^{2/3}\tau_{\text{к}}^{1/6}$ ;

$c$  – концентрація деполаризатора.

Таку градувальну криву будують для кожного випадку визначення іона або нейтральної молекули.

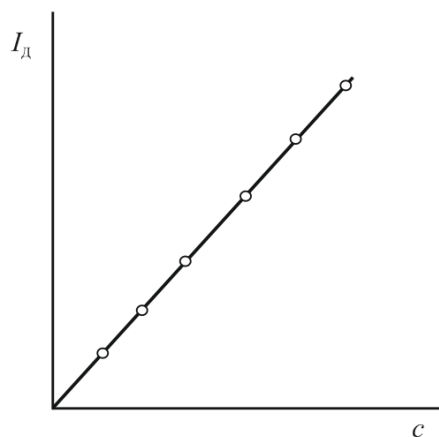


Рисунок 4.6 – Залежність граничного дифузійного струму від концентрації деполаризатора

**Ємнісний струм.** Поява ємнісного струму пов'язана з утворенням на поверхні ртутної краплі подвійного електричного шару. На стаціонарних електродах, тобто електродах, величина активної поверхні і потенціал яких у

часі не змінюються, ємнісний струм практично дорівнює нулю, оскільки при замиканні ланцюга утворення подвійного електричного шару протікає практично миттєво. Інша картина спостерігається при періодичній зміні величини активної поверхні ртутної краплі, яка супроводжується безперервною зміною її потенціалу. Рівняння для величини ємнісного струму  $I_C$  на ртутному крапельному електроді дав Ількович (1936 р.):

$$I_C = \frac{dq}{d\tau} = E' \frac{dC_i}{d\tau}, \quad (4.24)$$

де  $q$  – заряд;  $E'$  – потенціал електрода, віднесений до потенціалу незарядженої поверхні ( $E_{q=0}$ );  $E' = E - E_{q=0}$ ;

$E$  – потенціал електрода;

$C_i$  – інтегральна ємність електрода, яка змінюється зі зміною розміру краплі.

Приймаючи значення ємності, віднесеної до  $1 \text{ см}^2$ , за величину питомої ємності  $C_{\text{пит}}$ , отримуємо:

$$C_i = C_{\text{пит}} S, \quad (4.25)$$

де  $S$  визначається з рівняння (4.18).

Після підстановки (4.18) і (4.25) у (4.24) отримуємо:

$$I_C = E' C_{\text{пит}} \frac{dS}{d\tau} = \frac{2}{3} 0,85 E' C_{\text{пит}} v^{2/3} \tau^{-1/3}. \quad (4.26)$$

З (4.26) випливає, що за  $\tau = 0$  миттєве значення ємнісного струму за незмінного потенціалу досягає максимальної величини, а в момент відриву краплі має мінімальну величину. Залежність миттєвого значення ємнісного струму є параболою, яка дається рівнянням  $I_C = k\tau^{-1/3}$  (рис. 4.7, криві 1).

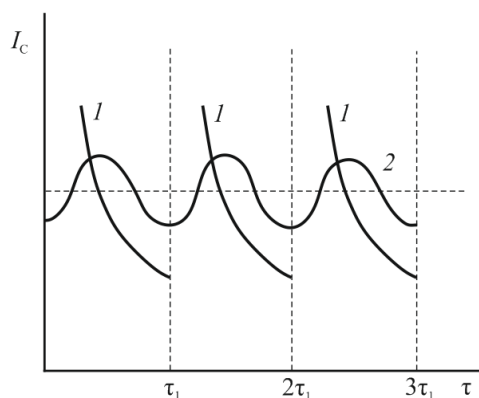


Рисунок 4.7 – Зміна величини ємнісного струму в часі: 1 – миттєве значення; 2 – середній ємнісний струм

Залежність величини ємнісного струму від потенціалу крапельного електрода пов'язана зі зміною заряду подвійного шару від потенціалу.

Величина питомої інтегральної ємності залежно від потенціалу електрода визначається таким рівнянням:

$$C_{\text{итг}} = \frac{1}{E'} \int_0^{E'} C_d dE', \quad (4.27)$$

де  $C_d = \frac{dq}{dE'}$  – диференційна ємність за конкретного значення потенціалу  $E'$ ;

$q$  – заряд поверхні.

Диференційна ємність є важливим параметром, який характеризує подвійний електричний шар і величину ємнісного струму. Диференційна ємність залежить від наявності у розчині поверхнево-активних речовин. За потенціалу незарядженої поверхні  $E_{q=0}$  величина диференційної ємності мінімальна (рис. 4.8).

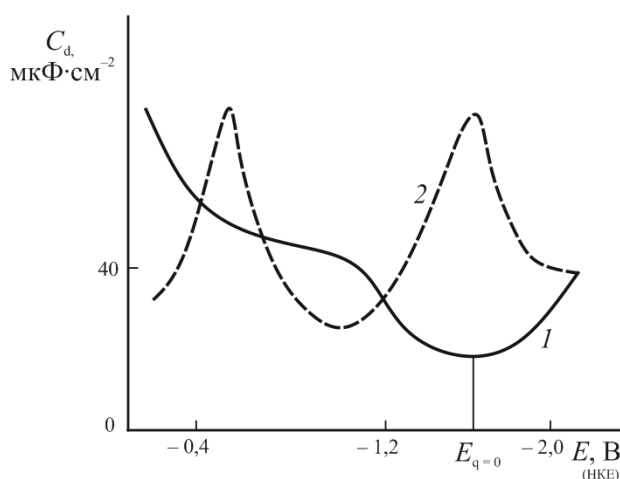


Рисунок 4.8 – Зміна величини диференційної ємності від потенціалу електрода за відсутності поверхнево-активних речовин (1) та в їхній присутності (2)

**Рівняння оборотної полярографічної кривої.** Якщо на ртутному крапельному електроді відбувається оборотне відновлення іона металу за реакцією:



і швидкість реакції визначається швидкістю дифузії іонів металу до поверхні електрода, то спостерігається тільки концентраційна поляризація і потенціал у кожній точці полярографічної кривої можна визначити з рівняння:



$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_a f_a}{c f a_{\text{Hg}}}, \quad (4.29)$$

де  $c_a$  – концентрація металу в амальгамі;

$f_a$  – коефіцієнт активності металу в амальгамі;

$c$  – концентрація іона металу в розчині;

$a_{\text{Hg}}$  – активність ртуті в амальгамі.

Оскільки концентрація металу в амальгамі незначна, величину  $a_{\text{Hg}}$  у розведеній амальгамі можна прийняти однаковою з активністю чистої ртуті і ввести в константу  $E^0$ .

У присутності фону міграційний струм відсутній і можна прийняти, що швидкість дифузії пропорційна різниці концентрацій в глибині розчину  $c_0$  і в приелектродному шарі  $c$ . Для кожного значення струму оборотної полярографічної хвилі буде справедливе рівняння:

$$I = K(c_0 - c). \quad (4.30)$$

За умови  $I = I_d$ ,  $c \rightarrow 0$  з (4.30) отримуємо:

$$I_d = Kc_0. \quad (4.31)$$

Розв'язання (4.30) і (4.31) дає можливість знайти  $c$ :

$$c = \frac{I_d - I}{K}. \quad (4.32)$$

Для розрахунку потенціалу з рівняння (4.29) необхідно знати величину  $c_a$ , яку визначають, застосовуючи рівняння Ільковича з заміною коефіцієнта дифузії в розчині на коефіцієнт дифузії в амальгамі  $D_a$ . Дифузний струм у ртуті, який полягає в перенесенні відновлених атомів металу з поверхні в об'єм ртутної краплі, пропорційний концентрації металу  $c_a$  на поверхні амальгами:

$$I_d = 0,627zFc_M D_M^{1/2} \nu^{2/3} \tau^{1/6}. \quad (4.33)$$

Застосовуючи до процесу дифузії металу у ртутній краплі положення, аналогічні дифузії іонів у розчині до поверхні краплі, отримаємо залежність концентрації металу в амальгамі  $c_a$  від величини струму:

$$I = c_a K_a, \quad (4.34)$$

де константа Ільковича для амальгами  $K_a = 0,627zFD_M^{1/2} \nu^{2/3} \tau^{1/6}$  є функцією коефіцієнта дифузії  $D_a$  атомів металу в амальгамі.

Після підстановки величин  $c$  і  $c_a$  з (4.32) і (4.34) у (4.29) отримуємо:

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{f_a K}{f K_a} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{I}{I_d - I}. \quad (4.35)$$

За потенціалу напівхвилі  $I = 0,5I_d$  третій член у (4.35) буде дорівнювати нулю і (4.35) набуде вигляду:

$$E = E^{0'} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{f_a K}{f K_a}. \quad (4.36)$$

Потенціал напівхвилі оборотного процесу є константою, яка характеризує природу деполяризатора в цьому фоновому розчині. Його величина не залежить від концентрації деполяризатора і характеристик капіляра. Зі збільшенням концентрації електроактивної речовини її потенціал зсувається до більш позитивних значень, а потенціал напівхвилі залишається незмінним.

Потенціал напівхвилі залежить від концентрації і складу фону, оскільки коефіцієнт активності  $f$  є функцією іонної сили розчину і зменшується зі збільшенням концентрації фону, а потенціал напівхвилі зсувається до більш від'ємних значень. Величина  $f_a$  і відношення  $\frac{K}{K_a}$  не впливають на  $E^{1/2}$ , тому що їхні значення близькі до одиниці.

Після об'єднання (4.35) і (4.36), підстановки чисельних значень постійних і заміни натурального логарифму десятковим, маємо при 20 °C рівняння полярографічної хвилі:

$$E = E^{1/2} - \frac{0,059}{z} \lg \frac{I}{I_d - I}, \quad (4.37)$$

яке можна використовувати для визначення числа електронів  $z$ , що беруть участь в електрохімічній реакції.

Рівняння (4.36) і (4.37) справедливі також для анодних і анодно-катодних полярографічних хвиль.

**Рівняння необоротної полярографічної хвилі.** Оборотним електродним процесам відповідає доволі швидке встановлення рівноваги між окисленою і відновленою формами речовини, коли потенціал електрода описується рівнянням Нернста, а величина струму визначається тільки швидкістю дифузії деполяризатора до електрода і від електрода. Однак на ртутному краплинному електроді оборотно протікає лише незначне число процесів. Деякі процеси втрачають оборотний характер при зменшенні періоду капання руті або застосуванні ртутного струминного електрода.

Необоротність процесу можна експериментально встановити за такими ознаками: потенціал напівхвилі окисленої форми речовини більш від'ємний,

ніж потенціал напівхвилі, який відповідає відновленій формі; зі збільшенням необоротності процесу спостерігається відділення анодної хвилі від катодної (рис. 4.9, а). У багатьох випадках за повністю необоротного процесу реєструється хвиля тільки однієї з форм деполаризатора (рис. 4.9, б), причому нахил необоротної хвилі більший, ніж оборотної.

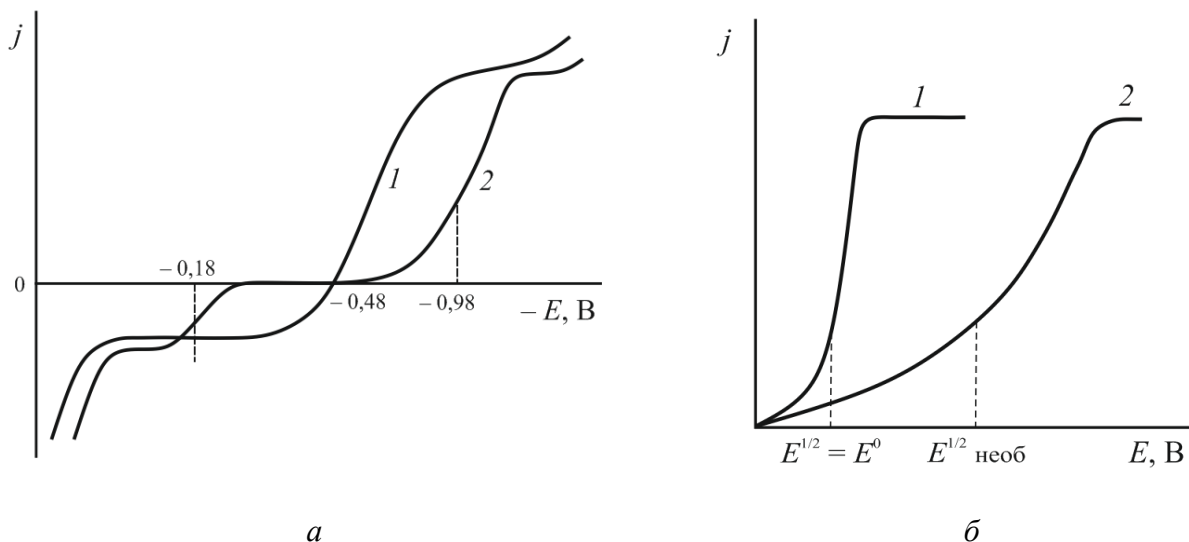


Рисунок 4.9 – Зміна форми поляризаційних залежностей (а) і полярографічної хвилі (б) при збільшенні необоротності процесу: 1 – оборотний процес; 2 – необоротний процес

Різниця між потенціалом напівхвилі при необоротному процесі  $E_{\text{необ}}^{1/2}$  і потенціалом, який при оборотному процесі практично дорівнює  $E^{1/2}$ , називається **полярографічною перенапругою** ( $\eta^{1/2}$ ):

$$\eta^{1/2} = E_{\text{необ}}^{1/2} - E^0. \quad (4.38)$$

Таким чином, причиною появи необоротності є низька швидкість процесу встановлення рівноваги між окисленою і відновленою формами речовини і електродом, яка спостерігається при повільній електрохімічній реакції або іншому процесі, наприклад, повільній дисоціації комплексної сполуки.

Математичну модель, яка описує повільну електрохімічну реакцію на зростаючій ртутній краплі, подали Вебер і Коутецький в 1953 р.

