

Министерство образования Российской Федерации

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧЕРЕЖДЕНИЕ
"РОСТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ"

МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ

к практическим занятиям по аналитической химии

Количественный анализ. Часть 4.

(Электротитриметрические методы анализа)

для студентов второго курса химического факультета

Ростов-на-Дону

2004

Печатается по решению кафедры аналитической химии РГУ

Ответственный редактор – профессор Черновьянц М.С.

Авторы – доценты Садименко Л.П., Нарезная Е.В., Цыганков Е.М.

ВВЕДЕНИЕ

Методическое пособие написано в соответствии с программой по курсу "Аналитическая химия" (Количественный анализ) для студентов второго курса химического факультета (дневного и вечернего отделений) и состоит из четырех частей.

Первая (гравиметрический, электрогравиметрический методы анализа) и вторая (полярографический метод анализа) части посвящены методам количественного анализа, которые изучаются по программе в первом семестре. Материал третьей (титриметрические методы анализа), четвертой (электро-титриметрические методы анализа) и пятой (оптические методы анализа) частей изучается во втором семестре.

После каждого раздела приведены вопросы для самостоятельной подготовки к занятиям, после каждой темы – вопросы для подготовки к коллоквиуму.

В каждом разделе дана краткая теоретическая характеристика изучаемого метода, который подробно излагается в рекомендуемой литературе. Основная цель пособия – сконцентрировать знания, полученные студентами при изучении лекций и учебной литературы, и подчеркнуть детали, знание которых необходимо при выполнении лабораторных работ.

В пособии приведены подробные методики анализа определяемых веществ.

В первой части, перед изложением основного материала, приведены правила работы в аналитической лаборатории.

1. Потенциометрический метод анализа (потенциометрия)

Потенциометрия – метод определения различных физико-химических величин ($K_{\text{дис}}$, $K_{\text{НЕСТ}}$, K_S и др.) и концентраций (активностей) веществ и, основанный на измерении эдс обратимых электрохимических цепей, когда индикаторный электрод имеет потенциал, близкий к равновесному значению.

Для потенциометрических измерений в анализируемый раствор помещают индикаторный электрод и устойчивый электрод сравнения. Для определения абсолютного значения эдс такого гальванического элемента необходим потенциал-определяющий прибор (например, *pH*-метр).

Индикаторный (рабочий) электрод – это электрод, потенциал которого зависит от концентрации определяемого соединения в растворе, в соответствии с уравнением Нернста. К индикаторным электродам относят электроды первого и второго рода, окислительно-восстановительные, ионселективные. Все они подразделяются на электронообменные (на границе электрод – раствор протекают реакции с участием электронов) и ионообменные (на границе металл – раствор протекают ионообменные реакции). К ионообменным электродам относятся мембранные электроды, например, стеклянный электрод.

Электрод сравнения (стандартный) – электрод, потенциал которого не зависит от концентрации определяемых ионов, по отношению к нему и измеряют потенциал индикаторного электрода. В большинстве своем это электроды второго рода, обладающие определенными свойствами: обратимость, воспроизводимость, стабильность. Чаще других используются насыщенный каломельный с потенциалом +0,248 В и насыщенный хлорсеребряный электрод с потенциалом +0,201 В.

В основе метода лежит *уравнение Нернста*:

$$E = E^0 \pm \frac{RT}{nF} \ln a_M \quad \text{или} \quad E = E_{O/B}^0 \pm \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_O}{a_B},$$

где E – потенциал индикаторного электрода, при данной активности вещества в растворе; E^0 – стандартный потенциал; a_M , a_O , a_B – активности ионов металла, окисленной и восстановленной форм; R – универсальная газовая по-

стоянная; T – абсолютная температура; n – число электронов, участвующих в данной электрохимической реакции; знак "+" ставится в том случае, когда электроактивной частицей является катион, знак "-" – анион.

Если в качестве индикаторного электрода используется *стеклянный* электрод, уравнение Нернста принимает следующий вид: $E = K + 0,059pH$, где K - константа, учитывающая потенциал асимметрии стеклянной мембраны, который возникает в связи с наличием напряжений и дефектов стекла.

