

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Кузбасский государственный технический университет
имени Т. Ф. Горбачёва»

Кафедра углехимии, пластмасс
и инженерной защиты окружающей среды

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Методические указания к лабораторным работам
по дисциплине «**Физико-химические методы исследования**»
для обучающихся направлений подготовки 18.03.01 Химическая техноло-
гия и 20.03.01 Техносферная безопасность всех форм обучения

Составитель Л. Г. Сивакова
Утверждены на заседании кафедры
Протокол № 6 от 20.03.2018
Рекомендованы к печати
учебно-методической комиссией
направления 18.03.01
Протокол № 5 от 26.03.2018
Электронная копия находится
в библиотеке КузГТУ

Кемерово 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|----|
| 1. Лабораторная работа №1. Кулонометрическое титрование кислоты электро- генерированными ионами гидроксила | 2 |
| 2. Лабораторная работа №2. Определение железа в растворе методом потенциомет- рического титрования | 12 |
| 3. Лабораторная работа №3. рН-метрия. Кислотно-основное титрование | 21 |
| 4. Лабораторная работа №4. Вольтамперометрическое титрование меди | 31 |
| 5. Приложение. Статистическая обработка результатов | 47 |
| 6. Рекомендуемая литература | 48 |

Лабораторная работа № 1

КУЛОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ КИСЛОТЫ ЭЛЕКТРОГЕНЕРИРОВАННЫМИ ИОНАМИ ГИДРОКСИЛА

Цель: Определить содержание кислоты в анализируемом растворе методом кулонометрического титрования электрогенерированными ионами гидроксила.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Кулонометрический анализ объединяет методы, основанные на явлении *электролиза*, в которых измеряют количество электричества Q , затраченное на полное электрохимическое превращение определяемого вещества на электроде. Кулонометрия отличается от других электрохимических методов анализа, в которых на электроде тоже происходит электрохимическая реакция, но аналитическими сигналами являются потенциал или сила тока E , I , которые пропорциональны общей концентрации вещества в анализируемом растворе, а степень превращения вещества на электроде незначительна.

Обязательным условием для кулонометрии является 100%-ный выход по току, т. е. весь ток на электроде расходуется на количественное превращение вещества, и нет потерь его в цепи, на побочные процессы и преодоление сопротивления раствора.

Через границу раздела раствор/электрод в случае электрохимической реакции протекает ток, направление которого зависит от природы происходящих процессов. Состояние границы лучше всего изобразить в виде поляризационных кривых, приведённых на рис. 1.

При E_1 преимущественно будет протекать анодное окисление ($|I_a| > |I_k|$), электрод поляризован анодно.

При E_2 система находится в электрохимическом равновесии. В условиях равновесия ток через электрод не протекает. На электроде происходит непрерывное движение зарядов через границу раздела раствор/электрод в обоих направлениях с разными по знаку катодным и анодным токами, так что результирующий ток,

протекающий через электрод и внешнюю цепь, равен нулю. Абсолютная величина этих токов, взятая с положительным знаком, называется *током обмена* $I_0 = |I_a| = |I_k|$.

При E_3 преимущественно протекает катодное восстановление ($|I_k| > |I_a|$), электрод поляризован катодно.

Если электролиз провести в условиях, когда исключено смешение катодных и анодных продуктов, которые могут образоваться при поляризации электрода (см. на рис.1 положение E_1 и E_3), то все количество электричества, прошедшее через раствор, расходуется только на окисление (анодная поляризация E_1) или восстановление (катодная поляризация E_3) одного вещества.

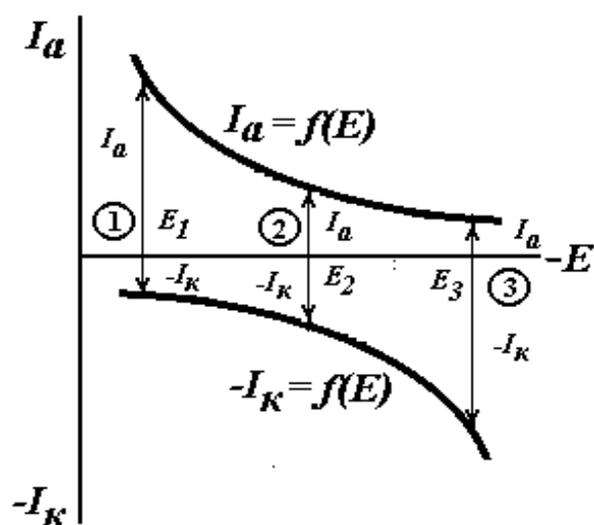


Рис. 1. Поляризационные кривые

Соотношение между количеством электричества Q и массой превратившегося в ходе электролиза вещества m определяется *законом Фарадея*

$$m = \frac{QM}{nF} = \frac{ItM}{nF}, \quad (1)$$

где Q – количество электричества, Кл (кулон); I – сила тока в цепи, А; t – время электролиза, с; n – число электронов, участвующих в превращении одного моля вещества; F – постоянная Фарадея, 96 485 Кл/моль (А·с/моль); M – молярная или атомная масса определяемого вещества или иона.

Основной задачей методов кулонометрии является определение количества электричества Q и времени окончания процесса.

Электролиз можно провести либо при контролируемом потенциале, либо при контролируемом токе. При $E = \text{const}$ кулонометрия называется *потенциостатической*. Потенциал задается, контролируется и поддерживается постоянным в ходе электролиза потенциостатом. Значение потенциала электролиза выбирают, исходя из величины стандартной электродвижущей силы E^0 окислительно-восстановительной системы. Он должен быть более отрицательным при восстановлении и более положительным при окислении определяемого вещества для полного завершения процесса и обеспечения количественного превращения вещества, т. е. требуется некоторое увеличение напряжения, называемое *перенапряжением* η , и тогда

$$E_s = E^0 + \eta + IR, \quad (2)$$

где IR – потеря тока на преодоление сопротивления ячейки.

Ток, протекающий через ячейку при $E = \text{const}$, будет уменьшаться по экспоненте (рис. 2). В любой момент времени t он определяется уравнением:

$$I_t = I_0 \cdot e^{-kt}, \quad (3)$$

где I_t – ток в момент времени t ; I_0 – ток в момент начала электролиза; k – константа, зависящая от условий электролиза.

Общее количество электричества, израсходованное на электрохимическое превращение вещества, в этих условиях равно

$$Q = \int_0^{\infty} I_{\tau} d\tau. \quad (4)$$

Подставляем уравнение (3) в (4) и интегрируем:

$$Q = \int_0^{\infty} I_0 e^{-kt} dt = I_0 \int_0^{\infty} -\frac{e^{-kt}}{k} = \frac{I_0}{k}. \quad (5)$$

Величина k находится графически. При логарифмировании (3) получаем

$$\ln I_t = \ln I_0 - kt$$

или

$$\lg I_t = \lg I_0 - \frac{kt}{2,303}. \quad (6)$$

Зависимость $\lg I_t - t$ имеет вид прямой линии (рис. 2), для которой $\operatorname{tg} \alpha = \frac{k}{2,303}$. В этом случае количество электричества можно рассчитать по формуле

$$Q = \frac{I_0}{2,303 k}. \quad (7)$$

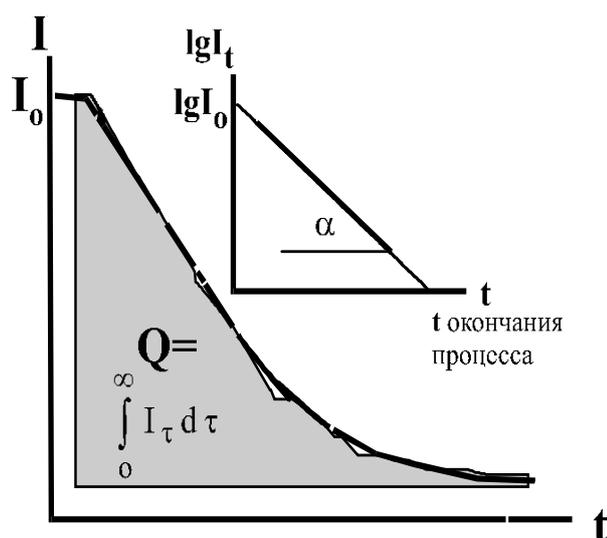


Рис. 2. Кривая зависимости силы тока от времени электролиза в потенциостатической кулонометрии

Количество электричества можно определить с помощью электронного интегратора, включенного в электрическую цепь. Кроме того, для этой же цели используют химические *кулонометры*, представляющие собой электрохимические ячейки, в которых протекают электрохимические реакции со 100%-ным выходом по току.