Для повільної електрохімічної реакції типу:



швидкість електрохімічної реакції:

$$j = zFS(k_{\text{к}}c_{\text{Ox}} - k_{\text{а}}c_{\text{Red}}). \quad (4.40)$$

Виходячи з цих кінетичних положень, Вебер і Коутецький отримали середню величину полярографічного струму для необоротного процесу:

$$j_{\text{необ}} = j_{\text{обор}} F(A). \quad (4.41)$$

У рівнянні (4.41) значення  $F(A) < 1$ ; їх знаходять за таблицями для відповідних величин  $A$ :

$$A = 1,32 \left( \frac{k_{\text{к}}}{D_{\text{Ох}}^{1/2}} + \frac{k_{\text{а}}}{D_{\text{Red}}^{1/2}} \right) \tau_1^{1/2}. \quad (4.42)$$

де  $k_{\text{к}}$  і  $k_{\text{а}}$  – відповідно константи швидкості катодної або анодної реакції;

$D_{\text{Ох}}$  і  $D_{\text{Red}}$  – коефіцієнти дифузії окисленої і відновленої форм речовини.

Зі співвідношень (4.41) і (4.42) виходить, що величина необоротного полярографічного струму як для анодного, так і для катодного процесів залежить від відношення константи швидкості реакції і коефіцієнта дифузії. Якщо  $A$  мала, тобто коли  $k_{\text{к}} \ll D_{\text{Ох}}$  або  $k_{\text{а}} \ll D_{\text{Red}}$ , то  $F(A) \ll 1$  і  $I_{\text{необ}}$  малий. У цьому випадку струм полярографічної хвилі визначається кінетикою електрохімічної реакції і називається граничним кінетичним струмом. Якщо  $A$  велике, то  $k_{\text{к}} \gg D_{\text{Ох}}$  або  $k_{\text{а}} \gg D_{\text{Red}}$ ,  $F(A) \rightarrow 1$  і  $I_{\text{необ}} \approx I_{\text{обор}}$ , що буде відповідати випадку граничного дифузійного струму.

Величина  $I_{\text{необ}}$  залежить від періоду капання  $\tau_{\text{к}}$ . З рівнянь (4.41) і (4.42) виходить, що за  $\tau_{\text{к}} \ll 1$  і постійності інших величин,  $A \ll 1$  і  $F(A) \ll 1$ . Це вказує на те, що незворотність процесу зростає.

Величина потенціалу для кожної точки необоротної полярографічної хвилі відрізняється від потенціалу оборотної хвилі. Наприклад, для реакції відновлення величина потенціалу виражається:

$$E_{\text{необ}} = E^0 - \frac{RT}{\alpha z F} \ln \frac{I_{\text{необ}}}{I_{\text{d}} - I_{\text{необ}}} + \frac{RT}{\alpha z F} \ln 0,086 k_0 \left( \frac{\tau_{\text{к}}}{D_{\text{Ох}}} \right)^{1/2}. \quad (4.43)$$

і величина напівхвилі  $E^{1/2}$  з (4.42) набирає вигляду:

$$E_{\text{необ}}^{1/2} = E^0 + \frac{2,3RT}{\alpha z F} \lg 0,086 k_0 \left( \frac{\tau_{\text{к}}}{D_{\text{Ох}}} \right)^{1/2}. \quad (4.44)$$

де  $\alpha$  – коефіцієнт перенесення;

$k_0$  – константа швидкості електрохімічної реакції при стандартному потенціал  $E^0$ .

Потенціали хвилі і напівхвилі необоротного процесу, на відміну від аналогічних характеристик оборотних процесів (порівняйте рівняння (4.43) і (4.44) відповідно з (4.35) і (4.36)), залежать від константи швидкості

електрохімічної реакції і періоду капання. Делахей у 1953 р. показав, що електродний процес є полярографічно оборотним, якщо  $k_0 > 10^{-5} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$  (за  $D_a = 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$  і  $\tau_k = 3 \text{ с}$ ). Практично вже за  $k_0 = 2 \times 10^{-3} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$  підлогарифмічний член у (4.44) стає близьким до одиниці і  $E^{1/2} = E^0$ .

**Кінетичні і каталітичні струми.** Існує велика кількість електродних процесів, швидкість яких визначається швидкістю хімічної реакції, що протікає поблизу поверхні електрода. Ці струми мають характерні ознаки і називаються **кінетичними струмами**.

Розрізняють кілька типів хімічних реакцій:

- а) реакції, що передують електрохімічній реакції;
- б) реакції, що супроводжують перенесення електрона (каталітичні процеси);
- в) реакції, які протікають після електрохімічної стадії.

Теоретичний аналіз струмів, які відповідають цим процесам, дозволяє визначити константи швидкості швидких хімічних реакцій, вивчення яких іншими методами ускладнене.

За реакцій типу (а) з неактивної в цій області потенціалів форми речовини А шляхом хімічної реакції утворюється активна форма деполаризатора В, з якої після протікання власне електрохімічного процесу утворюється речовина С за схемою:



де  $k_1$  – константа швидкості утворення деполаризатора В, яка може залежати від концентрацій інших речовин, які беруть участь у хімічній реакції;

$k_2$  – константа швидкості зворотної реакції.

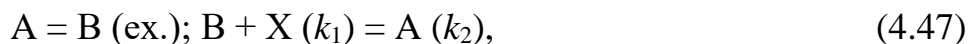
Витрата активної форми деполаризатора В в електрохімічній стадії реакції зміщує рівновагу між формами В і А:

$$K = \frac{c_A}{c_B} = \frac{k_2}{k_1}. \quad (4.46)$$

Величина струму  $I_{\text{кат}}$  визначається швидкістю відновлення цієї рівноваги. Граничний струм, обмежений швидкістю попередньої хімічної реакції, завжди менший, ніж величина граничного дифузійного струму неактивної форми А. Якщо  $c_B \ll c_A$ , то граничний струм практично визначається тільки швидкістю хімічної реакції, а якщо  $c_B \gg c_A$ , то на величину граничного струму може впливати швидкість дифузії активної форми В до поверхні електрода. Роль дифузії в обмеженні граничного струму підвищується у разі збільшення швидкості утворення деполаризатора В, що, наприклад, досягається підвищенням температури або рН.

За реакцій типу (б) продукт електрохімічної реакції В швидко реагує зі складовою розчину Х і в ході цього регенерується початкова (наприклад,

окислена) форма А. У результаті спостерігається помітне збільшення граничного струму форми А. Процес можна подати такою схемою:



де  $k_1$  – константа швидкості хімічної реакції, що залежить від концентрацій реагуючих речовин:  $k_1 = kc_X$ .

Прийріст струму, який визначається швидкістю регенерації деполаризатора, називають каталітичним струмом. Каталітичну активність має продукт електрохімічного процесу В, за участю якого відбувається процес окислення або відновлення складової розчину Х; остання в цьому діапазоні потенціалів неелектродоактивна.

За реакцій типу (в) первинний продукт оборотної електрохімічної реакції після хімічної реакції стає електрохімічно неактивною речовиною. Цей процес можна подати такою схемою:



де Red і  $\text{Ox}_a$  – електрохімічно активні форми речовини,  $\text{Ox}_n$  – неактивна форма.

**Полярграфічні максимуми.** На полярограмах часто спостерігаються максимуми різної форми. Ці максимуми розташовані вище площадки граничного струму, тому спотворюють хід полярограми і можуть призвести до значної похибки при обробці результатів аналізу.

Розрізняють максимуми першого роду, які мають форму гострого піка (крива 1 на рис. 4.10) і максимуми другого роду, які мають закруглену форму (крива 2 на рис. 4.10).

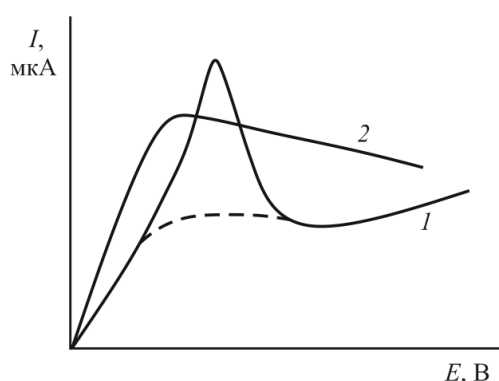


Рисунок 4.10 – Полярграфічні максимуми першого (1) і другого (2) роду

Форма максимумів не залежить від напрямку, у якому відбувається розгортка потенціалу поляризації. Максимуми першого роду зазвичай з'являються на полярограмах у розбавлених розчинах фону ( $< 1 \text{ M}$ ) при окисненні і відновленні катіонів, аніонів та нейтральних молекул у водних і неводних розчинах. Розрізняють максимуми позитивні і негативні: позитивні

виникають, якщо відновлення відбувається при потенціалах, що відповідають позитивній вітці електрокапілярної кривої, а негативні – якщо відновлення відбувається при потенціалах, що відповідають від'ємній вітці електрокапілярної кривої.

Утворення максимумів першого роду Гейровський і Ількович пояснюють адсорбцією іонів на поверхні ртутної краплі. Під час накладання потенціалу на поверхні ртутної краплі утворюється неоднорідне електричне поле, яке сприяє адсорбції іонів і дипольних молекул води. Оскільки на початку електролізу швидкість адсорбції перевищує швидкість розряду іонів, то на поверхні краплі створюється надмірна концентрація деполяризатора і після досягнення потенціалу електрохімічної реакції величина струму буде більшою граничної. Після досягнення потенціалу, за якого швидкість розряду іонів буде вище швидкості адсорбції, поверхневий шар буде збіднюватися електродоактивною речовиною і полярограма матиме негативний нахил.

Диполі води, поляризуючись, утворюють оболонку навколо краплі ртуті, яка заважає адсорбуватися на поверхні краплі іонам деполяризатора і граничний струм буде підтримуватись лише дифузією через водну оболонку. У виникненні полярографічних максимумів першого роду значну роль відіграє тангенціальний рух ртуті на поверхні краплі, викликаний швидким витіканням ртуті з капіляру в краплю і її нерівномірною поляризацією внаслідок нерівномірного розподілу струму по поверхні ртуті. Густина струму поляризації більша в нижній частині краплі і менша у верхній частині внаслідок екранування кінцем капіляра. У результаті спостерігається нерівномірний розподіл потенціалу по активній поверхні краплі, що також спричиняє різні значення поверхневого натягу на різних ділянках краплі, який є причиною руху ртуті в краплі від ділянок з меншим поверхневим натягом (розширення поверхні) до ділянок з великим поверхневим натягом (стиснення поверхні).

Після виникнення максимуму на позитивній вітці електрокапілярної кривої рух поверхневої ртуті в краплі і рідини в приелектродному шарі спрямовані зверху вниз, оскільки поверхневий натяг і потенціал у нижній частині краплі більші, ніж у верхній (рис. 4.11, 1). У випадку негативного максимуму за тих саме умов рух поверхневої ртуті і рідини направлений знизу наверх (рис. 4.11, 2). За потенціалу нульового заряду на поверхні ртутної краплі градієнт поверхневого натягу відсутній і максимум першого роду не виникає.

У 1940 р. Т. А. Крюкова описала і дала пояснення максимумів другого роду, які з'являються в розчинах фону з концентрацією вище 0,1 М. Залежно від чистоти розчинів максимуми можуть значно перевищувати рівень граничного струму (до 5 разів).

Максимуми другого роду виникають внаслідок деформації краплі при її витіканні з капіляра. У разі зростання краплі струм ртуті, який витікає з капіляра, розбивається і в краплі утворюються завихрення (рис. 4.11, 3). Внаслідок наявності поверхневого натягу струм не може вийти за межі краплі і завдяки завихренням її поверхня рухається знизу вгору, захоплюючи за

собою прилеглі шари рідини. Це спричиняє збагачення приелектродного шару рідини деполаризатором і, отже, збільшує граничний струм.

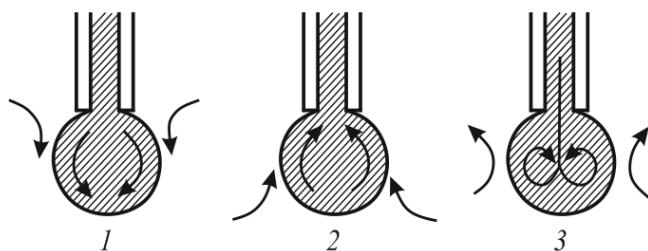


Рисунок 4.11 – Рух поверхневого шару ртуті за позитивного (1), негативного (2) і максимумі другого роду (3)

У полярографічному аналізі, коли швидкість витікання ртуті з капіляра велика, часто максимуми першого і другого роду з'являються одночасно. Крім того, спостерігаються подвійні максимуми: після часткового зменшення висоти піку максимуму першого роду струм знову зростає і з'являється округлений максимум другого роду. Якщо в цьому випадку знизити висоту ртутного стовпа, то на кривій залишається тільки максимум першого роду. Додаючи до розчину поверхнево-активні речовини, можна подавити обидва максимуми.

Зменшити величину струму максимуму і навіть повністю позбутися його можна не тільки додаванням поверхнево-активних речовин, але й підбором концентрації деполаризатора і фону. Максимуми першого роду зникають при збільшенні концентрації фону, якщо концентрація деполаризатора мала ( $10^{-3}$ – $10^{-4}$  М).

Як поверхнево-активні речовини для зменшення максимумів використовують органічні барвники (наприклад, метиловий червоний), колоїди (желатин, агар-агар). Поверхнево-активні речовини адсорбуються на поверхні ртутної краплі, причому кислі барвники (органічні аніони) і негативно заряджені колоїди адсорбуються на позитивно зарядженій поверхні і легко подавляють позитивні максимуми. Основні барвники і позитивно заряджені колоїди адсорбуються на негативній поверхні і подавляють негативні максимуми. Амфотерні речовини (желатин, агар-агар) адсорбуються на поверхні ртуті при всіх потенціалах і подавляють як позитивні, так і негативні максимуми.

Під час адсорбції поверхнево-активної речовини концентрація її вища в місцях з більшим поверхневим натягом. Надлишок поверхнево-активної речовини зменшує поверхневий натяг ртуті, градієнт поверхневого натягу на поверхні ртутної краплі знижується і, отже, припиняється рух ртуті в краплі і рух електроліту в приелектродному шарі.