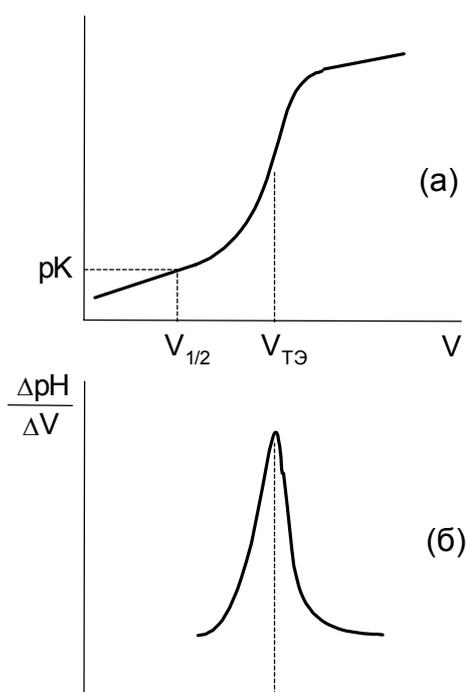


Рис. 1.

Это значение нельзя определить с достаточной точностью, поэтому перед работой электроды калибруют при помощи растворов с известными значениями pH .

Потенциометрический анализ широко применяют для непосредственного определения активностей ионов, находящихся в растворе – *прямая потенциометрия*, а также для индикации точки эквивалентности при титровании, по изменению потенциала индикаторного электрода в ходе титрования – *потенциометрическое титрование*.

В методе потенциометрического титрования используются все типы титриметрических реакций. В ходе потенциометрического титрования измеряют значения *эдс* ячейки после добавления каждой порции титранта. Для определения ТЭ строят график зависимости величины потенциала электрода (или pH) от объема титранта (рис.1а). Другой способ состоит в расчете изменения потенциала на единицу изменения объема реагента $\frac{\Delta E}{\Delta V}$ (или $\frac{\Delta pH}{\Delta V}$).

Кривая титрования с использованием этого параметра, зависящая от объема титранта, имеет острый максимум в точке эквивалентности (рис.1б), который соответствует объему титранта в ТЭ.

1.1 Подготовка к работе рН – метра. Измерение рН растворов

Для измерения *рН* применяют метод прямой потенциометрии с индикаторным стеклянным электродом и хлорсеребряным электродом сравнения (вспомогательный электрод).

Перед началом работы стеклянный электрод выдерживают в течение суток в дистиллированной воде.

Погружая указанные электроды в анализируемый раствор, измеряют электродвижущую силу, возникшую в гальваническом элементе:

$$эдс = E_{ст.э.} - E_{х-сеп.э.}$$

При постоянной величине потенциала электрода сравнения потенциал стеклянного электрода, равен:

$$E_{ст.э.} = K + 0,059 \text{ рН}$$

Измерение *эдс*, (т.е. потенциала индикаторного электрода относительно электрода сравнения) осуществляется лабораторным *рН*-метром – милливольтметром. *рН*-метр также позволяет переводить измеренную в милливольтмах *эдс* в единицы *рН* в соответствии с вышеприведенным уравнением. При работе с *рН*-шкалой требуется регулировка прибора в соответствии с параметрами применяемого стеклянного электрода: 1) настройка по буферному раствору, позволяющая привести в соответствие измеряемому *эдс* с фиксированной точкой на *рН*-шкале; 2) калибровка, учитывающая кривизну электродной функции (по нескольким буферным растворам с разным значением *рН*).

Реагенты, оборудование:

1. Буферные растворы, квалификации "для *рН*-метра" с *рН* : 1,68; 4,01; 6,86; 9,18.

2. Стекланный электрод ЭСЛ-43-07.
3. Хлорсеребряный электрод ЭВЛ-1М3.
4. рН-метр - милливольтметр рН-121.
5. Стаканчики емкостью 50 мл - 5 шт.