Потенциостатическую кулонометрию используют для селек-

тивного определения элементов в сложных смесях. При конкретном напряжении можно выделить на электроде только один тип ионов. Изменив его значение на специфичное для другого типа ионов, можно определить другой ион в той же самой пробе. Таким методом можно определять от 5–200 мг и микрограммовые количества. Погрешность определения составляет 0,01–3,0% и зависит от аппаратного оформления анализа.

Метод кулонометрии при постоянной силе тока ($I = \text{const}$) называют *амперостатической* кулонометрией. В этом случае количество электричества равно произведению силы тока на время протекания электролиза:

$$Q = I t. \quad (8)$$

Значение потенциала поляризованного электрода, на котором протекает электродная реакция с определяемым веществом, будет медленно меняться из-за изменения концентрации вещества в анализируемом растворе. Со временем потенциал электрода сместится к значению, обусловленному следующей возможной реакцией. Поэтому величину тока электролиза выбирают меньше предельного диффузионного тока $I_{\text{пр}}$ для обеспечения протекания на электроде только одной реакции с участием определяемого вещества со 100%-ным выходом по току.

Для определения момента окончания процесса на электроде можно использовать явление скачка потенциала на электроде после окончания электролиза определяемого вещества. В ячейку, где проводится электролиз, погружают систему электродов (индикаторный и сравнения), с помощью которых и фиксируют скачок потенциала. Можно использовать индикаторы. Например, если после полного превращения вещества начнётся реакция окисления воды $\text{H}_2\text{O} - 4e \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{O}_2$ и появятся свободные ионы водорода, то конец процесса можно зафиксировать по изменению окраски индикатора или скачку pH.

Кулонометрию при $I = \text{const}$ можно использовать для генерации веществ-титрантов. Такой вариант кулонометрии называется *кулонометрическим титрованием электрогенерированными ионами титранта*. Электрохимически образованный титрант сразу же вступает в химическую реакцию в растворе с определяемым веществом. Титрант может генерироваться непосредствен-

но в электрохимической ячейке с анализируемым веществом или в специальном устройстве вне ячейки.

Количество анализируемого вещества можно вычислить из произведения силы тока генерации I и времени генерации титранта t . Используя уравнения (8) и (1), вычисляют результаты кулонометрического титрования. Преимущества последнего в том, что не нужно тратить время на приготовление раствора титранта и устанавливать его точную концентрацию, а также возможность титровать реагентами, неустойчивыми при хранении.

Например, при иодометрическом определении восстановителей ($S_2O_3^{2-}$, SO_2) в раствор добавляют избыток иодистого калия и проводят электролиз при $I = \text{const}$. На платиновом аноде выделяется I_2 , который взаимодействует с определяемым восстановителем. Точку эквивалентности (т. е. появление избытка I_2) можно зафиксировать, например, с помощью индикатора – крахмала как в объемной иодометрии. Зная время от начала генерации I_2 и силу тока, при которой проводили процесс превращения на электроде KI в I_2 , рассчитывают содержание восстановителя по формуле (1).

В кулонометрическом титровании электрогенерируемыми реагентами используют следующие приемы определения момента эквивалентности:

- а) химические индикаторы;
- б) другие ЭХМА (например, потенциметрия или амперометрия с двумя индикаторными электродами;
- в) спектрофотометрию.

Этим методом можно определять органические и неорганические вещества. В кулонометрии используются все типы реакций в растворе, которые являются основами методов объёмного анализа (реакции нейтрализации, окисления-восстановления, осаждения, комплексообразования).

Достоинством является возможность определения веществ, различающихся по скорости взаимодействия с титрантом. Регулируя ток генерации можно менять время анализа, а также его чувствительность. Возможность с большой точностью определять количество электричества современными приборами делает этот метод одним из точнейших для анализа микроколичеств веществ в растворе: можно определить 0,01 мкг вещества с по-

грешностью не более 0,3%. Метод легко автоматизируется.

В качестве рабочих электродов используются чаще всего платиновые электроды или анодно-растворимые плёнки и металлы (например, серебро для генерации ионов серебра). Вспомогательные электроды чаще всего платиновые или графитовые. Для электрохимической индикации момента окончания электролиза используют соответственно электроды, специфичные для каждого метода и реакций на этих индикаторных электродах. Таким образом, в ячейке может быть четыре электрода: рабочий, на котором идёт электрохимическое превращение определяемого вещества; вспомогательный для замыкания цепи электролиза; индикаторный, регистрирующий момент его окончания и электрод сравнения, которым иногда может быть и вспомогательный электрод основной цепи.

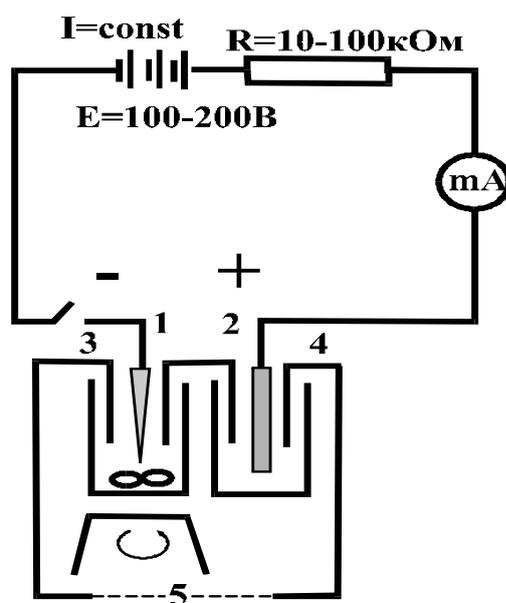


Рис. 3. Принципиальная схема установки для кулонометрии при $I = \text{const}$

Принципиальная схема установки для кулонометрии при $I = \text{const}$ гораздо проще, чем для кулонометрии при $E = \text{const}$. Она может быть собрана из простейших электрических приборов (см. рис. 3).

Для поддержания постоянного тока используют источник постоянного тока (выпрямитель, батарею) с напряжением

100–300 В и высокоомное постоянное сопротивление. В современных приборах для этой цели используют гальваностаты, автоматически поддерживающие ток постоянным с точностью до $\pm 0,1\%$. Ячейка содержит рабочий 1 и вспомогательный 2 электроды или два одинаковых, которые могут выполнять и ту, и другую роль. Электроды 4 и 5 принадлежат индикаторной цепи 5. Катодное и анодное пространство для предотвращения смешивания продуктов, образующихся на электроде, разделяется пористой перегородкой или электролитическим ключом.