**Використання полярографічних максимумів для аналізу поверхнево-активних речовин.** Полярографічні максимуми, які ускладнюють вимірювання



величини граничного струму і потенціалу напівхвилі полярографічних кривих, успішно застосовуються для кількісного визначення полярографічно неактивних речовин, що адсорбуються на ртуті. За допомогою методів, заснованих на подавленні максимумів першого роду, можна визначати домішки у кількості до  $10^{-4}$  %. Методи, засновані на подавленні максимумів другого роду, вимагають дуже високої чистоти розчинів і реактивів, але за чутливістю вони на два порядки вище. Наприклад, Т. А. Крюкова в 1948–1950 рр. розробила метод визначення органічних речовин на основі подавлення максимумів другого роду, який дозволяє виявити поверхнево-активні речовини з концентрацією до  $10^{-9}$  М.

Як приклад на рисунку 4.12 показана зміна полярографічних кривих свинцю на фоні 1 М КСІ за різних домішок нормального амілового спирту. З порівняння кривих видно, що зі збільшенням концентрації амілового спирту максимум другого роду знижується. Кількість амілового спирту можна визначити за заздалегідь знятою градуувальною кривою.

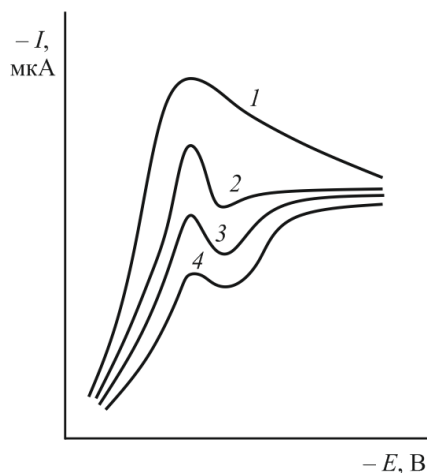


Рисунок 4.12 – Залежність висоти максимуму другого роду від концентрації нормального амілового спирту: 1) – 1 М КСІ +  $9 \times 10^{-4}$  М РbCl<sub>2</sub>; 2) – 1 М КСІ +  $9 \times 10^{-4}$  М РbCl<sub>2</sub> +  $2 \times 10^{-3}$  М *n*-амілового спирту; 3) – 1 М КСІ +  $9 \times 10^{-4}$  М РbCl<sub>2</sub> +  $5 \times 10^{-3}$  М *n*-амілового спирту; 4) – 1 М КСІ +  $9 \times 10^{-4}$  М РbCl<sub>2</sub> +  $1 \times 10^{-2}$  М *n*-амілового спирту

#### 4.3.2 Диференційна полярографія

У диференційній полярографії (полярографії за похідною) аналіз проводять за полярографічними кривими, побудованими в координатах  $\frac{dI}{dE} = f(E)$ . Принципи диференційної полярографії засновані на таких залежностях. Рівняння (4.37) після перетворення набирає такого вигляду:

$$E - E^{1/2} = \frac{RT}{zF} \ln\left(\frac{I_d}{I} - 1\right). \quad (4.49)$$

Його розв'язання відносно струму має вигляд:

$$I = \frac{I_d}{1 + e\left[\frac{zF}{RT}(E - E^{1/2})\right]} \quad (4.50)$$

Похідна рівняння (4.50) по  $E$  за  $E = E^{1/2}$  дає:

$$\left(\frac{dI}{dE}\right)_{E=E^{1/2}} = I_d \frac{zF}{4RT} \quad (4.51)$$

Зі співвідношення (4.49) виходить, що потенціал  $E$ , який відповідає максимальному значенню похідної  $\frac{dI}{dE}$ , є потенціалом напівхвилі, що визначає природу речовини, висота максимуму  $\left(\frac{dI}{dE}\right)_{E^{1/2}}$  пропорційна граничному струму  $I_d$  і, відповідно, концентрації речовини (рис. 4.13, а).

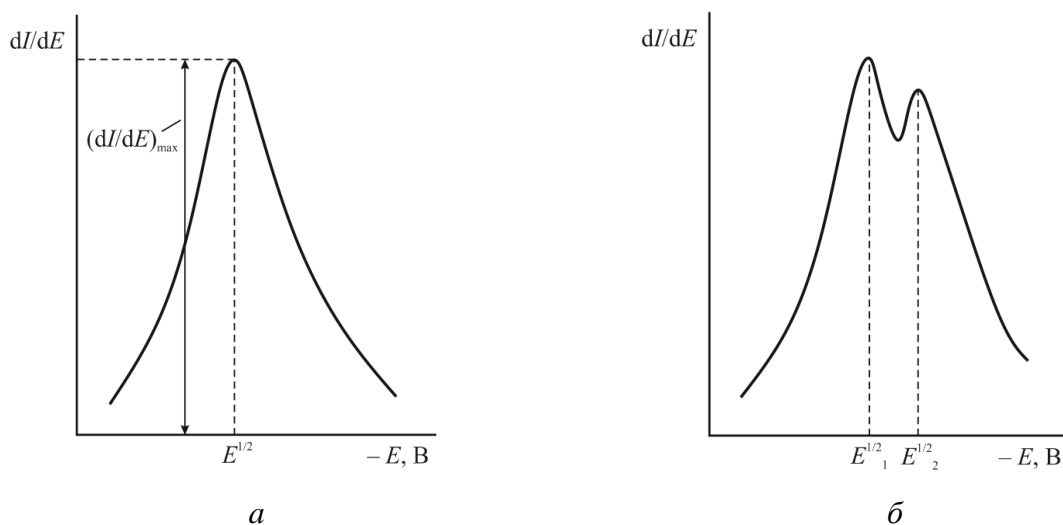


Рисунок 4.13 – Диференційні полярограми для одного (а) і декількох іонів із близькими значеннями потенціалів напівхвиль (б)

Метод диференційної полярографії в деяких випадках дозволяє аналізувати суміші металів, що мають близькі потенціали напівхвиль, коли пряма полярографія не дає окремих точок перегину на полярограмах. Наприклад, на фоні 2 М  $\text{KNO}_3$  можна окремо визначити свинець ( $E^{1/2} = -0,44$  В) і талій ( $E^{1/2} = -0,50$  В), різниця потенціалів напівхвиль яких становить всього 0,06 В; на фоні 1 М  $\text{KCl}$  можна окремо визначити цинк і нікель, різниця потенціалів напівхвиль яких дорівнює 0,085 В (рис. 4.14, б); можна окремо визначити калій і натрій, різниця потенціалів напівхвиль яких дорівнює 0,03 В. Іншими перевагами методу є більш точне вимірювання максимуму порівняно з

прямою полярографічною хвилею, відсутність залишкового струму до початку максимуму, у той час як при прямій полярографії її необхідно враховувати. Переваги диференційної полярографії дозволяють збільшити на порядок (до 100–200)  $PZ$  методу порівняно з прямою полярографією при збереженні її чутливості ( $10^{-5}$  М).

Для отримання диференційних кривих  $\frac{dI}{dE} = f(E)$  використовують такі методи: графічне диференціювання, полярографію з двома синхронно капаючими електродами і метод електронного диференціювання. Перший з цих методів не відрізняється від методу графічного диференціювання в потенціометрії. Метод з двома крапельними електродами запропонував Гейровський в 1940 р. Принципова схема методу наведена на рисунку 4.14.

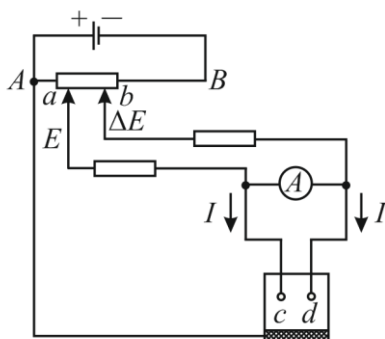


Рисунок 4.14 – Принципова схема диференційного полярографа з двома крапельними електродами

За допомогою двох ковзаючих контактів  $a - b$ , які переміщуються по потенціометричному барабану  $AB$  і знаходяться на постійній відстані один від одного, яка визначає різницю потенціалів між ними, що дорівнює  $\Delta E$  (5–10 мВ), до двох однакових крапельних електродів  $c$  і  $d$  прикладаються потенціали, що відповідно дорівнюють  $E$  і  $E + \Delta E$ . Різниця струмів  $\Delta I = I - I'$ , яка протікає через електроди, вимірюється амперметром  $A$  і на полярограмі фіксується залежність

$$\frac{dI}{dE} = f(E).$$

### 4.3.3 Різницева полярографія

Семерано (1942 р.) і Канівський (1944 р.) запропонували метод різницевої полярографії, використовуючи яку, можна усунути вплив залишкового струму, зокрема, незкомпенсованої складової ємнісного струму і струму відновлення розчиненого кисню.

Принцип методу полягає у використанні двох комірок з однаковими крапельними електродами, капання у яких синхронізоване. Одна з комірок заповнюється фоновим розчином, інша – фоном з розчином аналіту. На обидві

комірки подається однакова напруга і вимірюється різниця струмів комірок. На полярограмі реєструються тільки хвилі, обумовлені відновленням або окисненням аналізованої речовини. Хвиля кисню, хвилі речовин з більш позитивним потенціалом відновлення і ємнісні струми взаємно компенсуються.

Використання методу різницевої полярографії дозволяє підвищити чутливість приблизно на два порядки порівняно з прямою полярографією – до  $10^{-7}$  М, зі збереженням РЗ прямої полярографії (10–50).

#### 4.4 Практика вимірювань у вольтамперометрії

**Класифікація електродів. Вимоги до електродів.** Основною вимогою, якій повинен задовольняти полярографічний електрод, є відтворюваність полярографічної кривої, тобто отримані в однакових умовах, але в різний час полярограми повинні збігатися.

Для отримання відтворюваних результатів необхідне виконання таких умов: матеріал електрода повинен бути стійкий до впливу кисню і розчинів електролітів, конструкція електрода повинна забезпечити безперервне або періодичне оновлення робочої поверхні електрода.

Під час вибору матеріалу електрода велике значення має величина перенапруги водню і кисню на ньому, оскільки електрохімічні реакції виділення водню і кисню обмежують область потенціалів, у якій можливі полярографічні дослідження.

Полярографічні електроди за агрегатним станом матеріалу розділяються на рідкі та тверді. До рідких відносяться ртутні, галієві і вісмутові. Ртутні електроди, які знаходяться в рідкому стані за кімнатної температури, використовують для дослідження розчинів електролітів. Вісмутові ( $t_{пл} = 271$  °С) і галієві ( $t_{пл} = 29,8$  °С) електроди використовують у полярографії розплавів.

Ртутні електроди розділяються на стаціонарні, до яких відносять електроди з нерухою краплею та амальгамні (плівкові), і електроди з оновлюваною поверхнею – краплинні та струменеві. За способом відновлення поверхні краплі розрізняють електроди з самостійним відривом крапель і з примусовим відривом. Залежно від концентрації амальгами амальгамні електроди займають проміжне положення між рідкими і твердими.

Тверді полярографічні електроди розділяють на стаціонарні електроди в рухомій рідині і рухливі тверді електроди в нерухомій рідині. До рухомих електродів відносять обертові, віброуючі, зворотно-поступальні.

**Ртутні електроди.** Робоча область потенціалів на ртутних електродах лежить в інтервалі (+ 0,3)–(– 2,5) В. На них можливе визначення як катіонів (аж до лужних металів), так і аніонів. Область позитивних потенціалів обмежується процесом анодного окислення ртуті, який настає за + 0,3 В (за НКЕ). Використання ртутних електродів при потенціалах до – 2,5 В можливе лише в присутності поверхнево-активних речовин, які підвищують перенапругу виділення водню.

У полярографії застосовуються як стаціонарні ртутні електроди, так і електроди, поверхня яких періодично оновлюється. Стаціонарні електроди переважно використовуються в методі інверсійної полярографії.

**Ртутні електроди з оновлюваною поверхнею.** У полярографічному аналізі поверхня поляризованого електрода повинна бути чистою і незмінною протягом всього процесу електролізу. Тому широке застосування одержав крапельний електрод, у якого час від початку утворення до відриву краплі можна варіювати в широких межах, змінюючи тиск ртуті і розмір капіляра. Практично час життя краплі (період капання) лежить у межах 1–6 с. Радіус краплі перед відривом дорівнює зазвичай 0,4–0,7 мм, а площа поверхні досягає величини 2–6 мм<sup>2</sup>.

Для підвищення чутливості методу були запропоновані інші конструкції ртутного електрода. Я. П. Гохштейн у 1948 р. описав багатокапілярний електрод. Гейровский і Форейт в 1943 р. запропонували струменевий електрод. Ртуть із відтягнутого на конус капіляра діаметром близько 0,1 мм безперервним струменем протікає через розчин. На такому електроді утворюються звичайні полярограми без осциляцій. Великі витрати ртуті і складність конструкції електрода перешкоджають його практичному використанню.

Стріки і Кольтгоф у 1956 р. запропонували обертовий ртутний крапельний електрод. U-подібний вигнутий капіляр, який обертається навколо своєї осі, збільшує швидкість руху поверхні витікаючої краплі ртуті завдяки швидкому переміщенню в розчині, що дозволяє збільшити граничний струм приблизно на порядок і, отже, підвищити чутливість методу.

Запропонована Яширо (1954 р.) конструкція ртутного електрода з поверхнею, яка безперервно тече через електроліт, не дає осциляцій і забезпечує оновлення поверхні шляхом постійного протікання ртуті в трубці з отвором, діаметр якого підібраний так, що ртуть утримується силами поверхневого натягу і не витікає через отвір. Електрод за чутливістю є аналогічним ртутному крапельному електроду.

За тривалого використання ртутних електродів зі скляними капілярами спостерігається проникнення розчину в капіляр під дією сил поверхневого натягу і кристалізація солей на стінках капілярної трубки. Це призводить до зменшення внутрішнього діаметра капіляра і викликає труднощі під час вимірювання періоду капання і об'єму ртутної краплі. Для усунення цього недоліку стінки капіляра гідрофобізують – вкривають тонким шаром воску, парафіну або метилтрихлорсилану.