Выполнение работы. Перед началом измерений необходимо подготовить рН-метр рН-121 к работе по следующему плану:

1. Нажимают черную клавишу "0, t" и включают прибор в сеть (220 В). При этом загорается контрольная лампочка. Прогревают рН-метр в течение 20 минут.

2. Ручкой "температура раствора" устанавливают по верхней шкале прибора температура раствора, рН которого измеряют.

3. В анализируемый раствор погружают электроды: индикаторный – стекланный и электрод сравнения - хлорсеребряный. Индикаторный электрод предварительно вставляют в гнездо "Изм-1" или "Изм-2", а электрод сравнения - в гнездо "ВСП" на задней панели прибора.

4. Нажимают кнопку выбора диапазона измеряемых значений рН. При нажатии кнопки "-1÷14" отсчет показаний производится по нижней шкале прибора.

5. При более точном определении рН нажимают кнопку выбранного узкого диапазона (-1÷4; 4÷9; 9÷14), и отсчет показаний производится по верхней шкале прибора, руководствуясь оцифровкой, соответствующей выбранному диапазону измерений.

6. Нажимают клавишу диапазона измерений, а затем клавишу "рН". Ручкой "калибровка" устанавливают стрелку прибора на отметку, соответствующую значению рН буферного раствора при данной температуре.

Настройка прибора по буферным растворам.

1. Помещают электроды в буферный раствор с рН=1,68 (диапазон измерений -1÷4). При необходимости ручкой "калибровка" устанавливают стрелку на нужное значение по шкале прибора.

2. Помещают электроды в буферный раствор с $pH = 9,18$ и измеряют величину pH . При необходимости ручкой "Крутизна" устанавливают нужное значение, используя соответствующий узкий диапазон измерений ($9 \div 14$).

3. Проверяют показания прибора в кислой области, опять используя буфер с $pH = 1,68$ и ручкой "Калибровка" вновь добиваются показания $1,68$ по соответствующей шкале прибора.

4. После настройки прибора по буферам с $pH = 1,68 - 9,18$ можно приступить к измерению pH анализируемых растворов как кислотных, так и щелочных. При анализе растворов, характеризующихся кислотностью в более узких интервалах pH , для настройки прибора можно использовать буферные растворы с $pH = 3,56; 4,01; 6,86$.

5. Перед каждым измерением тщательно промывают электроды дистиллированной водой и осторожно промокают капли воды фильтровальной бумагой.

Работа со стеклянным электродом требует высокой аккуратности, т.к. при ударе электрода о стенки и дно стаканчика при погружении электрода в анализируемый раствор возникают микротрещины и электрод выходит из строя.

6. После каждого измерения, при замене анализируемых растворов и после окончания работы обязательно нажимается кнопка выключения измерений "0, t".

После настройки прибора приступают к измерению pH электролитов, предложенных для анализа проб, и записывают показания шкалы прибора соответствующего узкого диапазона pH .

По окончании работы электроды должны оставаться погруженными в дистиллированную воду или $0,1$ М раствор соляной кислоты.

1.2. Кислотно-основное титрование с потенциометрической индикацией точки эквивалентности. Определение уксусной кислоты

Потенциометрическое определение уксусной кислоты основано на реакции:

$$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^- = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$$

Изменение pH раствора фиксируется pH -метром. По резкому скачку значения pH в процессе титрования фиксируют точку эквивалентности.

При титровании слабой кислоты сильным основанием титруемый раствор в любой момент титрования до наступления $TЭ$ является буферным, что обуславливает медленное изменение потенциала. Для буферных растворов:

$$pH = pK - \lg \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]},$$

если $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$, $pH = pK$.

Объем щелочи, пошедший на титрование кислоты до $TЭ$, расходуется на образование ацетатного буфера. Если взять половину этого объема и спроектировать эту точку на ось ординат (pH), то получим значение pK (рис.1а).