1. РЕАКТИВЫ И ОБОРУДОВАНИЕ

1. Установка для кулонометрии при $I = \text{const}$ (см. рис. 3), состоящая из источника постоянного тока (выпрямитель ВУП) с напряжением на выходе 100–200 В, постоянного высокоомного сопротивления порядка 10 100 кОм, миллиамперметра с чувствительностью 1 мА и шкалой 150 мА, ячейки в виде двух камер – стаканов (анодной и катодной), соединенных электролитическим мостиком, и двух платиновых одинаковых электродов с большой поверхностью, типа ЭТПЛ-01М; магнитной мешалки.

2. Секундомер – 1 шт.

3. Колба мерная, вместимостью 100 см³ – 1 шт.

4. Пипетка калиброванная на 1 см³ – 1 шт. Пипетка капельная или капельница для индикатора.

5. Фон – раствор Na₂SO₄, 10%-ный водный.

6. Индикаторы: фенолфталеин – 1%-ный водный раствор.

7. Раствор кислоты (HNO₃, HCl, или др.) 0,1М.

2. ПОРЯДОК РАБОТ

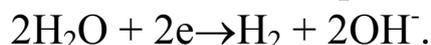
1. Получить контрольный раствор кислоты в мерную колбу на 100 см³, довести до метки дистиллированной водой и перемешать.

2. В анодную и катодную камеры налить 100–150 см³ раствора фона Na₂SO₄, так, чтобы электроды были погружены в него, и соединить камеры электролитическим мостиком. При выключенном ВУП присоединить электроды к цепи (рис. 3).

3. Стержень магнитной мешалки опустить в катодную камеру, где будет происходить генерация ионов гидроксила и титрование кислоты. В катодную камеру добавить 4–5 капель фенолфта-

леина. Включить магнитную мешалку и установить скорость перемешивания так, чтобы около электрода не было воронки.

4. Включить в сеть ВУП. Установить стрелку миллиамперметра на делении 100 при положении шунта 7,5 мА. Генерировать ионы гидроксидов до появления розовой окраски во всём объёме катодной камеры и выключить генерацию.



5. При работающей мешалке внести пипеткой точно 1 см³ разбавленного контрольного раствора в катодную камеру. Произойдёт исчезновение розовой окраски. Включить генерацию и одновременно включить секундомер. Титрование генерируемыми ионами гидроксидов вести до появления розовой окраски. Выключить генерацию и одновременно остановить секундомер. Записать показания секундомера в табл. 1.

6. Провести титрование ещё 4 проб контрольного раствора по п. 5, внося каждую пробу в ту же камеру без смены фона и без добавления индикатора фенолфталеина. Время генерации титранта занести в табл. 1.

7. По окончании работы цепь разомкнуть, ВУП и мешалку выключить, содержимое камер вылить, электроды промыть дистиллированной водой.

3. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

1. Содержание кислоты в контрольном растворе m_i , рассчитать для каждого титрования по формуле

$$m_i = \frac{I_{\text{ген}} t M V}{n F V_a},$$

где M – молярная масса эквивалента определяемой кислоты, г/моль; n – число перенесенных электронов; $I_{\text{ген}}$ – ток генерации титранта с учётом цены деления миллиамперметра, А; t – время титрования пробы, с; V_a – объём аликвотной части контрольного раствора в ячейке, см³; V – объём контрольной пробы, см³; F – число Фарадея 96 485 Кл/моль.

Полученные значения занести в табл. 1.

Таблица 1

| № | Время генерации титранта t , с | Ток генерации I , А | Содержание кислоты в растворе m_i , г | $ \bar{m} - m ^2$ |
|----|----------------------------------|-----------------------|---|--------------------------|
| 1. | | | | |
| 2. | | | | |
| 3. | | | | |
| 4. | | | | |
| 5. | | | | |
| | | | $\bar{m} =$ | $\sum \bar{m} - m ^2 =$ |

2. Провести статистическую обработку полученных результатов анализа (см. Приложение пп. 1–5) и записать конечный результат анализа в форме: $m = \bar{m} \pm \varepsilon_t$ при $n = 5, p = 0,95$.

3. Проверить результат у преподавателя и рассчитать относительную погрешность анализа по формуле

$$\delta = \frac{|m_{\text{ист}} - \bar{m}|}{m_{\text{ист}}} \cdot 100\%.$$

4. ТРЕБОВАНИЕ К ОТЧЁТУ

Отчёт оформляет каждый студент в тетради для лабораторных работ. Отчёт должен содержать разделы:

- цель работы;
- экспериментальную часть (описание изучаемого объекта и условий исследования и анализа, название прибора, таблицы с экспериментальными данными);
- обработку результатов (расчёты по формулам с указанием размерности величин, статистическая обработка),
- выводы (сжатая формулировка результатов).

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Чем отличается метод кулонометрии при постоянном потенциале и при постоянном токе? Возможности каждого метода.
2. В чем особенность метода кулонометрического титрования электргенерируемыми ионами титранта?
3. Что такое выход по току?
4. Как можно определить количество электричества в кулонометрии при $I = \text{const}$ и $E = \text{const}$?

5. Как определить эквивалент кислоты, используя ее кулонометрическое титрование электрогенерируемыми ионами гидроксила, если известно ее содержание в растворе?

6. В чем принципиальные различия установок для кулонометрии при $E = \text{const}$ и $I = \text{const}$?

7. Какая основная аналитическая зависимость положена в основу методов кулонометрии и какое явление она описывает?

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

По теме потенциометрического титрования студент выполняет одну из предложенных работ.

Лабораторная работа № 2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА В РАСТВОРЕ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ ТИТРОВАНИЕМ

Цель: Освоить технику эксперимента и обработку результатов в методе потенциометрического титрования на примере окислительно-восстановительной реакции взаимодействия ионов перманганата или бихромата калия с ионами железа Fe^{2+} в водных растворах.

1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

В основе электрохимических потенциометрических измерений концентрации ионов лежит зависимость равновесного потенциала электрода от активности (концентрации) ионов в растворе, описываемая уравнением Нернста

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \approx E_{Ox/Red}^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]\gamma_{Ox}}{[Red]\gamma_{Red}} \quad (1)$$

где $E_{Ox/Red}$ – равновесный потенциал электрода, В; $E_{Ox/Red}^o$ – стандартный электродный потенциал, В; R – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль·К); T – абсолютная температура, К; F – постоянная Фарадея, равная 96485 Кл/моль; n – число электронов, участвующих в электродном процессе; a_{Ox} , a_{Red} – активности соответственно окисленной и восстанов-

ленной форм ред-окс системы, моль/ дм³; $[Ox]$, $[Red]$ – равновесные концентрации окисленной и восстановленной форм ред-окс системы, моль/дм³; γ_{Ox} , γ_{Red} – коэффициенты активности окисленной и восстановленной форм ред-окс системы.

Потенциометрические методы определения концентраций ионов основаны на измерении электродвижущих сил (ЭДС) гальванической системы, состоящей из двух электродов и контактирующего с ними электролита (раствора, расплава):

$$E = E_+ - E_-, \quad (2)$$

где E – равновесная электродвижущая сила гальванической системы, В; E_+ – равновесный потенциал катода, В; E_- – равновесный потенциал анода, В.

Для потенциометрических определений концентрации ионов необходимо составить гальваническую систему из подходящего индикаторного (рабочего) электрода и электрода сравнения, контактирующих с анализируемым раствором, а также иметь прибор для измерения равновесной ЭДС.