Для стабілізації періоду оновлення та площі ртутної краплі застосовуються електроди з примусовим відривом крапель ртуті. Примусовий відрив крапель може проводитися або за допомогою фторопластового прапорця, який обертається з постійною швидкістю (Г. В. Туев, Л. С. Зарецький, 1964 р.) або періодичними ударами молоточка по капіляру (П. Н. Терещенко, 1948 р.).

Найбільш вдалою конструкцією електрода з примусовим відривом крапель є електрод, запропонований Е. М. Скобцевим і Н. С. Кавецьким у 1949 р.

Примусовий відрив крапель ртуті проводиться за допомогою скляної лопатки, закріпленої на певній відстані від кінця капіляра. Цією відстанню визначається величина краплі, яка відривається в момент зіткнення з поверхнею лопатки.

**Стаціонарні ртутні і амальгамні електроди.** Відомі різні конструкції електродів зі стаціонарною ртутною краплею. Крапля може лежати в чашці на вертикально розташованому капілярі або підвішуватись на металевий контакт, яким буває платиновий, срібний або золотий дріт діаметром 0,2–0,5 мм, впаяний в скляну трубку. Стаціонарну краплю на металевому контакті можна отримати електролітичним осадженням ртуті з підкислених насичених розчинів солей одновалентної або двовалентної ртуті.

Найзручнішими є електроди з видавлюваною ртутною краплею. Краплю ртуті видавлюють за допомогою гвинта, поворотом якого можна регулювати величину робочої поверхні краплі і у випадку її забруднення скидати краплю і видавлювати нову.

Плівкові амальгамні електроди отримують електролітичним осадженням ртуті на поверхню впаяного у скляну трубку платинового, золотого або срібного дроту діаметром 0,2–1,0 мм і довжиною 5–10 мм. Товщина плівки ртуті повинна складати приблизно 1–4 мкм.

Описані електроди зі стаціонарною ртутною краплею на металевому контакті і плівкові містять амальгаму металу, який використовується для утворення електричного контакту. Розчинений у ртуті метал іноді небажано впливає на процеси, що протікають на електроді, наприклад внаслідок утворення інтерметалевих сполук.

**Тверді електроди.** Використання твердих електродів пов'язане з низкою проблем, однією з яких є оновлення поверхні електрода. Оскільки швидкість дифузії в твердих тілах дуже мала, то речовина, яка виділяється при електролізі і нерозчинна в матеріалі електрода, може за достатньо великої концентрації у розчині і тривалому електролізі вкрити всю поверхню електрода, що перетворить його в електрод із відновленого металу.

Для отримання відтворюваних результатів необхідно видаляти продукти електролізу з поверхні електрода і безперервно оновлювати приелектродний шар розчину. Остання обставина відіграє більш важливу роль у формуванні постійного значення струму, який протікає через електрод, ніж оновлення його поверхні.

**Стаціонарні мікроелектроди у спокійному розчині.** Стаціонарний мікроелектрод виготовляється з благородного металу (Pt, Ag, Au), має невелику поверхню (1–3 мм<sup>2</sup>) і становить дріт діаметром 0,3–0,5 мм, довжиною 4–5 мм, а під час аналізу розведених розчинів – до 10 мм. Особливістю стаціонарних твердих електродів у спокійному розчині є зменшення величини струму в часі при поляризації. Це явище пояснюється уповільненим формуванням дифузійного шару біля поверхні електрода. У початковий момент концентрація іонів змінюється у дуже тонкому приелектродному шарі. У ході подальшого електролізу концентраційні зміни будуть поширюватися в глиб розчину до тих пір, поки швидкість електрохімічної реакції не обмежиться швидкістю подачі

речовини до електрода. За цього досягається постійна товщина дифузійного шару. З рівняння залежності граничного струму від товщини дифузійного шару випливає:

$$I_d = zFDS \frac{c_0}{\delta}, \quad (4.52)$$

що граничний струм обернено пропорційний товщині дифузійного шару  $\delta$  і прямопропорційний коефіцієнту дифузії, а не  $D^{1/2}$ , як це спостерігається для ртутного крапельного електрода, і величина граничного струму залежить від товщини дифузійного шару. За малої початкової величини  $\delta$  струм великий, за збільшення  $\delta$  він зменшується і досягає постійної величини, коли товщина дифузійного шару стабілізується (рис. 4.15, крива 2). Аналогічна залежність спостерігається для електрода зі стаціонарною ртутною краплею. Навпаки, за використання ртутного крапельного електрода граничний струм встановлюється швидко і в подальшому не залежить від тривалості електролізу (крива 1 на рис. 4.15).

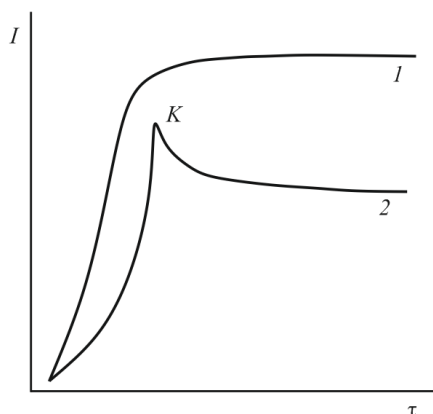


Рисунок 4.15 – Криві зміни граничного дифузійного струму для ртутного крапельного (1) стаціонарного твердого (2) електродів

Максимальний струм (точка *K* на кривій), за пропозицією Е. М. Скобцева, отримав назву **стрибкового струму**. За своєю природою він схожий на струм, що фіксується на ртутному крапельному електроді, оскільки відповідає тонкому дифузійному шару, який виникає у початковий момент електролізу.

Якщо отримати серію хроноамперограм, кожна з яких відповідає певному потенціалу, і побудувати за ними поляризаційні залежності, виходячи з максимальних і усталених значень струму, то на отриманих кривих 1 і 2 (рис. 4.16) присутня чітка область граничного струму.

Криву 1, побудовану за стрибковими струмами (метод Скобцева – Кавецького), реєструють у перші секунди після накладання напруги поляризації. Криву 2, побудовану за усталеними струмами (метод Леблана), реєструють через 3–4 хв після кожної зміни значення напруги поляризації. Вона

відтворюється в прямому і зворотному напрямках лише тоді, якщо в комірці усунута конвекція. Для цього температура розчину підтримується з точністю до  $\pm 0,01$  °С, мають бути відсутні струси і вібрація комірки, поляризація повинна змінюватись повільно, щоб усунути утворення великих бульбашок газу на електродах.

Метод Скобцева – Кавецького має такі переваги: відлік стрибку струму добре відтворюється, за своєю величиною він більший усталеного струму, тому чутливість досягає чутливості крапельного електрода. Електрод нечутливий до струсу і вібрації, оскільки струм обумовлений дифузією в дуже тонких шарах. Необхідність строго дотримуватися постійності температури і виконувати очищення електрода після кожного експерименту є причиною того, що стаціонарні тверді електроди не знайшли широкого практичного застосування.

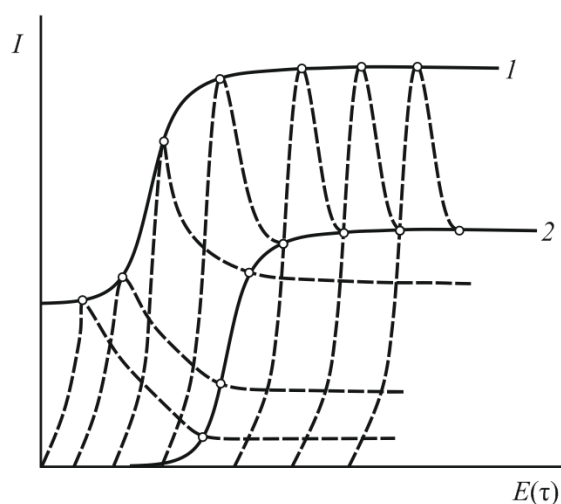


Рисунок 4.16 – Полярографічні криві стаціонарного твердого електрода, побудовані за стрибковими (1) і усталеними (2) значеннями струму

Як уже зазначалося, спад струму в часі на стаціонарних твердих електродах у спокійній рідині обумовлений зміною товщини дифузійного шару в процесі електролізу. Для отримання полярографічних кривих без піків товщину дифузійного шару необхідно підтримувати постійною в часі. Це можна зробити, застосовуючи нерухомі електроди в протікаючих або перемішуваних рідинах або застосовуючи рухомі (обертіві або вібруючі) електроди.

**Нерухомі електроди в рухомій рідині.** Найбільш простим способом надання руху рідині відносно стаціонарного твердого електрода є перемішування її мішалкою. Таким способом важко досягти відтворених результатів.

Задовільні результати були отримані з використанням зворотно-поступального електрода, запропонованого Ю. С. Ляліковим (1948 р.). Електрод складається з платинової голки, впаяної в скляну трубку, через яку продувають інертний газ (водень або азот). Потік газу при виході з трубки



віджимає електроліт від поверхні електрода і електрод оголюється. У момент відриву бульбашки газу розчин знову торкається електрода. Приелектродний шар розчину при цьому повністю оновлюється. Полярограми, отримані на такому електроді, не мають осциляції. Зміну величини струму можна регулювати довжиною платинової голки, глибиною занурення її в розчин, швидкістю пропускання і розмірами бульбашок газу.

**Рухомі електроди.** З електродів цього типу найбільше поширилися вібруючий і обертовий електроди. Вібруючий електрод вперше описаний в 1948–1951 рр. Конструкція електрода для роботи з малими об'ємами рідини описана І. П. Алімарінім і З. А. Галлай (1955 р.). Відтворювані результати одержують, якщо електрод вібрує з постійною частотою і амплітудою. При використанні електромагнітних вібраторів релейного типу діапазон коливань лежить у межах 1–120 Гц за амплітуди в межах 0,05–0,08 мм. Під час вібрації електрода, так само як і під час обертання, рідина починає рухатись, приелектродний шар при цьому постійно оновлюється, зменшується його товщина і збільшується потік дифузії. Електрод фіксує стрибковий струм, який швидко стабілізується в часі.

Вібруючий і обертовий електроди мало схильні до механічних впливів. Температурний коефіцієнт дифузійного струму знаходиться в межах 2,0–2,5 % на 1 °С. Така величина температурної залежності пояснюється переважно тільки зміною коефіцієнта дифузії з температурою. Амплітуду вібрації електрода рекомендується підтримувати в межах 0,5–0,7 мм з частотою приблизно 100 Гц, оскільки при цьому досягається сталість величини дифузійного струму при невеликих змінах частоти і амплітуди вібрації і виключається необхідність їхнього регулювання.

Вібруючі електроди використовуються в полярографії значно рідше, ніж обертові. Вібруючі електроди доцільно використовувати при мікрОВизначеннях (при об'ємі розчину  $10^{-2}$ – $10^{-4}$  мл) і як перетворювачі у схемах автоматичного контролю.

Обертові електроди були запропоновані Нернстом і Меріам (1905 р.). Лайтінен і Кольтгоф у 1939–1941 рр. показали можливість застосування обертових електродів у полярографії і амперометрії. За швидкості обертання електрода в межах 600–1 800 об·хв<sup>-1</sup> на автоматично записаних полярограмах спостерігалася пряма пропорційність між концентрацією деполаризатора і величиною граничного струму. При використанні платинового і особливо срібного амальгамованого електродів полярограми мало відрізняються від отриманих на ртутному крапельному електроді. Це пояснюється тим, що під час обертання електрода дифузійний шар частково змивається і стає більш тонким, тому струм швидко стабілізується і максимуми на полярограмах характерні для стаціонарних електродів (рис. 4.15 і 4.16), зникають.

На обертовому електроді величина  $I_d$  мало відрізняється від величини стрибкового струму на стаціонарному електроді, але після збільшення кількості обертів величина дифузійного струму збільшується. Наприклад, у деяких випадках під час його зростання від 300 об·хв<sup>-1</sup> до 1 800 об·хв<sup>-1</sup> дифузійний

струм може збільшитися приблизно на 10–15 разів внаслідок зменшення товщини дифузійного шару і збільшення потоку деполяризатора до електрода.

Дослідження твердого обертового електрода показали, що особливо перспективним є срібний амальгований обертовий електрод. Добре виражена сталість потенціалу напівхвилі, що спостерігається на цьому електроді, вказує,

що у (4.36)  $\frac{f_a K}{f K_a} \approx 1$ , як і для ртутного крапельного електрода. На підставі цього

можна припустити, що швидкість дифузії атомів металу в глиб насиченої срібної амальгами, яка утворюється на поверхні електрода, близька до швидкості дифузії в чистій ртуті.

Викладене вище в значній мірі також можна віднести до обертового платинового електрода, який особливо придатний для анодної окислювальної полярографії.

Застосуванню в електрохімії і зокрема в полярографії обертових електродів сприяла теорія конвективної дифузії, яка враховує умови руху рідини в дифузійному шарі і дозволяє більш строго, ніж на підставі рівняння Нернста (4.52), оцінювати вплив різних чинників на величину дифузійного струму в перемішуваному розчині.

Відповідно до теорії конвективної дифузії, приелектродний шар розчину, у якому відбувається основна зміна концентрації речовини (дифузійний шар), розташований всередині іншого шару (граничного шару Прандтля), у якому швидкість руху рідини поступово збільшується по мірі віддалення від поверхні електрода на відстань  $x$  (рис. 4.17, а). Товщина граничного шару Прандтля залежить від швидкості потоку і коефіцієнта дифузії деполяризатора і визначається:

$$\delta_{\text{пр}} \approx \left( \frac{\nu x}{u_0} \right)^{1/2}, \quad (4.53)$$

де  $\nu$  – кінематична в'язкість середовища, що визначається відношенням в'язкості до густини розчину (для водних розчинів величина  $\nu$  становить приблизно  $10^{-2} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ ).