Реактивы, оборудование:

1. Натрий гидроксид, $NaOH$, 0,1000 М раствор
2. Стекланный электрод ЭСЛ-43-07.
3. Хлорсеребряный электрод ЭВЛ-1М3.
4. pH -метр - милливольтметр $pH-121$.
5. Магнитная мешалка.
6. стакан для титрования.

Выполнение работы. Анализируемый раствор кислоты переносят в стакан для титрования, погружают туда стекланный и хлорсеребряный электроды, соединенные с pH -метром, и доливают в стакан воду так, чтобы шарик стекланный электрода полностью погружался в раствор. Включают магнитную мешалку и проводят титрование анализируемого раствора стандартным раствором $NaOH$, прибавляя титрант из бюретки и измеряя pH раствора с помощью pH -метра, после прибавления каждой порции титранта.

Сначала проводят ориентировочное титрование, прибавляя титрант порциями по 0,5 мл.

Результаты титрования заносят в таблицу:

V (NaOH), мл	ΔV , мл	pH	ΔpH	$\frac{\Delta pH}{\Delta V}$

Титрование продолжают до появления скачка pH (максимальной величины). После этого прибавляют еще 2-3 порции титранта по 0,5 мл, убеждаются, что найденная величина pH действительно максимальна, и заканчивают титрование. Проводят повторное титрование такой же порции анализируемого раствора, прибавляя раствор вблизи точки эквивалентности по 0,1 мл. Результаты заносят в таблицу.

По данным титрования строят кривую титрования - график зависимости pH раствора от объема титранта и дифференциальную кривую титрования - график зависимости $\Delta pH / \Delta V$ от V титранта. Максимум на дифференциальной кривой титрования соответствует точке эквивалентности. Опустив перпендикуляр из максимума на ось абсцисс, определяют объем титранта (мл), израсходованный на титрование уксусной кислоты. Расчет количества кислоты проводят по известной формуле.

1.3. Определение иодидов и хлоридов при совместном присутствии методом потенциометрического титрования

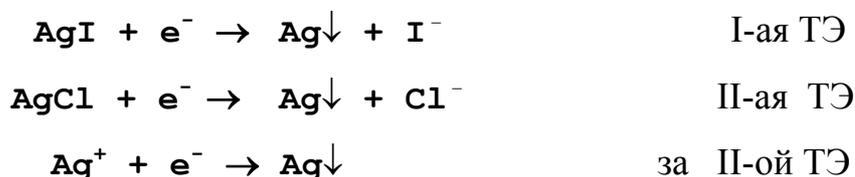
Потенциометрическое титрование раствора смеси галогенидов позволяет провести их дифференцированное определение по двум скачкам потенциала.

Определение Cl^- и I^- при совместном присутствии основано на значительном различии растворимостей $AgCl$ и AgI (ПР ($AgCl$) = $1,78 \cdot 10^{-10}$; ПР (AgI) = $8,3 \cdot 10^{-17}$). При титровании смеси хлорида и иодида нитратом се-

ребра вначале осаждается AgI , и лишь после того, как практически все ионы I^- будут связаны, начинается осаждение $AgCl$.



Электрохимические равновесия на Ag - электроде



Индикаторный электрод, реагирующий на изменение концентрации ионов Ag^+ в растворе (серебряный электрод), показывает два скачка потенциала: первый - соответствующий полному осаждению I^- , а второй – осаждению Cl^- . Титрование проводят стандартным раствором нитрата серебра, измеряя эдс цепи, состоящей из серебряного индикаторного электрода и насыщенного каломельного электрода сравнения. Так как при титровании галогенидов возникает гетерогенная система, то равновесный потенциал индикаторного электрода в области конечной точки титрования устанавливается во времени (влияние скорости образования осадка, рост кристаллов, адсорбция и десорбция и пр.). Поэтому при точном титровании вблизи ТЭ новую порцию титранта добавляют лишь после того, как в цепи установится постоянный потенциал.

Для предотвращения образования коллоидных растворов галогенидов серебра, уменьшения адсорбции галогенид-ионов образующимся осадком в титруемый раствор добавляют сильный электролит (обычно нитрат бария).