Потенциометрическое титрование основано на определении точки эквивалентности по результатам измерений ЭДС гальванической системы. При титровании вблизи точки эквивалентности происходит резкое изменение (скачок) равновесного потенциала индикаторного электрода и соответственно равновесной ЭДС при условии, что хотя бы одна из ред-окс систем, титранта или титруемого иона, является обратимой.

В данной лабораторной работе предлагается изучить процесс потенциометрического титрования на примере определения ионов железа (Fe^{2+}) с использованием в качестве титрантов одной из двух ред-окс систем: (MnO_4^-/Mn^{2+} , H^+) или ($Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$, H^+).

В качестве электрода сравнения используется хлорсеребряный электрод, относящийся к электродам второго рода, которые обладают устойчивыми во времени, воспроизводимыми электродными потенциалами, не меняющимися при прохождении небольшой величины тока.

Хлорсеребряный электрод состоит из серебряной проволоки, покрытой слоем труднорастворимого хлорида серебра, помещенной в насыщенный раствор хлористого калия. Схему электрода можно представить в виде $Ag, AgCl | KCl$ (насыщенный

раствор). Стандартный электродный потенциал хлорсеребряного электрода в силу его обратимости по катиону и аниону практически не зависит от электрохимических превращений, происходящих в нем при включении в цепь, и остается равным 0,222 В.

Индикаторными электродами в данной работе являются окислительно-восстановительные (ред-окс) электроды Fe^{3+} , Fe^{2+} ; MnO_4^- , Mn^{2+} , H^+ или $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, Cr^{3+} , H^+ в паре со вспомогательным платиновым электродом Pt, находящиеся в контакте с водным раствором.

Гальваническую систему для потенциометрического титрования ионов Fe^{2+} можно представить следующей схемой:

(-) Ag, AgCl | Cl^- || Fe^{3+} , Fe^{2+} | Pt (+) до точки эквивалентности и

(-) Ag, AgCl | Cl^- || MnO_4^- , Mn^{2+} , H^+ | Pt (+) после точки эквивалентности.

При титровании бихроматом калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

(-) Ag, AgCl | Cl^- || $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, Cr^{3+} , H^+ | Pt (+) после точки эквивалентности.

В соответствии с природой участников процесса потенциометрического титрования в растворе будут протекать химические реакции окисления-восстановления, состоящие из двух полуреакций:

а) $\text{MnO}_4^- + 5e + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ – полуреакция восстановления

$5\text{Fe}^{2+} - 5e \rightarrow 5\text{Fe}^{3+}$ – полуреакция окисления

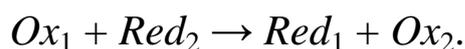
$\text{MnO}_4^- + 5\text{Fe}^{2+} + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 5\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$ – реакция окисления-восстановления

б) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6e + 14\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ – полуреакция восстановления

$6\text{Fe}^{2+} - 6e \rightarrow 6\text{Fe}^{3+}$ – полуреакция окисления

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{Fe}^{2+} + 14\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 6\text{Fe}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ – реакция окисления-восстановления.

В общем виде реакцию окисления-восстановления можно представить как



Так как потенциал электрода сравнения – величина постоянная, то прибор (например, цифровой вольтметр), включенный во внешнюю цепь гальванической системы, будет фиксировать изменение равновесной ЭДС согласно уравнению (2), связанное с изменением равновесного потенциала индикаторного электрода при изменении концентрации потенциалопределяющих ионов. Потенциалопределяющими ионами до точки эквивалентности являются ионы железа Fe^{2+} , после точки эквивалентности – ионы марганца или хрома.

Система $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ – обратима, а системы $MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}$, H^+ и $Cr_2O_7^{2-} \rightarrow Cr^{3+}$, H^+ – квазиобратимы.

По мере уменьшения концентрации ионов Fe^{2+} в анализируемом растворе за счет обмена электронами с ионами MnO_4^- или $Cr_2O_7^{2-}$ равновесный потенциал индикаторного электрода будет увеличиваться. В момент перехода практически всех ионов Fe^{2+} в ионы Fe^{3+} и появления в растворе за счет титрования сверх эквивалентного количества ионов MnO_4^- или $Cr_2O_7^{2-}$ потенциал индикаторного электрода меняется скачкообразно. Например, для реакции (б) скачок потенциала и соответственно стандартной ЭДС будет равен:

$$\begin{aligned} E^o &= E^o_{Ox1} - E^o_{Red2} = E^o_{Cr_2O_7^{2-}, Cr^{3+}} - E^o_{Fe^{3+}, Fe^{2+}} = \\ &= (1,33 - 0,77) \text{ В} = 0,56 \text{ В}, \end{aligned} \quad (3)$$

где E^o – стандартная ЭДС гальванической системы, В; E^o_{Ox1} – стандартный электродный потенциал ред-окс системы ($Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$, H^+), В; E^o_{Red2} – стандартный потенциал ред-окс системы (Fe^{3+}/Fe^{2+}), В.

Практика показывает что, чем больше отличие в потенциалах индикаторных электродов E^o , тем больше скачок ЭДС гальванической системы вблизи точки эквивалентности.

Точку эквивалентности можно найти по кривым потенциометрического титрования.

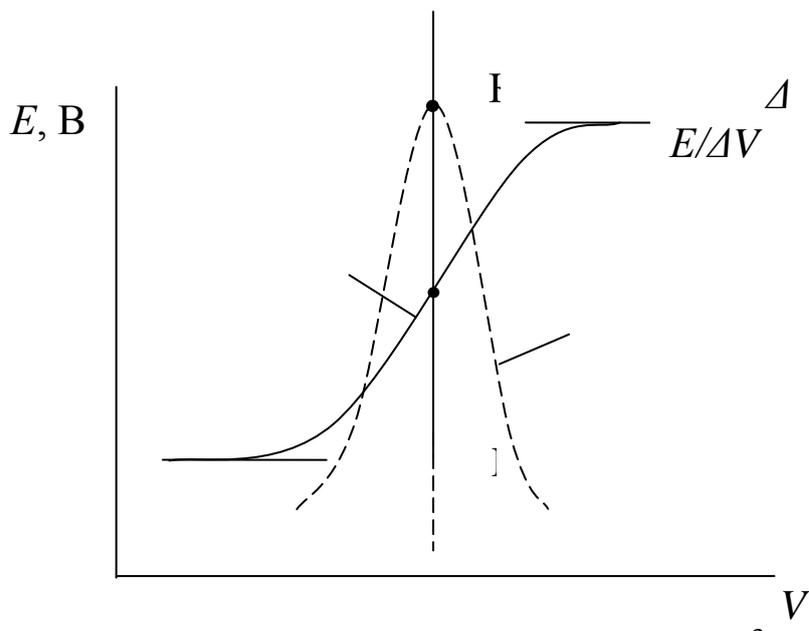


Рис. 1. Кривые потенциметрического титрования восстановителя окислителем:

1 – интегральная кривая $E - V$; 2 – дифференциальная кривая $\Delta E / \Delta V - V$; O – точка эквивалентности на кривой 1; K – точка эквивалентности на кривой 2; V – объем титранта, см^3 ; E – равновесная ЭДС гальванической системы, V ; ΔE – изменение ЭДС при изменении объема титранта на величину ΔV ; $V_{TЭ}$ – объем титранта в точке эквивалентности

На рис. 1 видно, что вблизи точки эквивалентности происходит резкий скачок ЭДС, вызванный резким изменением потенциала индикаторного электрода. Определение точки эквивалентности по дифференциальной кривой значительно точнее, чем по интегральной кривой.

2. СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Выполнить три параллельных определения железа в виде ионов Fe^{2+} методом потенциметрического титрования контрольного раствора соли железа перманганатом калия или бихроматом калия. Построить кривые титрования и определить точки эквивалентности. По найденному объему титранта в точках эквивалентности рассчитать концентрацию ионов железа и его содержание в контрольном растворе. Выполнить статистическую обработку полученных результатов анализа.