Товщина дифузійного шару  $\delta$ , у якому відбувається зміна концентрації деполяризатора, визначається:

$$\frac{\delta}{\delta_{\text{пр}}} \approx \left( \frac{D}{\nu} \right)^{1/3}. \quad (4.54)$$

Для водних розчинів порядок величин  $D \approx 10^{-5}$  і  $\nu = 10^{-2}$  і відношення  $\frac{\delta}{\delta_{\text{пр}}} \approx 0,1$ . Спільне розв'язання (4.53) і (4.54) дає формулу для визначення товщини дифузійного шару:

$$\delta = 1,62D^{1/3}x^{1/6}u_0^{-1/2}. \quad (4.55)$$

Для вимірювань в умовах конвективної дифузії використовується електрод у вигляді диска.

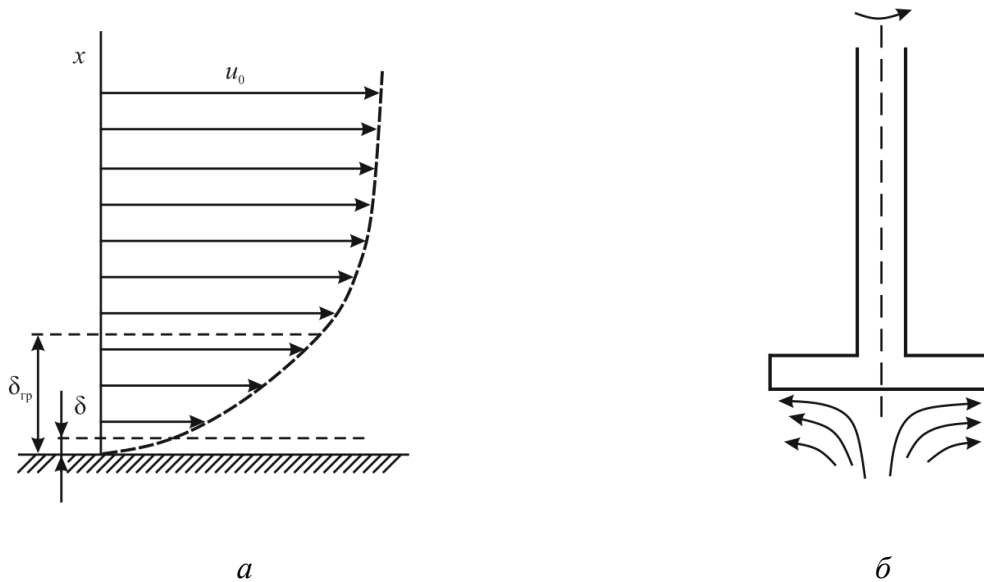


Рисунок 4.17 – Схема зміни швидкості руху рідини відносно поверхні обертового електрода (а) і напрямку руху розчину відносно поверхні обертового дискового електрода (б)

За високих швидкостей обертання диска відцентрова сила відкидає розчин від центра диска до країв. Таким чином, у центрі диска створюється деяке розрідження і потік рідини спрямовується сюди з об'єму електроліту (рис. 4.17, б).

Для товщини дифузійного шару на обертовому дисковому електроді розрахунок дає:

$$\delta = 1,62D^{1/3}v^{1/6}\omega^{-1/2}, \quad (4.56)$$

де  $\omega = 2\pi n$ ;  $\omega$  – кутова швидкість диску,  $\text{град}\cdot\text{с}^{-1}$ ;  
 $n$  – число оборотів диска в секунду,  $\text{с}^{-1}$ .

Для граничного дифузійного струму теоретично отримане рівняння:

$$I_d = 0,62zFSD^{2/3}v^{1/6}\omega^{1/2}c_0, \quad (4.57)$$

яке співпадає з експериментальними даними.

Під час полярографічних досліджень використовують більш прості циліндричні (голчасті) електроди, на яких товщина дифузійного шару в різних

точках поверхні різні і тому викладені положення теорії конвективної дифузії обертового електрода дозволяють зробити тільки якісну оцінку.

На сьогодні в полярографії найбільш широко використовуються обертові циліндричні мікроелектроди з платини, амальгами срібла, графіту.

**Способи очищення твердих електродів.** Істотним недоліком твердих мікроелектродів є осадження продуктів електрохімічної реакції на їхній поверхні. При цьому відбуваються як якісні, так і кількісні (активна площа) зміни поверхні електрода. Після кожного визначення для відновлення початкового стану поверхні електрода проводять її очищення. Очищення поверхні твердих електродів може здійснюватися різними способами: механічним, хімічним або електрохімічним. При механічному способі поверхню електрода очищають бритвою, наждачним папером або зрізають частину торцевої поверхні. Останній спосіб застосовується до електродів з графу або його пасти.

Поширеним способом хімічного очищення електродів є обробка їх гарячою нітратною кислотою (1:1) протягом 3–5 хв з наступним ретельним промиванням дистильованою водою.

Найбільш досконалим і швидким методом, який дає відтворювані результати, є електрохімічний спосіб очищення за допомогою комутаторів (перемикачів) для «відпочинку» електродів, який застосовується в методах електрохімічної деполяризації і гальванічної деполяризації. За «відпочинку» електродів для руйнування дифузійного шару їх відключають від поляризуючого ланцюга спеціальним комутатором. Недолік цього методу полягає в тому, що для повного руйнування приелектродного шару на стаціонарному електроді в спокійній рідині потрібна тривалість відпочинку, яка в 20 разів перевищує тривалість електролізу.

У методі електрохімічної деполяризації використовується система з двох однакових мікроелектродів у комбінації з донним ртутним електродом. При поляризації одного з електродів інший електрод замкнений на ртутний анод. Він є анодом щодо іншого електрода і відбувається його електрохімічна деполяризація струмом зворотного напрямку. Основний недолік цього методу – складність регулювання струму деполяризації, який повинен відповідати струму поляризації.

Сутність комутаторного методу з гальванічною деполяризацією полягає в короткому замиканні електродів. Якщо тривалість поляризації і деполяризації (короткого замикання) зробити однаковою, то поверхня твердого електрода і приелектродний шар розчину кожного разу будуть досягати деякого стандартного стану деполяризації перед черговим включенням струму поляризації. Подальший розвиток цей метод деполяризації отримав у осцилографічній полярографії на твердих електродах.

## 4.5 Інверсійна полярографія

Запропонований Баркером (1956 р.) метод інверсійної полярографії має декілька назв: полярографія анодного розчинення, анодна вольтамперометрія при безперервній розгортці потенціалу, анодно-окислювальна вольтамперометрія, метод підвищеної ртутної краплі, зворотна полярографія з накопиченням речовини на стаціонарній ртутній краплі, плівкова полярографія, амальгамна полярографія і т. д. Найпоширенішим є термін «інверсійна полярографія».

Сутність методу полягає в попередньому накопиченні речовини на електроді шляхом електролізу при контрольованому потенціалі і її подальшим електрохімічним розчиненням при анодній розгортці потенціалу. Попереднє накопичення може проводитися як за катодної поляризації на стаціонарному електроді (для визначення катіонів) з наступним анодним розчиненням, так і при анодній поляризації (для визначення аніонів та органічних сполук) з їхнім подальшим катодним відновленням.

Інверсійна полярографія порівняно зі звичайною дозволяє збільшити чутливість методу на 2–3 порядки. На отриманих кривих  $I = f(E)$  під час розчинення спостерігаються характерні піки, глибина яких пропорційна кількості речовини (рис. 4.18), а положення вершин піків на осі абсцис дозволяє ідентифікувати речовину.

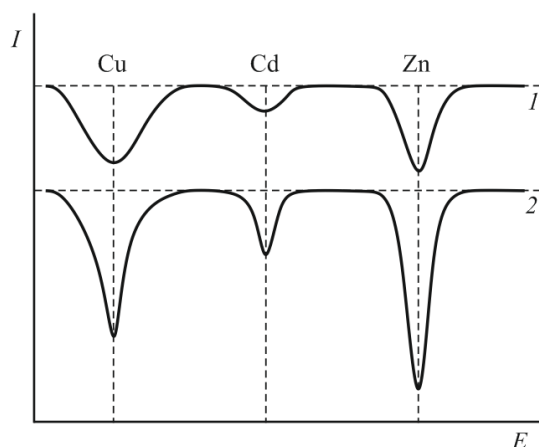


Рисунок 4.18 – Схематичне зображення кривих  $I = f(E)$ , які спостерігаються під час анодного розчинення за методом інверсійної полярографії за безперервного зниження потенціалу (1) і зворотніх кидках струму (2)

У методі можна використовувати різні типи електродів: крапельний амальгамний, зі стаціонарною краплею ртуті, тверді металеві і графітові, амальговані.

#### 4.5.1 Електроди для інверсійної полярографії

**Крапельний амальгамний електрод.** Вперше описаний І. Лінгейном (1939 р.). У крапельному електроді замість ртуті використовується розведена амальгама (приблизно  $10^{-3}$  %) металу, отримана електролізом з певного об'єму розчину. Під час анодної поляризації електрода утворюються анодні хвилі, висота яких пропорційна концентрації металу в амальгамі.

**Стаціонарний ртутний електрод у вигляді краплі.** Електроди цього типу є найпоширенішими. Вони можуть бути отримані видавлюванням точно визначеного об'єму ртуті з капіляра або осадженням ртуті на платиновий дріт електролізом.

**Тверді металеві або графітові електроди.** Такі електроди використовуються для визначення металів із більш позитивним значенням потенціалу, ніж у ртуті, і металів, що не утворюють амальгам, а також аніонів у вигляді сольових плівок (наприклад, визначення йоду у вигляді AgI на срібному електроді). Крім того, використовуються платинові та золоті електроди, а також обертовий платиновий електрод.

Тверді електроди з графіту або графітової пасту хімічно стійкі у водних розчинах, мають достатньо високу перенапругу водню і велику робочу область анодної поляризації. На графітовому електроді можна окислити значну кількість органічних речовин.

**Плівкові електроди.** Амальговані золоті, платинові і срібні циліндричні електроди вперше використав Л. Роджерс (1953 р.). Від металевих або графітових електродів амальговані електроди відрізняються однорідністю і постійністю властивостей поверхні. На амальгованому електроді відновлений метал зосереджений в тонкому поверхневому шарі ртуті (товщиною 1–2 мкм) у вигляді амальгами і повністю розчиняється в процесі реєстрації анодної кривої. Поверхня електрода після розчинення приходить до початкового стану і на електроді знову можна реєструвати полярограму.

Перевагою амальгованих твердих електродів є більш висока чутливість (на 1–2 порядки), порівняно з електродами зі стаціонарною ртутною краплею внаслідок більшого відношення поверхні електрода до об'єму електроліту, а також більш висока  $RZ$  внаслідок утворення більш вузьких піків при анодному розчиненні.

#### 4.5.2 Методи реєстрації полярограм в інверсійній полярографії

На сьогодні розроблена велика кількість методів зняття полярограм в інверсійній полярографії. Як приклад розглянемо метод зворотних стрибкових струмів при ступінчастому зниженні потенціалу на срібному амальгованому електроді, розроблений Є. М. Скобцевим зі співробітниками.

Зворотний стрибок струму виникає при короткому замиканні мікрогальванічного елемента (струм розряду), утвореного попереднім

електролізом. На срібному плівковому електроді зворотний стрибковий струм визначається потоком дифузії атомів металу в плівці (амальгамі):

$$I = zFS D_M \frac{dc_{(x,\tau)}}{dx}, \quad (4.58)$$

де  $D_M \frac{dc_{(x,\tau)}}{dx}$  – дифузійний потік атомів металу в амальгамі.

За постійного коефіцієнту дифузії  $D_M$  металу стрибок струму визначається величиною градієнта концентрації  $\frac{dc_{(x,\tau)}}{dx}$  у поверхневому шарі амальгами, що виникає після замикання електродів комірки. З часом концентраційні зміни поширюються в об'єм амальгами і потік дифузії, а відповідно, і струм проходять через максимум.

Обмежений запас металу в тонкій плівці амальгами і велика швидкість електрохімічної реакції розчинення спричиняють незначну тривалість процесу і зміни стрибкового струму мають форму гострого піка.

#### 4.5.3 Методи інверсійної полярографії з використанням плівок нерозчинних сполук

За допомогою методів інверсійної полярографії можна визначати не тільки іони металів, що утворюють амальгами або металеві плівки, але й аніони і іони, які не відновлюються до металу, якщо їх можна осадити на електроді у вигляді нерозчинних сполук із подальшим розчиненням. Наприклад, описаний метод визначення галогенід-іонів після попереднього концентрування у вигляді нерозчинних плівок  $Hg_2Cl_2$ ,  $AgCl$  і  $AgI$  на ртутному і срібному електродах. Можливе концентрування іонів у вигляді малорозчинних сполук, утворених іонами різної валентності зі складовою розчину. Для утворення малорозчинної сполуки в розчин вводять неорганічний або органічний реагент.

Можливе також концентрування у вигляді плівки малорозчинної сполуки, яка отримана під час розчинення металу, виділеного попередніми електролізом. Для цього попереднім електролізом на електроді накопичують метал. Під час короткого замикання комірки метал переходить у розчин і утворює на поверхні електрода плівку малорозчинної сполуки після реакції з аніоном розчину. Поляризаційна крива має максимум, що характеризує кількість осаду на поверхні електрода, а отже, і кількість металу в розчині.

Метод доцільно застосовувати для розділення і визначення металів, що мають близькі потенціали напівхвиль, наприклад,  $Pb^{2+}$  і  $Tl^+$ , потенціали напівхвилі яких в 1 М  $KCl$  відповідно дорівнюють  $(-0,431)$  і  $(-0,482)$  В. Отримавши плівку двох металів і розчинивши її в  $K_2SO_4$ , який містить осад  $PbSO_4$ , можна за катодною кривою визначити свинець, який під час короткого замикання на відміну від талію утворює на електроді плівку  $PbSO_4$ .

## 4.6 Амперометричне титрування

**Амперометричне титрування** – метод вольтамперометрії, у якому визначення точки еквівалентності ґрунтується на визначенні зміни величини граничного дифузійного струму в процесі титрування.