При титровании только хлоридов или смеси хлоридов с другими галогенидами следует пользоваться мостиком, заполненным раствором KNO_3 , во избежание диффундирования ионов Cl^- из соединительного мостика в титруемый раствор.

Реагенты и оборудование:

1. pH-метр рН-121.
2. Индикаторный электрод - серебряный стержень.

3. Электрод сравнения - насыщенный каломельный электрод, снабженный соединительным мостиком, заполненный насыщенным раствором нитрата калия.
4. Серебро азотнокислое, $AgNO_3$, 0,0500 М стандартный раствор.
5. Барий азотнокислый, $Ba(NO_3)_2$, 10%-ный раствор.
6. Натрий тиосульфат, $Na_2S_2O_3$, насыщенный раствор.

Выполнение работы. 1. Измерение эдс гальванического элемента проводят, используя рН-метр рН-121, который может работать как милливольтметр. Порядок подготовки прибора заключается в следующем:

- Прибор включается в сеть (напряжение 220 В). При этом должна быть нажата черная кнопка на панели прибора;
- Ручкой "температура раствора" устанавливается температура измеряемой пробы, пользуясь верхней нумерацией шкалы прибора ;
- Индикаторный электрод вставляется в гнездо "изм-1" на задней панели прибора (при этом кнопка "изм-1/изм-2" на передней панели прибора должна быть отжата). Если индикаторный электрод вставляется в гнездо "изм-2", кнопка должна быть нажата;
- Электрод сравнения вставляется в гнездо "Всп." на задней панели прибора;
- Перед измерением эдс нажимается кнопка диапазона измерений $-1 \div 14$ и кнопка рода измерений "+мВ" или "-мВ". При этом отсчет величины эдс производят по нижней шкале прибора (цена одного большого деления 100 мВ);
- Для более точного измерения потенциала пользуются кнопками более узких диапазонов измерений. При замене анализируемых растворов и других дополнительных операциях, а также после окончания работы должна быть нажата черная кнопка "0, t".

2. Перед началом каждого титрования поверхность индикаторного электрода очищают от пленки галогенидов серебра. Для этой цели электрод опускают в насыщенный раствор $Na_2S_2O_3$ и тщательно промывают дистил-

лированной водой, после чего электрод подсушивают фильтровальной бумагой и снова промывают дистиллированной водой.

3. К аликвотной части анализируемого раствора в стакане для титрования прибавляют равный объем 10 %-ного раствора $Ba(NO_3)_2$.

4. В стакан опускают электроды, включают мешалку и приступают к титрованию, добавляя из бюретки по 0,5 мл $AgNO_3$. Ввиду того, что $E_{НАС.К.Э.} > E^0_{AgI/Ag,I^-}$, при титровании ионов I^- следует нажать кнопку рода измерений – "мВ".

Когда иодид-ионы практически оттитрованы, и начинается реакция между ионами Ag^+ и Cl^- , потенциал индикаторного электрода становится положительнее $E_{НАС.К.Э.}$, что вызывает необходимость переключения кнопки на "+мВ".

5. Результаты титрования заносят в таблицу:

V ($AgNO_3$), мл	ΔV	T	ΔE , мВ	$\Delta E / \Delta V$
--------------------	------------	---	-----------------	-----------------------

Полученные данные используют для построения кривой титрования в координатах $\Delta E / \Delta V - V$.

Объем титранта (V_1), отвечающий первому скачку потенциала, позволяет рассчитать содержание I^- -ионов в растворе. Общий расход титранта (V_2), установленный по второму скачку, соответствует суммарному содержанию I^- и Cl^- . Следовательно, разность $V_2 - V_1$ отвечает содержанию Cl^- -ионов в растворе. Содержание иодид- и хлорид-ионов рассчитывают по известной формуле.

1.4 Вопросы для самостоятельной подготовки

1. Какой принцип лежит в основе потенциометрического метода анализа?
2. Какие виды потенциометрии используются в анализе и на чем они основаны?
3. Назовите применяемые в потенциометрическом титровании реакции и определяемые вещества. Преимущества и ограничения метода.