3. ОПИСАНИЕ ОБОРУДОВАНИЯ

Работа выполняется на установке потенциометрического титрования (рис. 2).

В работе также используются: колба мерная вместимостью 100 см³; пипетка без делений с одной отметкой на 20 см³; цилиндр измерительный на 25 см³, бюретка на 25 см³ с ценой деления 0,1 см³, груша.

На рабочем столе должны находиться реактивы: стандартный раствор перманганата калия 0,05М (1/5 KMnO₄); стандартный раствор бихромата калия 0,05М (1/6 K₂Cr₂O₇); раствор серной кислоты 1М (H₂SO₄); гексацианоферриат калия (K₃[Fe(CN)₆]); 0,1%-й раствор; дистиллированная вода.

4. ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

4.1. В мерную колбу вместимостью 100 см³ получить в препаратной контрольный раствор соли железа, содержащий ионы Fe²⁺, добавить к нему отмеренные цилиндром 20 см³ раствора серной кислоты (H₂SO₄) с концентрацией 1М и довести полученный раствор в колбе до метки дистиллированной водой. Содержимое колбы тщательно перемешать.

4.2. Заполнить бюретку раствором титранта (перманганата калия или бихромата калия, по предложению преподавателя).

4.3. Из приготовленного по п. 4.1 контрольного раствора отобрать пипеткой с помощью груши аликвотную часть 20 см³ раствора (V_A) и количественно перенести его в стакан-ячейку. К раствору в ячейке добавить измеренные цилиндром 10 см³ раствора серной кислоты (H₂SO₄) с концентрацией 1М, 15–20 см³ дистиллированной воды и 1–2 капли 0,1%-го раствора K₃[Fe(CN)₆] для создания ред-окс системы Fe²⁺, Fe³⁺.

4.4. Опустить стержень магнитной мешалки в ячейку, включить ее и отрегулировать обороты, чтобы не было воронки. Опустить электроды так, чтобы они не задевали за стержень. Подключить электроды к вольтметру: платиновый электрод к гнезду «+», хлорсеребряный электрод к гнезду «-». Включить в сеть цифровой вольтметр и проверить знак ЭДС на цифровом табло: он должен быть (+). В свободное отверстие в держателе электродов поместить конец бюретки на глубину 0,5–1 см, но так, чтобы он не касался раствора в ячейке.

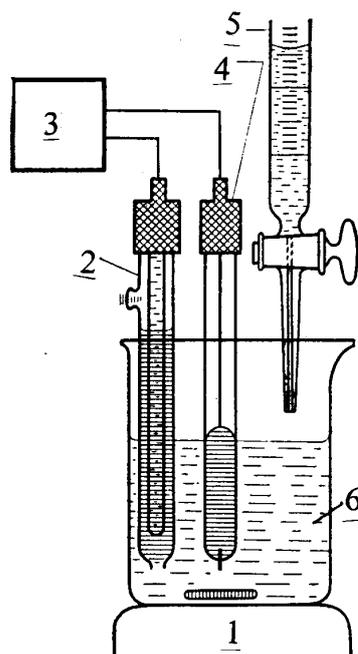


Рис. 2. Установка для проведения анализа методом потенциометрического титрования: 1 – магнитная мешалка; 2 – хлорсеребряный электрод; 3 – цифровой вольтметр; 4 – индикаторный электрод; 5 – бюретка на 25 см³; 6 – стакан-ячейка с держателями электродов

4.5. Первое ориентировочное титрование (для установления области ожидаемого скачка потенциалов) провести, прибавляя в ячейку по 0,5 см³ титранта и фиксируя в табл. 1 величину ЭДС E . По полученным данным построить график в координатах E (В) – V (см³) и определить по нему область объемов титранта, где возможен скачок ЭДС (скачок потенциала).

4.6. Последовательно с двумя следующими аликвотными частями контрольного раствора провести точное титрование, выполнив с раствором в ячейке все операции по пп. 4.3–4.4. Добавить в ячейку сразу половину объема раствора титранта до точки эквивалентности, установленного в первом ориентировочном титровании. Затем до области скачка потенциала титрант прибавлять по 0,5 см³. После каждой порции титранта показания вольтметра (равновесное ЭДС) и объем титранта заносить в табл. 1.

Титрование продолжать до плавного изменения ЭДС после резкого скачка (3-4 точки после скачка на верхней интегральной кривой).

Таблица 1

Экспериментальные данные титрования

| Объём титранта $V, \text{ см}^3$ | 1 титрование | 2 титрование | 3 титрование |
|-------------------------------------|----------------|----------------|----------------|
| | $E, \text{ В}$ | $E, \text{ В}$ | $E, \text{ В}$ |
| 0,5 | | | |
| 1,0 | | | |
| 1,5 | | | |
| ... | | | |

5. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

5.1. Для определения области скачка потенциала из графика в координатах $E (\text{В}) - V (\text{см}^3)$ ориентировочного титрования необходимо ко всем трем частям кривой провести касательные до пересечения их друг с другом (рис. 1, кривая 1). Отрезок на касательной в области скачка ЭДС, отсекаемый двумя горизонтальными линиями, разделить пополам. Точка O на середине отрезка является точкой эквивалентности. Опущенный из нее на ось объемов перпендикуляр указывает объем титранта в точке эквивалентности $V_{TЭ}$.

5.2. Из данных табл. 1 для третьего титрования построить дифференциальную кривую в координатах $\Delta E/\Delta V - V$. По максимуму на кривой найти объем титранта, соответствующий точке эквивалентности (рис. 1, кривая 2).

5.3. Молярную концентрацию эквивалента контрольного раствора соли железа $C(\text{Fe}^{2+})_i$, моль/л, рассчитать в каждой аликвотной пробе по формуле

$$C(\text{Fe}^{2+})_i = \frac{C_T \cdot V_T}{V_A}, \quad (4)$$

где C_T – молярная концентрация эквивалента титранта, моль/л; V_T – объем титранта в точке эквивалентности, см^3 ; V_A – объем аликвотной части контрольного раствора, взятый на титрование, см^3 .

5.4. Содержание железа $m(\text{Fe}^{2+})_i$, в граммах, в контрольном растворе для каждого контрольного титрования рассчитать по формуле

$$m(\text{Fe}^{2+})_i = C(\text{Fe}^{2+})_i M(\text{Fe}^{2+}) V_K, \quad (5)$$

где $M(\text{Fe}^{2+})$ – молярная масса эквивалента железа, равна 55,84 г/моль; V_K – объем приготовленного в мерной колбе контрольного раствора, 0,1 л.

Данные по расчёту параллельных титрований занести в таблицу 2.

Таблица 2

| № | Объём титранта, мл | Концентрация железа, моль/л | Содержание железа в растворе m_i , г | $ \bar{m} - m ^2$ |
|----|--------------------|-----------------------------|--|--------------------------|
| 1. | | | | |
| 2. | | | | |
| 3. | | | | |
| | | | $\bar{m} =$ | $\sum \bar{m} - m ^2 =$ |

5.5. По результатам выполнить статистическую обработку данных (см. Приложение пп. 1–5) и записать конечный результат анализа в форме: $m = \bar{m} \pm \varepsilon_t$ при $n = 5$, $p = 0,95$.