Пряма пропорційність між граничним дифузійним струмом і концентрацією депольаризатора в полярографії дозволили Я. Гейровському (1927 р.) використати граничний струм для титрування. Спочатку методика Я. Гейровського полягала в послідовному знятті полярограми після кожного додавання титранту. Майер у 1936 р. показав, що для проведення амперометричного титрування немає потреби знімати всі полярограми. За накладання на крапельний електрод постійного потенціалу, який відповідає дифузійному контролю процесу, струм у ланцюзі прямо пропорційний концентрації депольаризатора.

### 4.6.1 Основи методу амперометричного титрування

Основні положення теорії амперометричного титрування розглянемо на прикладі полярографічних кривих, отриманих на індикаторному електроді для реакції відновлення (рис. 4.19, *a*). На кривих, зображених на рисунку, можна виділити дві ділянки. На першій ділянці відбувається значне збільшення струму при зсуві потенціалу в негативну область. Вона відповідає області нестационарної дифузії. Друга ділянка – горизонтальна, яка відповідає граничному дифузійному струму. Висота горизонтальної ділянки кривої пропорційна концентрації депольаризатора.

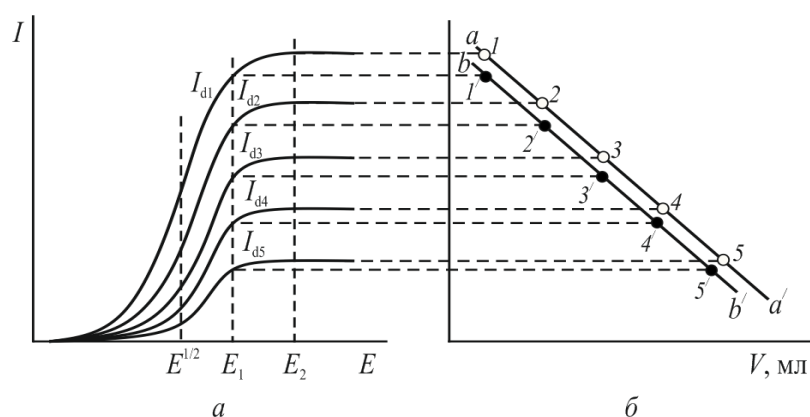


Рисунок 4.19 – Залежність величини граничного дифузійного струму від концентрації депольаризатора (*a*) та об'єму доданого титранту (*б*):  $aa'$  – за потенціалу  $E_2$  (точки 1–5);  $bb'$  – за потенціалу  $E_1$  (точки 1'–5')

У процесі амперометричного титрування концентрація електроактивної речовини зменшується і в точці еквівалентності дорівнює нулю і, отже, величина граничного дифузійного струму має бути близькою до нуля.



Велике значення для точності титрування має вибір потенціалу індикаторного електрода, за якого воно проводиться. Найбільш точні результати отримують, якщо робочий потенціал знаходиться в області площадки граничного дифузійного струму –  $E_2$  на рисунку 4.19, *а*. Тоді величина граничного дифузійного струму підпорядковується рівнянню Ільковича ( $I_d = Kc$ ) і у ході титрування спостерігається пряmolінійна залежність між струмом і концентрацією деполаризатора (рис. 4.19, *б*, крива  $aa'$ ).

Якщо титрування проводиться за більш позитивного потенціалу, наприклад  $E_1$ , який не лежить в області площадки граничного дифузійного струму, крива титрування може значно відрізнятись від лінійної, стабільність величини струму також знижується і точність титрування зменшується (крива  $bb'$  на рис. 4.19, *б*). Здавалося б, що титрування можна проводити за потенціалу напівхвилі  $E^{1/2}$ , оскільки в цьому випадку  $I = \frac{I_d}{2}$ . Однак за потенціалу напівхвилі величина струму визначається не рівнянням Ільковича, яке відповідає дифузійній області, а рівнянням, що відповідає кінетичній області  $I = K(c - c_0)$ , тобто різниці концентрацій в об'ємі розчину і на поверхні електрода.

Варто враховувати, що незначне відхилення потенціалу електрода від  $E^{1/2}$  призводить до значної зміни струму, яка залежить від концентрації деполаризатора і зростає у разі її підвищення. У результаті пряmolінійного ходу кривої титрування не спостерігається і знижується точність визначення.

Перед проведенням амперметричного титрування необхідно експериментально встановити потенціал, який відповідає області дифузійного струму для електродоактивної речовини, концентрація якого змінюється в процесі титрування.

Метод амперметричного титрування є вибіркоким. Підбором певної величини потенціалу індикаторного електрода можна вибрати певну електродну реакцію і провести визначення в присутності інших речовин, що знаходяться у розчині. Іншою особливістю амперметричного титрування є можливість використання будь-яких електродів: ртутного крапельного, твердих електродів – платинових (стаціонарних і обертових), срібних і ін.

Чутливість амперметричного титрування на порядок вища, ніж прямої класичної полярографії, тобто можна визначати концентрації до  $10^{-6}$  М, і набагато вища, ніж методу потенціометричного титрування, оскільки за доволі великих розведеннях аналізованого розчину стрибок потенціалу при потенціометричному титруванні не може бути значним.

Апаратура, яка використовується в установках для амперметричного титрування, більш проста, ніж у інших електрохімічних методах аналізу, таких, як потенціометрія, кондуктометрія, полярографія, не вимагає складних електронних пристроїв.

Для амперметричного титрування можна використовувати різні хімічні реакції: осадження, окислення-відновлення, комплексоутворення, нейтралізації.

#### 4.6.2 Методи амперометричного титрування з одним індикаторним електродом

**Схеми установок і електроди.** Для проведення амперметричного титрування можна використовувати полярографи постійного струму, однак більш доцільними є установки, які можна зібрати безпосередньо у лабораторії.

Як індикаторний (робочий) електрод використовується ртутний крапельний або обертовий платиновий електрод, а як допоміжний електрод – ртуть, налита на дно комірки. Для перемішування розчину можна використовувати магнітну мішалку.

**Типи титраційних кривих і реакцій.** Залежно від типу хімічної реакції, яка проходить при титруванні (осадження, комплексоутворення або окислення-відновлення), а також залежно від того, яка речовина є електродоактивною при обраному потенціалі індикаторного електрода (аналізована речовина, титрант, продукт реакції, індикатор) форма кривих амперометричного титрування може бути різною.

Якщо рівняння хімічної реакції, що відбувається при амперометричному титруванні, має вигляд:



і електродоактивною є речовина А, тобто на індикаторному електроді при заданому потенціалі відбувається її окислення або відновлення, титраційні криві мають вигляд, зображений на рисунку 4.20, для електрохімічної реакції окислення (4.20, а):



і



для реакції відновлення (рис. 4.20, б).

Величина граничного струму буде визначатися  $I_{\text{гр}} = \pm kc_A$ , де  $k$  – константа швидкості електрохімічної реакції.

У точці еквівалентності ( $TE$ ) спостерігається перегин кривих. Точність визначення залежить від кута між гілками кривої титрування. Зазвичай внаслідок розчинності утвореного осаду або малої стійкості комплексу чіткого кута між вітками кривої не спостерігається. У цьому випадку  $TE$  визначається графічним методом шляхом продовження прямих віток титраційної кривої до їхнього перетину.

Прикладом реакції (4.59) є хімічна реакція:



Можна визначати іон  $Pb^{2+}$  титруванням сульфатом з утворенням малорозчинної солі або  $SO_4^{2-}$  – титруванням розчинною сіллю свинцю.

Відповідно до електрохімічної реакції (4.61) електродоактивною речовиною є іон  $Pb^{2+}$ . Отже, паралельно хімічній реакції проходить електрохімічна реакція відновлення іонів свинцю на ртутному краплинному електроді з утворенням амальгами:



Ця реакція є індикаторною, оскільки граничний дифузійний струм залежить від концентрації іонів свинцю, присутніх у розчині.

Можна припустити, що протікання індикаторної реакції (4.63) паралельно основній хімічній реакції (4.62) буде створювати похибку визначення, оскільки іони свинцю додатково витрачаються на електрохімічну реакцію. У дійсності, внаслідок малої величини струму, що протікає через комірку (близько 1 мкА), і малої тривалості часу титрування (кілька хвилин) похибка, викликана витратою іонів  $Pb^{2+}$  на індикаторну реакцію, незначна і нею можна знехтувати.

Похибки можуть бути більш значними, якщо неправильно встановлено потенціал індикаторного електрода. Як показано на рисунку 4.19, *a*, індикаторна реакція може протікати тільки в певній області потенціалів  $E_1$ – $E_2$ , яка відповідає площадці граничного дифузійного струму. За інших потенціалів можуть відбуватись інші електрохімічні реакції, які будуть вносити більш значні похибки.

Якщо в хімічній реакції (4.59) електродоактивною речовиною є титрант В, то до точки еквівалентності величина струму буде залишатися незмінною і тільки після неї струм буде збільшуватися внаслідок накопичення надлишку титранту (рис. 4.20, *в*). Прикладом реакції цього типу є титрування миш'якової кислоти бромат-іоном:

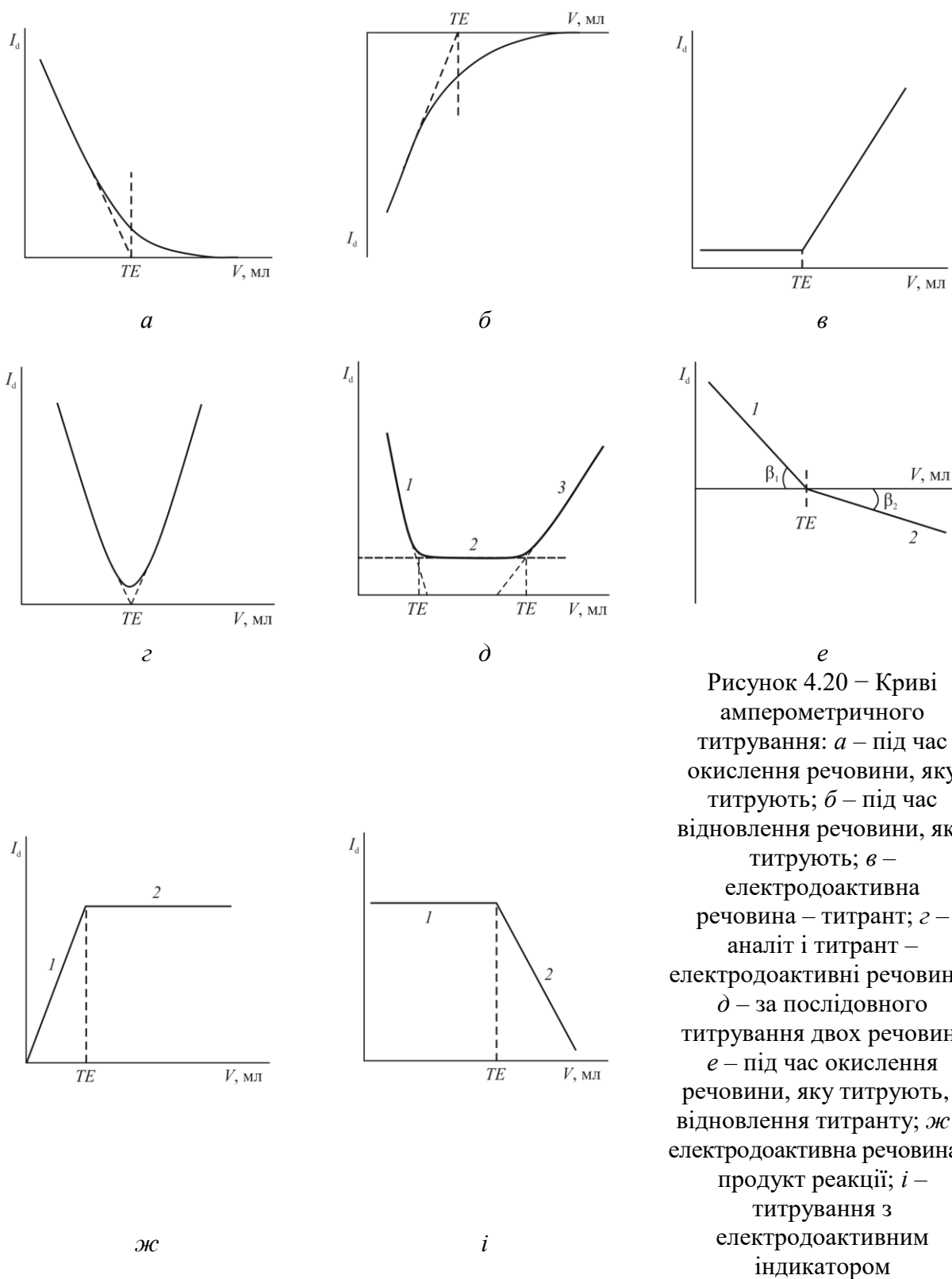
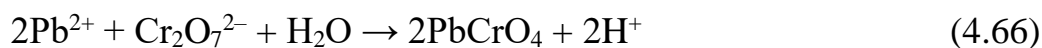


Після досягнення точки еквівалентності на обертовому або вібруючому платиновому електроді протікає індикаторна реакція виділення броду:

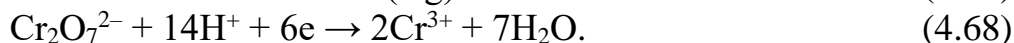


за потенціалу  $E_1$  (рис. 4.21, *б*), який необхідно точно підтримувати для того, щоб усунути можливість протікання інших електрохімічних реакцій.