4. Каким требованиям должны удовлетворять индикаторные электроды и электроды сравнения? Охарактеризовать электроды I и II рода.
5. Напишите уравнения равновесий, определяющих поведение стеклянного и хлорсеребряного электродов при потенциометрическом определении pH ?
6. Почему обычный милливольтметр нельзя использовать для измерения эдс при потенциометрических определениях?
7. Почему pH -метры необходимо калибровать? Как осуществляется настройка pH -метра?
8. Как определяется точка эквивалентности при потенциометрическом титровании?
9. Что такое коэффициент селективности?
10. Укажите условия для совместного определения двух и более ионов в методе потенциометрического титрования.
11. Объясните возможность титрования галогенидов при совместном присутствии.
12. Какой вид будет иметь кривая титрования смеси иодида и хлорида калия нитратом серебра с серебряным индикаторным электродом?
13. От каких факторов зависит величина скачка потенциала на потенциометрической кривой?
14. С какой целью при потенциометрическом определении Cl^- и I^- в раствор вводится $Ba(NO_3)_2$ и $Ba(CH_3COO)_2$?

2. Кулонометрическое титрование

Кулонометрия – это совокупность ряда электрохимических методов, основанных на измерении количества электричества, затраченного на проведение электрохимических реакций. Расчет количества электричества определяемого вещества основан на законе Фарадея:

$$m_x = \frac{Q \cdot M(X)}{F \cdot n}$$

где m_X – масса определяемого вещества; $M(X)$ – молярная масса вещества; Q – количество электричества, Кл; n – число электронов, участвующих в электрохимической реакции; F – число Фарадея (96500 Кл)

Количество электричества Q определяют экспериментально; оно равно:

$$Q = I \cdot t$$

где I – сила тока, А; t – время электролиза, с

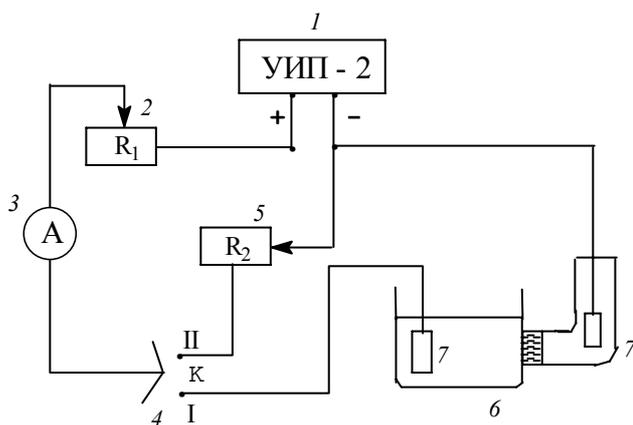
Кулонометрический анализ можно проводить как при постоянном потенциале рабочего электрода (*метод ППК*), так и при заданной постоянной силе тока (*метод ПГК*). Разновидностью метода ПГК является метод анализа, который называют методом кулонометрического титрования, в котором проводят электролиз вспомогательного (фонового) электролита. В результате электролиза на рабочем электроде образуется вещество, способное вступать в химическую реакцию с определяемым веществом. Если вести этот процесс до достижения точки эквивалентности, то можно рассчитать количество определяемого вещества в исследуемом растворе.

Схема установки для кулонометрического титрования представлена на рисунке 2.

Для проведения кулонометрического титрования необходимо соблюдение ряда условий:

1. Электрохимическое превращение вещества должно проходить со 100 %ным выходом по току (отсутствие побочных реакций).
2. Можно подобрать соответствующий вспомогательный раствор для генерации нужного титранта.
3. Доступна возможность фиксировать достижение точки эквивалентности химической реакции.
4. Возможно определить количество электричества, затраченное на получение титранта.

При аккуратной работе на одном фоновом электролите можно провести несколько параллельных определений, что дает значительную экономию реактивов.