3. Проверить результат у преподавателя и рассчитать относительную погрешность анализа по формуле

$$\delta = \frac{|m_{\text{ист}} - \bar{m}|}{m_{\text{ист}}} \cdot 100\%.$$

6. ТРЕБОВАНИЯ К ОТЧЕТУ

Отчет должен содержать:

- цель и краткое содержание работы;
- формулы реакций и схему гальванической системы;
- таблицу экспериментальных данных и графики кривых титрования, построенные по ним;
- результатов расчета и статистической обработки результатов анализа.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. На чем основаны потенциометрические методы анализа и, в частности, потенциометрическое титрование?
2. В каких координатах строят кривые потенциометрического титрования? Как определить точки эквивалентности на этих кривых?
3. Какие функции выполняет индикаторный электрод, какие – электрод сравнения? К какому типу относятся электроды, используемые в данной работе?
4. Как проводится расчет содержания определяемого вещества в методе потенциометрического титрования?

Лабораторная работа № 3

рН-МЕТРИЯ. КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ

Цель: Знакомство с техникой выполнения измерений на рН-метре и конструкцией комбинированного электрода, объединяющего стеклянный и хлорсеребряный электроды. Определение рН раствора с использованием стеклянного электрода. Проведение кислотно-основного титрования с целью определения концентрации кислоты.

1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Потенциометрические методы анализа основаны на измерении электродвижущей силы (ЭДС):

$$E = E_1 - E_2,$$

где E – электродвижущая сила; E_1 и E_2 – потенциалы электродов исследуемой цепи ($E_1 > E_2$).

Электрохимический элемент состоит из индикаторного электрода и электрода сравнения. *Индикаторным* называют электрод, потенциал которого зависит от активности (концентрации) определяемого иона. Ионы, концентрация которых влияет на потенциал электрода, называются *потенциалопределяющими*.

Необходимо, чтобы потенциал индикаторного электрода был воспроизводим и устанавливался достаточно быстро. Электрод должен обладать также определённой химической устойчи-

востью, чтобы не реагировать с другими компонентами анализируемого раствора.

В потенциометрии в качестве индикаторных применяют металлические и мембранные ионселективные электроды.

В работе *мембранных электродов* используется не электрохимическая реакция с переносом электронов, а разность потенциалов, возникающая на границе раздела фаз, и равновесие обмена ионов между мембранной и раствором. В таких электродах мембрана разделяет исследуемый раствор и вспомогательный внутренний раствор с постоянной активностью определяемых ионов.

Наиболее широко применяемым электродом этого типа является *стеклянный электрод*. Стеклокислотный электрод с водородной H^+ -функцией может быть использован для определения рН раствора ($pH = -\lg a_{H^+}$).

Нижняя шарообразная часть электрода сделана из очень тонкого стекла. При контакте с раствором приповерхностный слой стекла выступает в роли ионообменника, обменивая катионы, находящиеся в пустотах силикатного каркаса, на ионы H^+ . Для того чтобы мембрана электрода приобрела способность к такому обмену, её следует предварительно вымочить в кислом растворе. Равновесное значение потенциала стеклянного электрода зависит от активностей ионов H^+ в анализируемом растворе (a_1) и внутреннем растворе электрода (a_2). В первом приближении эта зависимость имеет вид

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_1}{a_2}.$$

Поскольку активность ионов H^+ во внутреннем растворе (a_2) постоянна, то

$$E = E_{\text{const}} + \frac{RT}{F} \ln a_1.$$

При 25 °С имеем:

$$E = E_{\text{const}} - 0,059pH.$$

Величина E_{const} зависит от значения рН внутреннего раствора, а также от *потенциала асимметрии* стеклянной мембраны.

Время отклика, т. е. время достижения постоянного значения потенциала после погружения электрода в раствор, находится в пределах от нескольких секунд до нескольких минут и зави-

сит от природы мембраны, методики работы. Естественно, чем меньше время отклика, тем лучше.

Электроды сравнения должны обладать устойчивым во времени воспроизводимым потенциалом, неменяющимся при прохождении небольшого тока. Постоянство потенциала электрода сравнения достигается постоянством концентрации потенциалопределяющих ионов в его электролите. Чаще всего в качестве электродов сравнения применяют электроды второго рода: хлорсеребряный и каломельный.

Хлорсеребряный электрод представляет собой серебряную проволоку или пластину, покрытую слоем AgCl и помещенную в раствор KCl. Потенциал хлорсеребряного электрода определяется активностью хлорид-ионов в растворе в соответствии с уравнением

$$E_{\text{Ag}^+/\text{AgCl}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}.$$

Гальванический элемент для определения H^+ в растворе можно записать схемой:



Электродвижущая сила исследуемого элемента выражается как разность между потенциалом электрода сравнения ($E_{\text{ср}}$) и потенциалом индикаторного электрода ($E_{\text{инд}}$):

$$E = E_{\text{ср}} - E_{\text{инд}} + E_{\text{д}},$$

где $E_{\text{д}}$ – диффузионный потенциал, или потенциал жидкостного соединения.

Диффузионный потенциал (потенциал жидкостного соединения) возникает на границе между растворами двух разных электродов или растворов разной концентрации одного электролита. Возникновение диффузионного потенциала обусловлено неравномерным распределением катионов и анионов вдоль границы раздела растворов вследствие различия в скорости диффу-

зии ионов через поверхность раздела. На практике диффузионный потенциал стремятся элиминировать с помощью так называемого *солевого мостика*. Основным назначением его является осуществление электролитического контакта. Для солевого мостика применяют концентрированный раствор электролита с приблизительно одинаковыми подвижностями катиона и аниона (KCl, NH₄NO₃, KNO₃).

Потенциометрическое титрование (ПТ) объединяет способы определения конечной точки титрования (КТТ), основанные на зависимости потенциала индикаторного электрода от объёма добавленного титранта. Титрование ведут, измеряя потенциал индикаторного электрода или рН после каждого прибавления титранта. Вблизи точки эквивалентности потенциал индикаторного электрода изменяется скачкообразно. Точку эквивалентности находят по кривым титрования, которые в зависимости от координат имеют формы, представленные на рис. 1.

По сравнению с прямыми измерениями полученные при потенциометрическом титровании данные более точно и правильно характеризуют концентрацию определяемого вещества, поскольку не зависят от его активности. В методах ПТ к электродам предъявляются менее жёсткие требования в отношении стабильности потенциала и крутизны наклона электродной функции. Методы ПТ позволяют находить концентрацию анализируемого компонента даже в присутствии мешающих ионов, если титрант селективно взаимодействует с определяемым веществом.

Кривые потенциометрического кислотно-основного титрования являются отображением изменения рН раствора. В процессе кислотно-основного титрования протекает реакция нейтрализации $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$. рН-среды меняется от кислой в начале титрования до щелочной после добавления избытка титранта. В точке эквивалентности раствор содержит только нейтральную соль и рН раствора ≈ 7 . Форма кривой и положение точки эквивалентности зависят от силы кислоты или основания (рис. 2).