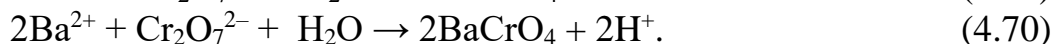
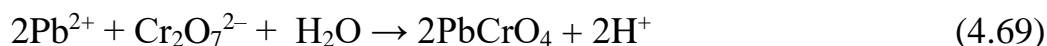
Коли і речовина А і титрант В електродоактивні, титраційна крива має V-подібну форму (рис. 4.20, *г*). Ліва вітка титраційної кривої (до точки еквівалентності) має негативний нахил, що відповідає зменшенню концентрації речовини А, а права вітка (після точки еквівалентності) має позитивний нахил, що вказує на збільшення концентрації титранту. Прикладом такої реакції є титрування іонів свинцю біхроматом:



Для цього випадку титрування індикаторними є дві електрохімічні реакції відновлення, що протікають за потенціалу  $E_1$  на ртутному краплинному електроді:



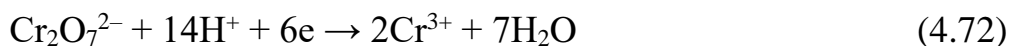
За допомогою одного індикаторного електрода можна здійснити послідовне титрування двох речовин одним титрантом за різних потенціалів індикаторного електрода. Титраційна крива для цього випадку зображена на рисунку 4.20, *д*. Наприклад, можна проводити послідовне титрування іонів  $\text{Pb}^{2+}$  і  $\text{Ba}^{2+}$  біхроматом за реакціями:



Якщо встановити потенціал індикаторного електрода на рівні  $E_1$  (рис. 4.21, *в*), то, поки йде реакція (4.69), індикаторною буде реакція відновлення свинцю:



Цій реакції на титраційній кривій (рис. 4.20, *д*) відповідає відрізок 1. Після закінчення реакції (4.69) електродоактивних речовин за потенціалу  $E_1$  не залишається, струм дорівнюватиме нулю (відрізок 2 на рис. 4.20, *д*), і буде проходити реакція (4.70). Після другої  $TE$  ( $E_2$ ) індикаторною реакцією буде реакція відновлення біхромат-іону:



і потенціал  $E_2$  самостійно встановиться в межах площадки дифузійного струму, що відповідає концентрації  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , яка після другої точки еквівалентності буде зростати (відрізок 3 на рис. 4.20, *д*).

Якщо за обраного значення потенціалу індикаторного електрода і аналіт і титрант електродоактивні, причому одна речовина окислюється, а друга відновлюється, то в точці еквівалентності напрямок струму змінюється і один відрізок титраційної кривої знаходиться в анодній області, а другий – у катодній, як показано на рисунку 4.20, *е*. Кути  $\beta_1$  і  $\beta_2$  між відрізками 1 і 2 титраційної кривої і віссю абсцис не дорівнюють один одному через різні коефіцієнти дифузії і різну кількість електронів, які беруть участь в електродних реакціях електродоактивних речовин.

Прикладом цього типу титраційної кривої є редокс-реакція титрування титану (III) залізом (III):



Поляризаційні криві для цього випадку показані на рисунку 4.21, *з*. За потенціалу  $E_1$  до точки еквівалентності на індикаторному електроді протікає реакція окислення:



якій відповідає ділянка *1* титраційної кривої (рис. 4.20, *е*).

Після точки еквівалентності, внаслідок відсутності іонів  $\text{Ti}^{3+}$ , з'являється надлишок іонів  $\text{Fe}^{3+}$  і індикаторний електрод функціонує як катод, на якому протікає електродна реакція відновлення:



При цьому напрямок струму через комірку змінюється. Титрування може проводитися на платиновому обертовому електроді.

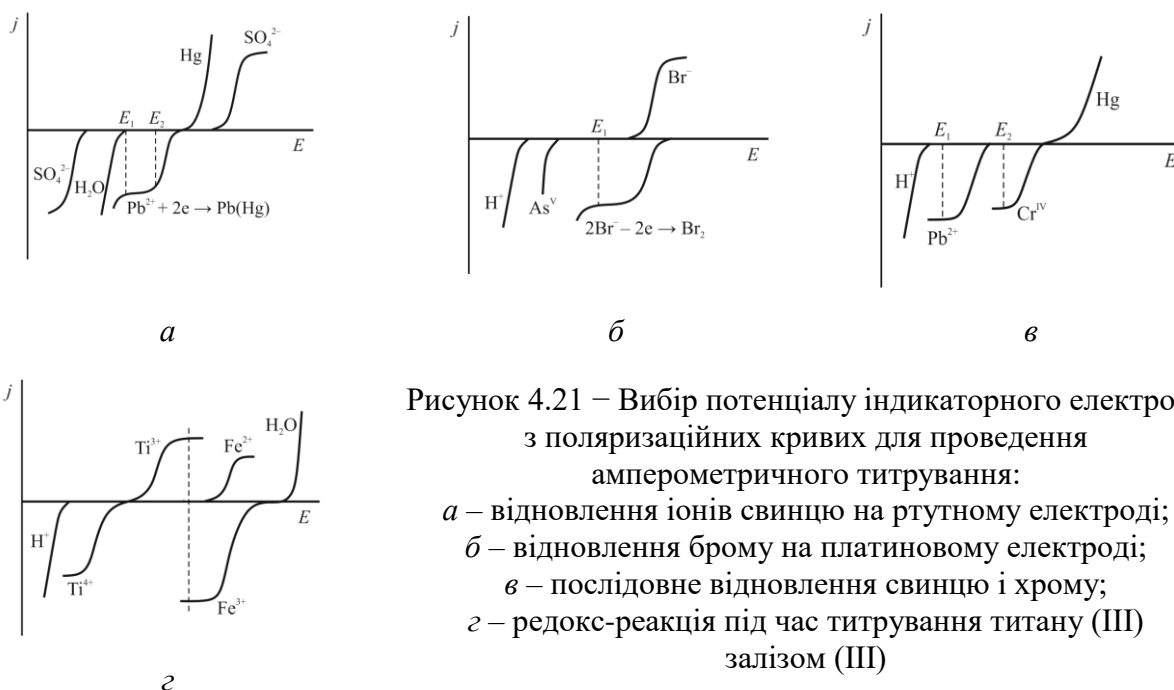
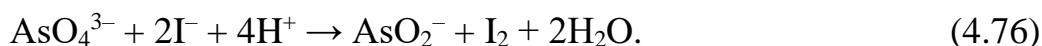


Рисунок 4.21 – Вибір потенціалу індикаторного електрода з поляризаційних кривих для проведення амперометричного титрування:  
*a* – відновлення іонів свинцю на ртутному електроді;  
*б* – відновлення броду на платиновому електроді;  
*в* – послідовне відновлення свинцю і хрому;  
*з* – редокс-реакція під час титрування титану (III) залізом (III)

Можливі випадки, коли при заданій величині потенціалу  $E_1$  і аналізована речовина і титрант неелектроактивні, а електроактивним є продукт реакції, що утворюється під час титрування. Для такого випадку титраційна крива подана на рисунку 4.20, *ж*, де відрізок *1* відповідає зростанню струму внаслідок відновлення або окислення продукту хімічної реакції. У точці еквівалентності хімічна реакція закінчується і після неї концентрація продукту хімічної реакції залишається незмінною. На це вказує відрізок *2* титраційної кривої, що йде паралельно осі абсцис.

Прикладом є титрування арсенат-іона йодидом в сильно кислому середовищі:



Аніони  $\text{AsO}_4^{3-}$  і  $\text{I}^-$  неелектродоактивні, але утворений при хімічній реакції йод може відновлюватися на обертовому платиновому електроді за реакцією за  $E_2 = + 0,2 \text{ В}$  за НКЕ:



Внаслідок протікання електродної реакції (4.77) з'являється граничний дифузійний струм.

Ще один тип титраційної кривої (рис. 4.20, *i*), характеризується постійною величиною граничного струму до точки еквівалентності (відрізок 1) і зменшенням струму після неї (відрізок 2). Така титраційна крива може спостерігатися, якщо вихідні речовини (А, В) і продукт хімічної реакції (4.59) АВ неелектродоактивні. Для індикації кінцевої точки титрування в розчин вводять електродоактивну речовину С, так званий індикатор, який при встановленому потенціалі окислюється або відновлюється, що викликає появу граничного струму, пропорційного концентрації речовини С.

Індикаторне амперометричне титрування засноване на використанні комплексних сполук, що мають різні константи нестійкості  $K_{\text{нест}}$  з однією і тією самою речовиною-комплексоутворювачем. Якщо титрант В утворює комплексні сполуки з аналітом А і індикатором С:



і  $K_{\text{нест}}(\text{AB}) < K_{\text{нест}}(\text{BC})$ , то спочатку проходить реакція (4.78), а після видалення з розчину речовини А буде проходити реакція (4.79). Оскільки електродоактивною речовиною є індикатор С, то до точки еквівалентності, яка відповідає закінченню реакції (4.78), граничний струм залишатиметься незмінним, тому що індикатор С не буде витрачатися (відрізок 1 на рис. 4.20, *u*). Після точки еквівалентності почнеться реакція (4.79) і концентрація індикатора С зменшиться, що приведе до зниження граничного дифузійного струму (відрізок 2 на рис. 4.20, *u*).

Прикладом індикаторного титрування може бути визначення алюмінію, засноване на утворенні фторидних комплексів із використанням як індикатора тривалентного заліза. Під час титрування до точки еквівалентності утворюється комплексний іон  $[\text{AlF}_6]^{3-}$ , а після неї – іон  $[\text{FeF}_6]^{3-}$ , що буде супроводжуватись зменшенням концентрації іонів  $\text{Fe}^{3+}$ . Індикаторною реакцією є відновлення заліза на платиновому обертовому електроді за потенціалу – 0,5 В:

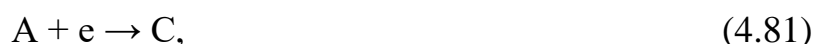


Для отримання точних результатів титрування необхідно, щоб концентрація індикатора була мала інакше індикатор вступить у реакцію з титрантом до закінчення реакції (4.78).

#### 4.6.3 Методи амперометричного титрування з двома індикаторними електродами

У цьому методі титрування в розчині знаходяться однакові електроди і між ними з допомогою зовнішнього джерела створюється різниця потенціалів  $\Delta E$ . Можливість протікання струму через комірку пов'язана з наявністю окисно-відновних процесів на електродах. Електрична схема амперометричної установки з двома індикаторними електродами не відрізняється від схеми з одним індикаторним електродом. Різниця полягає лише в комірці, яка має два стаціонарних платинових електрода або два обертових платинових мікроелектрода, які занурені в окремі ємності, сполучені електролітичним ключем.

Розглянемо випадок, коли потенціал одного з електродів у процесі титрування практично не змінюється, тобто потенціал цього електрода  $E_a$  буде визначатися реакцією окислення речовини D, яка не бере участі в реакції титрування і концентрація якої бескінечно велика. Такою речовиною може бути, наприклад, розчинник. На поляризаційних кривих реакцію окислення розчинника можна представити кривою  $I$ , розташованою в анодній області (рис. 4.22, *a*). Ця реакція можлива, якщо інших речовин, здатних до окислення за цього потенціалу, у розчині немає. Хімічною реакцією титрування є реакція (4.59), а індикаторною реакцією – відновлення речовини A:



яка протікає за потенціалу  $E_k$ , що знаходиться в області граничного дифузійного струму речовини A.

Якщо до електродів прикладається зовнішня різниця потенціалів  $\Delta E = E_a - E_k$ , то, не беручи до уваги внутрішній опір комірки, який можна зробити достатньо малим, і використовуючи фоновий розчин з високою концентрацією, величину струму через комірку можна виразити:

$$I(c_0) = \Delta E = E_a - E_k. \quad (4.82)$$

Оскільки величина  $\Delta E$  повинна підтримуватися в процесі титрування постійною, незалежно від зміни потенціалів окремих електродів, то величина струму через комірку буде залежати тільки від концентрації електродоактивної речовини A.

Внаслідок зменшення концентрації речовини A буде зменшуватись струм відповідно до ходу поляризаційної кривої. Оскільки анодна крива  $I$  має незначний нахил, то в процесі титрування потенціали анода і катода будуть зміщуватися вліво і приймуть нові значення  $E_a'$  і  $E_k'$ , однак різниця потенціалів буде залишатися постійною і дорівнюватиме  $\Delta E$ . Форма титраційних кривих для цього випадку наведена на рисунку 4.22, *б*.



Більш складним є випадок, коли обидва електроди є індикаторними. Величина струму в ланцюзі комірки і форма титраційної кривої залежать від оборотності катодного або анодного процесів, що протікають на кожному з електродів. У процесі титрування титрант виводить із розчину один із видів іонів, при цьому знижується швидкість катодного або анодного процесу і в результаті змінюється загальний струм через комірку. У точці еквівалентності струм приймає мінімальне значення або дорівнює нулю, оскільки аналіт у розчині відсутній.

Для титрування можуть бути використані як оборотні, так і необоротні системи. Величина зовнішньої  $\Delta E$  залежить від ступеня оборотності системи і визначається з аналізу поляризаційних кривих.

На рисунку 4.22, б наведені три типи поляризаційних кривих, одержаних на платинових електродах. Криві характеризуються різним ступенем оборотності електродних процесів. Мірою оборотності є довжина ділянки  $ab$  на шкалі потенціалів. Крива  $1-1'$  характеризує повністю необоротний процес на електродах з великою ділянкою  $a_1b_1$ , коли струм обміну  $I_0$  малий. Прикладом таких процесів є електроліз води з утворенням водню на катоді і кисню на аноді за  $\Delta E = 1,6$  В.

Крива  $2-2'$  відноситься до електролізу водного розчину солі  $\text{Ce}^{4+}$ , коли на аноді проходить необоротний процес виділення кисню, а на катоді процес відновлення  $\text{Ce}^{4+} + e \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ , який відбувається за  $\Delta E = 0,5$  В і, відповідно, ділянка  $a_2b_2 < a_1b_1$ .

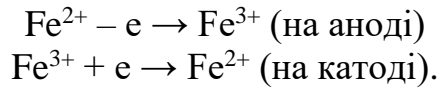
Крива  $3-3'$  відноситься до повністю оборотних процесів на електродах, наприклад, для системи  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e \rightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ , які мають великий струм обміну  $I_0$ . У цьому випадку для появи струму необхідно прикласти мінімальну  $\Delta E$  (5–30 мВ). За таких малих  $\Delta E$  умови появи граничного дифузійного струму відсутні і рівняння Ільковича не виконується. Для забезпечення зниження величини струму в точці еквівалентності до нуля необхідно, щоб реакція титрування проходила кількісно.