1- источник постоянного тока ($I = 0-250 \text{ мкА}$); 2- реостат; 3- миллиамперметр; 4- двойной ключ: (I)- включена ячейка; (II)- включено балластное сопротивление; 5- балластное сопротивление; 6- ячейка для исследуемого раствора; 7- платиновые электроды.

Рис.2. Схема установки для кулонометрического титрования

2.1 Определение аскорбиновой кислоты (витамина С) в лекарственных препаратах

Реагенты:

1. Калий иодид, KI , 20 %-ный раствор
2. Крахмал, 1 %-ный водный раствор
3. Исследуемый препарат (в таблетках)

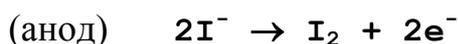
Оборудование:

1. Секундомер
2. Установка для кулонометрического титрования

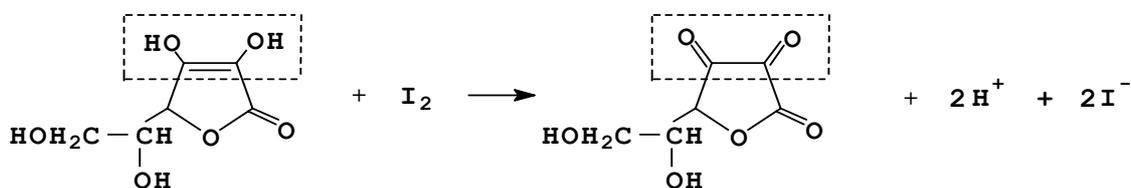
Выполнение работы. В ячейку (6) вносят 20 мл раствора иодида калия, 1 мл раствора крахмала. Рабочий электрод – анод. Вспомогательный электрод опускают в катодную камеру и доливают раствор иодида калия с таким расчетом, чтобы уровни растворов в катодном и анодном пространстве были равны. Ставят ключ (4) в положение (I) и, не включая секундомера, с помощью реостата (2) выставляют требуемую величину силы тока (25 мкА), проводят предэлектролиз до появления не исчезающей синей окраски раствора в анодной камере. Таблетку препарата, содержащего витамин С, помещают в ступку и тщательно растирают, а затем количественно переносят в мерную колбу на 100 мл и разбавляют до метки. Пипеткой объемом 20 мл переносят порцию раствора в ячейку и, включив одновременно секундомер и

ключ (4) в положение (I), проводят электролиз при силе тока 125 мкА до появления устойчивой синей окраски. Фиксируют время электролиза t и определяют количество электричества Q , затраченное на титрование. Проводят последовательно 3 – 4 определения.

На электродах протекают следующие процессы:



Между электрогенерированным иодом и аскорбиновой кислотой протекает химическая реакция:



Цепочка эквивалентности имеет вид $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 \equiv \text{I}_2 \equiv 2\text{e}^-$.

Фактор эквивалентности аскорбиновой кислоты равен $1/2$, а молярная масса эквивалента – 88. Расчет содержания аскорбиновой кислоты в таблетке проводят по формуле

$$m_x = \frac{I \cdot t \cdot 88 \cdot 100}{96500 \cdot V_{II}}$$

V_{II} - объем пипетки; сила тока выражена в мкА, результат – в мг

Полученный результат сравнивают с табулированным значением на упаковке. Оценивают влияние случайных погрешностей по формулам:

$$\bar{m} = \frac{\sum m}{n}, \quad S = \sqrt{\frac{\sum (\bar{m} - m_i)^2}{n-1}}, \quad \delta = \frac{t \cdot S}{\sqrt{n}}, \quad \mu = \bar{m} \pm \delta$$

t – коэффициент Стьюдента ($t_{p=95, n=4} = 3,18$).

2.2 Вопросы для самостоятельной подготовки

1. С какой целью в ячейке разделяют катодное и анодное пространство?
2. Что такое ППК и ПГК методы?
3. Дать сравнительную оценку медного и серебряного кулометров.

4. Для каких типов реакций может быть использовано кулонометрическое титрование? Приведите примеры.