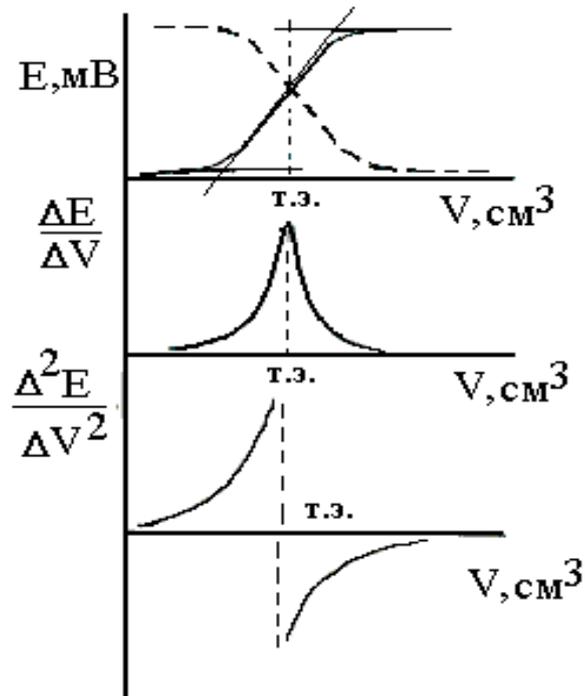


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования:

$E - V$ интегральная; $\frac{\Delta E}{\Delta V} - V$ дифференциальная;

$\frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2} -$ кривая по второй производной

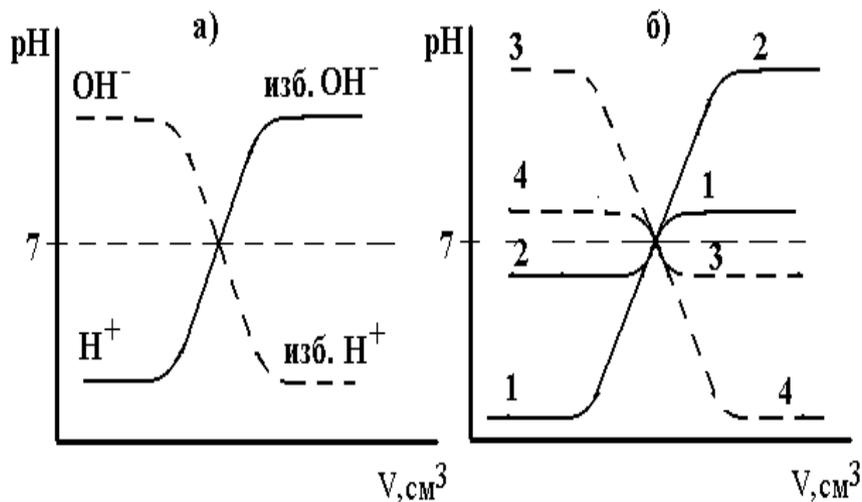


Рис. 2. Кривые нейтрализации:

а) нейтрализация сильной кислоты (--- основания) сильным основанием (--- кислотой); б) 1 – нейтрализация сильной кислоты слабым основанием, 2 – нейтрализация слабой кислоты сильным основанием, 3 – нейтрализация сильного основания слабой кислотой, 4 – нейтрализация слабого основания сильной кислотой

Для определения концентрации оснований и гидролизующихся солей, образованных сильным основанием и слабой кислотой, например, Na_2CO_3 , NaHCO_3 и т. п., в качестве титранта используется кислота (H^+). Для определения кислот и солей, гидролизующихся с образованием сильной кислоты и слабого основания, в качестве титранта используют сильные основания (OH^-). При титровании слабых кислот и оснований, а также их солей, подвергающихся гидролизу, потенциал индикаторного электрода в точке эквивалентности зависит от константы диссоциации. Скачок потенциала не такой резкий, как при титровании сильных кислот и оснований. Величина скачка убывает с уменьшением степени диссоциации реагирующих кислот и оснований.

Анализ смеси кислот (оснований) или многоосновных кислот (оснований) возможен когда константы диссоциации титруемых компонентов отличаются друг от друга по меньшей мере на четыре порядка. Так, например, можно титровать фосфорную кислоту сильным основанием последовательно до H_2PO_4^- и HPO_4^{2-} . Титрование смеси кислот (оснований) равной силы невозможно.

После нахождения точки эквивалентности рассчитывают содержание определяемого иона по общепринятым в объёмном анализе формулам.

2. СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Определить концентрацию титранта кислотно-основным титрованием стандартного раствора соляной кислоты. Выполнить титрование контрольного раствора соляной кислоты щёлочью. Построить кривые рН-метрического титрования. Рассчитать концентрацию соляной кислоты в контрольном растворе по закону эквивалентов.

3. РЕАКТИВЫ И ОБОРУДОВАНИЕ

1. Стандартный раствор 0,1М HCl .
2. Раствор 0,1М NaOH .
3. рН-метр рН–150М.
4. Комбинированный стеклянный электрод.
5. Бюретка, стаканчики на 50 см³, пипетки на 20 и 10 см³.

4. ПОРЯДОК РАБОТЫ

Перед началом измерения рН стеклянный электрод должен быть выдержан не менее суток в 0,1М растворе HCl (выполняет инженер). Контакт вспомогательного электрода с контрольным раствором осуществляется с помощью электролитического ключа, расположенного на боковой стенке электрода. При этом происходит истечение насыщенного раствора KCl в контрольный раствор. При работе с комбинированным электродом следить, чтобы электролитический ключ находился в растворе и уровень раствора KCl в полости электрода был выше уровня контрольного раствора. При работе пробка с отверстия для заливки KCl должна быть удалена. Electrodes промывают дистиллированной водой перед погружением в буферный или контрольный раствор, остатки воды с электрода удаляют фильтровальной бумагой.

Проверку электродов и настройку рН-метра проводят по двум буферным растворам – в кислой и щелочной областях рН (ГОСТ 8.134-98). Например, можно использовать насыщенный при 25 °С раствор калий гидротартрата $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ с рН = 3,56 и 0,05 моль/кг раствор натрий тетробората $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ с рН = 9,18. В ячейку наливают соответствующий буферный раствор, опускают в него комбинированный электрод и фиксируют значение рН и, если необходимо, корректируют его с помощью специальной настройки на панели прибора (выполняет инженер).

1. Включить рН-метр в сеть. Нажатием кнопки РЕЖИМ на лицевой панели, установить единицы измерения рН.

2. Титрование стандартного раствора соляной кислоты.

10 мл стандартного раствора 0,1М HCl поместить с помощью пипетки в ячейку для титрования. Прилить дистиллированной воды так, чтобы электролитический ключ комбинированного электрода находился в растворе. Опустить электрод в анализируемый раствор.

Бюретку заполнить раствором 0,1М NaOH и закрепить в штативе так, чтобы кончик бюретки был опущен в стакан, но не соприкасался с поверхностью титруемого раствора. Добавлять татрант в ячейку по 1 мл 8 раз (всего 8 мл), затем по 0,5 мл до рН \approx 11,0. После каждого прибавления титранта произвести отсчёт показаний рН по прибору и занести результаты в табл. 1.

Титрование повторить. Перед каждым погружением электрода в исследуемый раствор тщательно промыть его дистиллированной водой и осторожно удалить избыток воды с помощью фильтровальной бумаги.

Таблица 1

Результаты титрования стандартного раствора

| Объём титранта, мл | pH (1) | pH (2) |
|--------------------|--------|--------|
| | | |
| | | |

3. Титрование контрольного раствора соляной кислоты.

Полученный контрольный раствор разбавить дистиллированной водой до метки в мерной колбе на 100 мл и тщательно перемешать. 20 мл полученного раствора перенести пипеткой в ячейку. Прилить дистиллированной воды так, чтобы электролитический ключ комбинированного электрода находился в растворе. Опустить электрод в анализируемый раствор.

Сначала провести *ориентировочное титрование*, прибавляя из бюретки по 0,5 мл раствора титранта и измеряя pH после каждой его порции. Результаты занести в табл. 2. Затем провести *точное титрование* в области скачка pH. Промыть электрод и ячейку дистиллированной водой. Взять новую аликвоту в 20 мл и добавить нужный объём дистиллированной воды. Опустить электрод в анализируемый раствор. Затем к титруемому раствору прибавить титрант в объёме на 1 мл меньше, чем это соответствует началу скачка титрования при ориентировочном титровании. После достижения постоянного значения pH продолжают титрование раствором титранта по 0,5 мл и записывают соответствующее pH в табл. 2. Титрование вести до pH $\approx 11,0$. Провести точное титрование контрольного раствора ещё раз.