Таким чином, вибираючи величину зовнішньої напруги, можна титрувати різні системи: оборотну – оборотною, оборотну – необоротною, необоротну – оборотною і необоротну – необоротною.

**Типи титраційних кривих і реакцій.** Як приклад титрування оборотної системи оборотною можна привести реакцію титрування іонів заліза (II) розчином солі церію (IV) за рівнянням:



Титрування проводиться за малої величини  $\Delta E$ . Поляризаційні криві наведені на рисунку 4.22, в. Перед титруванням в розчині присутні тільки катіони  $\text{Fe}^{2+}$  ( $x = 0$ ) і аніони. Електрохімічні реакції на електродах не протікають і струм близький до нуля. По мірі додавання титранту кількість іонів  $\text{Fe}^{2+}$  починає зменшуватися, а кількість іонів  $\text{Fe}^{3+}$  – збільшуватися. У результаті струм зростає внаслідок збільшення швидкості оборотної індикаторної реакції:



Струм досягає максимуму, коли концентрації іонів  $\text{Fe}^{2+}$  і  $\text{Fe}^{3+}$  будуть однаковими, тобто буде відтитрована половина кількості іонів  $\text{Fe}^{2+}$  ( $x = 0,5$ ) і потенціал індикаторного електрода прийме значення в межах  $\Delta E'$ .

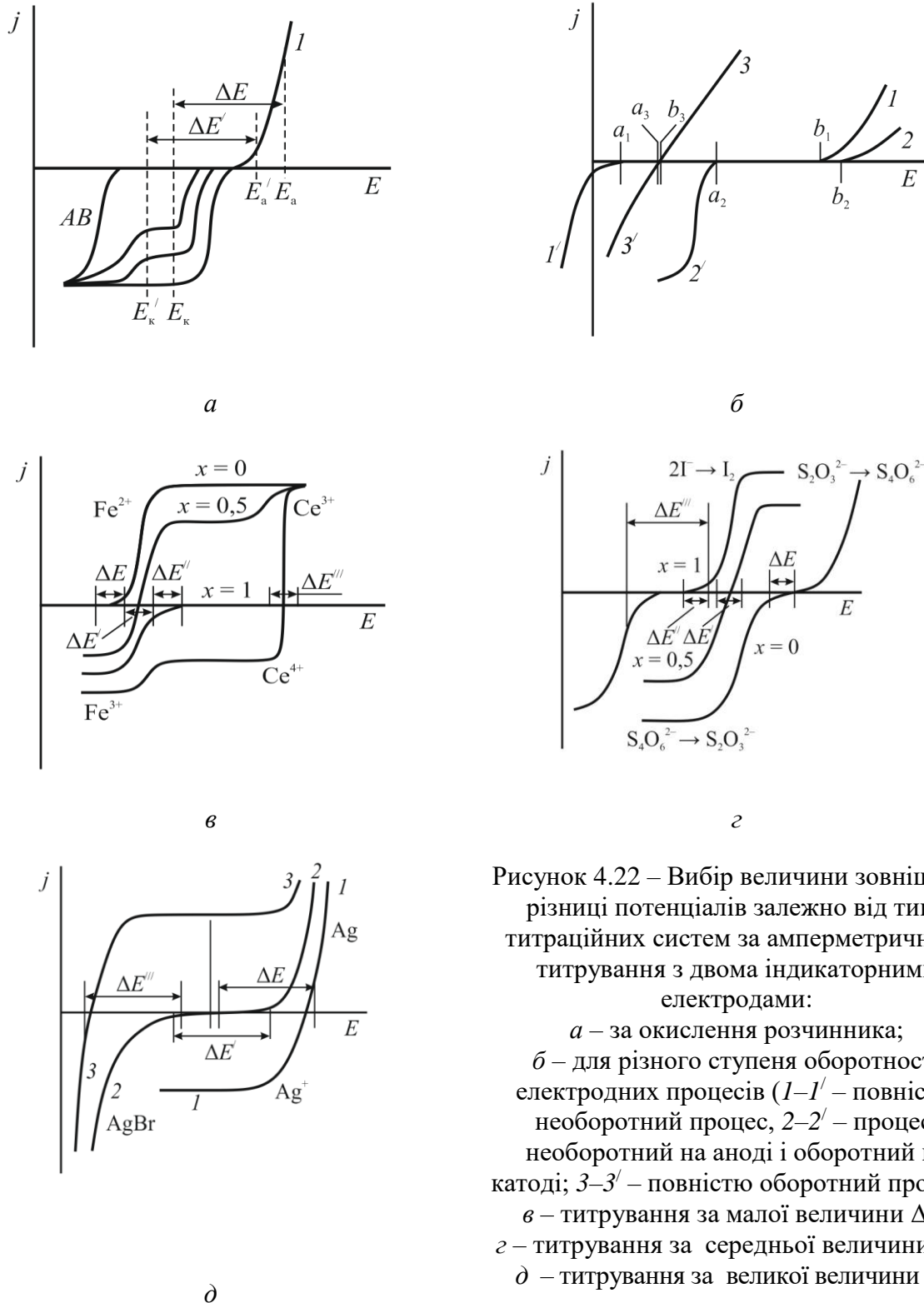


Рисунок 4.22 – Вибір величини зовнішньої різниці потенціалів залежно від типу титраційних систем за амперметричного титрування з двома індикаторними електродами:

*а* – за окислення розчинника;

*б* – для різного ступеня оборотності електродних процесів ( $1-1'$  – повністю необоротний процес,  $2-2'$  – процес, необоротний на аноді і оборотний на катоді;  $3-3'$  – повністю оборотний процес);

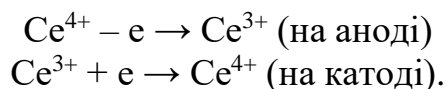
*в* – титрування за малої величини  $\Delta E$ ;

*г* – титрування за середньої величини  $\Delta E$ ;

*д* – титрування за великої величини  $\Delta E$

За подальшого титрування концентрація іонів  $\text{Fe}^{2+}$  продовжує зменшуватися і стане нульовою в точці еквівалентності ( $x = 1$ ). У цей момент потенціал індикаторного електрода буде перебувати в межах  $\Delta E''$ .

Після точки еквівалентності індикаторною реакцією є оборотна реакція:



Струм визначається концентрацією іонів  $\text{Ce}^{4+}$ , зростаючи з її збільшенням, а потенціал індикаторного електрода буде перебувати в межах  $\Delta E'''$ . Титраційна крива для цього випадку зображена на рисунку 4.23, *a*.

Другий приклад – титрування оборотної системи  $\text{I}_2 \leftrightarrow 2\text{I}^-$  необоротною системою  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$  із застосуванням двох платинових індикаторних електродів (рис. 4.22, *z*).

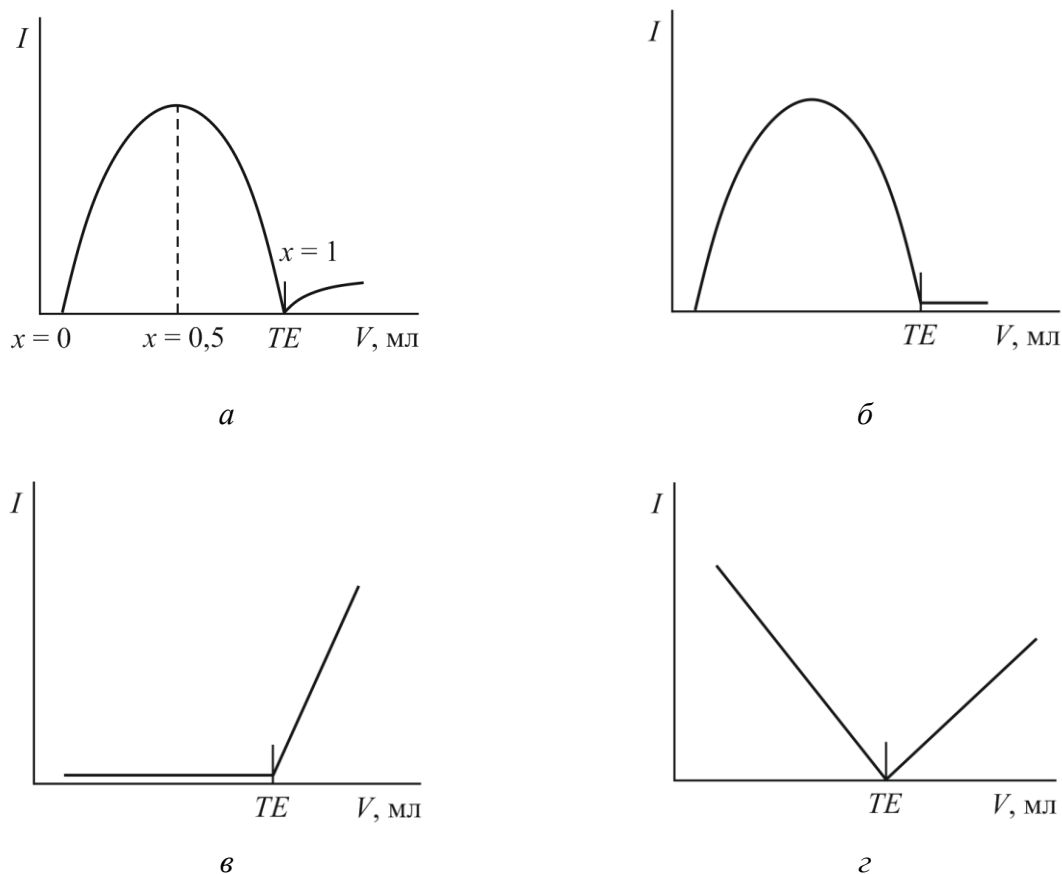
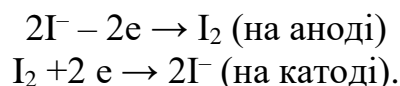


Рисунок 4.23 – Форма кривих амперметричного титрування з двома індикаторними електродами: *a* – титрування оборотної системи оборотною; *b* – титрування оборотної системи необоротною; *v* – титрування необоротної системи оборотною; *z* – титрування необоротної системи необоротною

За різниці потенціалів  $\Delta E = 0,04$  В протікають такі електрохімічні процеси:



Величина струму через комірку визначається концентрацією йоду. Під час титрування розчином тіосульфату вільний йод витрачається за реакцією:



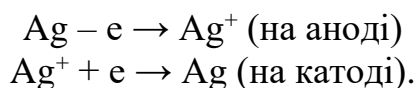
Спочатку швидкість процесу збільшується, у результаті чого спостерігається збільшення струму. Коли половина йоду відтитрована, струм зменшується. У точці еквівалентності концентрація йоду дорівнює нулю і струм теж дорівнює нулю і його величина за подальшого додавання титранту не змінюється, тому що за  $\Delta E = 0,04 \text{ В}$  іон  $S_4O_6^{2-}$  на катоді не відновлюється. Для цього потрібна значно більша  $\Delta E'''$  (рис. 4.22, з). Крива титрування має форму, зображену на рисунку 4.3, б.

У тому випадку, коли необоротна система титрується оборотною, наприклад титрування тіосульфату натрію йодом, титраційна крива (рис. 4.23, в) становить дзеркальне зображення кривої, отриманої для попереднього випадку. Спочатку струм дорівнює нулю, оскільки вільний йод у розчині відсутній. Після точки еквівалентності в розчині з'являється вільний йод, починається реакція на електродах  $I_2 \rightarrow 2\Gamma^-$ , у результаті якої виникає струм, величина якого зростає зі збільшенням надлишку йоду.

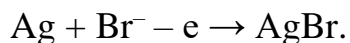
Прикладом титрування необоротної системи оборотною є визначення срібла титруванням бромідом із використанням срібних електродів при накладанні порівняно великої  $\Delta E$ . Під час титрування відбувається хімічна реакція з утворенням осаду:



Титраційна крива має V-подібну форму (рис. 4.23, з). Послідовна зміна кривої під час титрування показана на рисунку 4.22, д. Перед початком титрування на електродах проходять реакції відновлення і окислення:



Величина струму за великої  $\Delta E$  достатньо велика (крива 1). Після додавання бромід-іонів іони  $Ag^+$  зв'язуються з утворенням осаду, величина струму падає і в точці еквівалентності дорівнює нулю (крива 2). Після точки еквівалентності величина струму знову зростає внаслідок появи у розчині надлишку іонів  $Br^-$ , що обумовлює протікання реакції окислення срібла з утворенням  $AgBr$  (крива 3):



## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Зінчук В. К. Фізико-хімічні методи аналізу : навч. посіб. / В. К. Зінчук, Г. Д. Левицька, Л. О. Дубенська. – Львів : Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка, 2008. – 362 с.
2. Аналітична хімія і методи аналізу / С. Н. Масленко, В. В. Величко, Н. М. Великонська, В. В. Перескока : навч. посіб. – Дніпропетровськ : НМетАУ, 2011. – 162 с.
3. Практикум з аналітичної хімії. Інструментальні методи аналізу [для студ. вищ. навч. закл.] / Студеняк Я. І., Воронич О. Г., Сухарева О. Ю., Фершал М. В., Базель Я. Р. – Ужгород, 2014. – 129 с.

*Електронне навчальне видання*

**ПИЛИПЕНКО** Олексій Іванович

**МЕТОДИ ФІЗИКО-ХІМІЧНОГО АНАЛІЗУ**

Модуль 2

**ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ**

НАВЧАЛЬНИЙ ПОСІБНИК

Відповідальний за випуск *О. В. Саввова*

Редактор *О. В. Михаленко*

Комп'ютерне верстання *О. І. Пилипенко*

Дизайн обкладинки *Т. А. Лазуренко*

Підп. до друку 09.11.2023. Формат 60 × 84/16.

Ум. друк. арк. 8,3.

Видавець і виготовлювач:

Харківський національний університет  
міського господарства імені О. М. Бекетова,  
вул. Маршала Бажанова, 17, Харків, 61002.

Електронна адреса: [office@kname.edu.ua](mailto:office@kname.edu.ua)

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи:

ДК № 5328 від 11.04.2017.