3. Амперометрическое титрование железа (II) дихроматом калия

Метод амперометрического титрования основан на измерении диффузионного тока, изменяющегося при титровании вследствие изменения концентрации определяемого вещества и титранта. Зависимость величины тока от объема титранта имеет перегиб, соответствующий точке эквивалентности.

Индикаторным электродом в методе амперометрического титрования с одним поляризованным электродом является платиновый (в виде платиновой проволоки, впаяной в стеклянную трубку), а электродом сравнения – насыщенный каломельный (или хлорсеребряный) электрод. Перед началом титрования снимают вольтамперные кривые фона, определяемого вещества и титранта. Выбирают потенциал достижения предельного тока для одного или двух веществ (E_T) и титруют при этом потенциале, следят за изменением тока. В этом случае сила диффузионного тока пропорциональна концентрации веществ, восстанавливающихся или окисляющихся при наложенном потенциале.

Для амперометрического определения железа (II) используют реакцию окисления его в кислой среде дихроматом калия. На платиновом электроде железо (II) окисляется до железа (III).

Реагенты, оборудование:

1. Калий дихромат, $K_2Cr_2O_7$, 0,0500 М раствор
2. Серная кислота, H_2SO_4 , 1 М раствор
3. Азотная кислота, HNO_3 , раствор 1:1
4. Установка для амперометрического титрования (рабочий электрод – платиновый, электрод сравнения – насыщенный каломельный электрод)

Выполнение работы. Готовят два раствора: а) 0,2 мл $K_2Cr_2O_7$ и 50 мл H_2SO_4 ; б) 2 мл раствора, содержащего Fe (II) и 50 мл H_2SO_4 . Снимают вольт-

амперные кривые этих растворов, для чего в стакан с раствором опускают электроды, включают установку для титрования и, изменяя потенциал от +0,4 до +1,4 В, фиксируют изменение тока. Перед каждым определением платиновый электрод промывают HNO_3 и дистиллированной водой.

Строят графики зависимости величины тока ($мкА$) от величины приложенного напряжения ($В$) и определяют потенциал, соответствующий предельному току.

Выставляют на приборе определенный потенциал. К 5 мл исследуемого раствора, содержащего $Fe(II)$, добавляют 50 мл 1 М раствора H_2SO_4 , опускают в раствор электроды, включают установку и начинают приливать из бюретки раствор $K_2Cr_2O_7$ до момента, когда ток практически не меняется. Строят график зависимости $I = f(V)$. Проводят касательные через точки, лежащие у перегиба кривой и по точке пересечения находят объем дихромата калия, соответствующий точке эквивалентности. Массу железа рассчитывают по известной формуле.

3.1. Вопросы для самостоятельной подготовки

1. На чем основан метод амперометрического титрования? Изобразите возможные формы кривых амперометрического титрования.
2. В чем преимущества и недостатки амперометрического титрования по сравнению с классическим титрованием?
3. Какие электроды применяются в методе амперометрического титрования?

ВОПРОСЫ К КОЛЛОКВИУМУ "Электротитриметрические методы анализа"

1. Общие принципы потенциометрического анализа.
2. Электроды, применяемые в потенциометрическом анализе.
3. Стекланный электрод, теоретические основы, условия работы.
4. Ионселективные электроды, основы теории и практики

5. Потенциометрическое определение величины рН. Электроды.
6. Способы обнаружения КТТ потенциометрическим титрованием.
7. Потенциометрическое кислотно-основное титрование.
8. Потенциометрическое титрование галогенидов. Индикаторный электрод.
9. Потенциометрическое окислительно-восстановительное титрование.
Электроды метода. Примеры определений.
10. Общая характеристика амперометрического титрования. Электроды метода. Виды амперометрических кривых. Примеры определений.
11. Кулонометрическое титрование. Схема установки. Основные законы.
Примеры определений.

ПРИМЕЧАНИЕ: в коллоквиум входит защита **всех** лабораторных работ по данному разделу и решение расчетных задач.