Таблица 2

Результаты титрования контрольного раствора

| Объём раствора титранта, мл | pH(1) | pH (2) | pH(3) | $\Delta pH/\Delta V$ |
|-----------------------------|-------|--------|-------|----------------------|
| | | | | |
| | | | | |

6. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

1. Расчёт концентрации раствора титранта NaOH.

По данным табл. 1. построить кривые титрования: зависимость рН от объёма титранта V . Найти точку эквивалентности – V титранта, соответствующий $\text{pH} = 7$. Рассчитать концентрацию титранта NaOH по формуле

$$C_{\text{NaOH}} = \frac{C_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}}{V_{\text{NaOH}}},$$

где C_{HCl} – концентрация стандартного раствора соляной кислоты, моль/л; V_{HCl} – объём аликвоты стандартного раствора HCl, мл; V_{NaOH} – объём титранта NaOH, соответствующий точке эквивалентности, мл.

2. По данным табл. 2. построить кривые титрования $\text{pH} - V$ и найти значения объёмов титранта, соответствующих точкам эквивалентности в трёх титрованиях. Рассчитать концентрации соляной кислоты в контрольном растворе по формуле

$$C_{\text{HCl}} = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{HCl}}},$$

где C_{NaOH} – концентрация титранта NaOH, моль/л; V_{NaOH} – среднее значение объёма титранта NaOH, соответствующее точке эквивалентности, мл; V_{HCl} – объём аликвоты контрольного раствора HCl, мл.

Рассчитать массу соляной кислоты в анализируемой пробе по формуле

$$m_{\text{HCl}} = C_{\text{HCl}} \cdot V \cdot M_{\text{HCl}},$$

где C_{HCl} – концентрация контрольного раствора соляной кислоты, моль/л; V – вместимость мерной колбы с анализируемым раствором, л; M_{HCl} – молярная масса соляной кислоты, г/моль.

Данные расчетов занести в табл. 3.

Таблица 3

Данные для статистической обработки трёх титрований

| С, моль/л | m, г | $ \bar{m} - m ^2$ |
|-----------|-------------|--------------------------|
| 1 | | |
| 2 | | |
| 3 | | |
| | $\bar{m} =$ | $\sum \bar{m} - m ^2 =$ |

По результатам табл. 3 выполнить статистическую обработку данных (см. Приложение пп. 1–5) и записать конечный результат анализа в форме: $m = \bar{m} \pm \varepsilon_t$ при $n = 5$, $p = 0,95$.

3. Проверить результат у преподавателя и рассчитать относительную погрешность анализа по формуле

$$\delta = \frac{|m_{\text{ист}} - \bar{m}|}{m_{\text{ист}}} \cdot 100\%.$$

4. Изучить второй способ нахождения точки эквивалентности. По данным рН(3) и $\Delta\text{pH}/\Delta V$ из табл. 2 построить дифференциальную кривую титрования: зависимость величин первой производной $\frac{\Delta\text{pH}}{\Delta V}$ от объёма прибавленного титранта V . В этом случае кривая имеет пикообразную форму, максимум которой соответствует КТТ. Перпендикуляр, опущенный из точки пересечения двух восходящих ветвей кривой на ось абсцисс, показывает объём титранта, затраченный на завершение реакции. Сравнить значения точек эквивалентности, определённые по интегральной и дифференциальной кривым титрования.

7. ТРЕБОВАНИЕ К ОТЧЁТУ

Отчёт должен содержать разделы:

- цель работы;
- краткую теоретическую часть (суть изучаемого явления, основные закономерности метода, физический смысл и размерности величин);
- экспериментальную часть (описание изучаемого объекта и условий исследования и анализа, название прибора, таблицы с экспериментальными данными);
- обработку результатов (графики, расчёты, статистическую обработку),
- выводы (сжатая формулировка результатов).

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. В чем сущность потенциометрического определения рН раствора? Какие электроды используются для этого?
2. На чем основаны методы потенциометрического титрования? Сформулируйте суть этих методов.
3. В каких координатах строят кривые потенциометрического титрования?

Лабораторная работа № 4

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ МЕДИ

Цель: Определение концентрации и содержания меди в растворе методом амперометрического титрования с двумя индикаторными электродами.

1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Вольтамперометрический метод анализа основан на использовании явления концентрационной поляризации микроэлектрода, получении вольтамперных кривых ($I - E$) или кривых амперометрического титрования ($I_{\text{предельный}} - V_{\text{титранта}}$) и их интерпретации.

В качестве рабочего поляризуемого электрода в методе используют электрод с малой поверхностью: ртутная капля, ртутная плёнка малой поверхности, платиновая проволочка (торец, цилиндр, либо согнутая под углом 90°).

В качестве электрода сравнения – электроды второго рода, (хлор-серебряный, каломельный) либо электрод с большой поверхностью (например, ртуть, налитая на дно ячейки и имеющая контакт для подключения электрода в цепь).

При приложении к ячейке с электродами внешнего напряжения от источника постоянного тока, оно реализуется на электродах и в растворе между ними:

$$E_{\text{вн}} = E_{\text{а}} - E_{\text{к}} + IR, \quad (1)$$

где $E_{\text{вн}}$ – приложенное от источника постоянного тока напряжение 0–4 В; $E_{\text{а}}$ – потенциал анода, В; $E_{\text{к}}$ – потенциал катода, В; I – ток в цепи, А; R – сопротивление электролитической ячейки (раствора); IR – падение напряжения в ячейке.

Для уменьшения IR в ячейку добавляют индифферентный электролит, не являющийся в условиях опыта деполяризатором. Это фоновый электролит (фон), концентрация которого в 100–1000 раз больше, чем концентрация определяемых ионов. Поэтому $R \approx 1$ кОм, а так как ток в вольтамперометрии не превышает 10^{-5} – 10^{-6} А, IR в ячейке можно пренебречь.

Ток в ячейке распределяется

$$I = I_c + I_m + I_\phi + I_d, \quad (2)$$

где I_c – емкостный ток; I_m – миграционный ток; I_ϕ – фарадеевский ток; I_d – диффузионный ток.

Поскольку один из электродов не поляризован, т. к. плотность тока на большой поверхности его мала, то его потенциал остаётся постоянным. Таким образом, изменение напряжения приводит к изменению потенциала поляризуемого рабочего микроэлектрода, а кривая в координатах $I - E$ отражает электрохимический процесс, происходящий на рабочем электроде.

Наличие фонового электролита с большой концентрацией приводит к заряджению двойного электрического слоя за счет ионов фона. Возникает емкостный ток $I_c \sim 10^{-7}$ А, величина которого зависит от природы фона и является постоянной для данного фона.

Миграционный ток I_m обусловлен движением ионов деполяризатора к электродам. По величине он незначителен, т. к. количество деполяризатора в тысячи раз меньше количества ионов фона, который, в основном, и осуществляет электропроводность в межэлектродном пространстве ячейки. Для данной концентрации фона I_m является небольшой постоянной величиной.

Фарадеевский ток I_ϕ также величина маленькая, т. к. концентрация деполяризатора вблизи поверхности электрода C_s меньше концентрации его в глубине раствора C_o в тысячи раз ($C_s \ll C_o$)

Следовательно, ток на рабочем поляризуемом электроде будет определяться только доставкой ионов деполяризатора за счет диффузии, т. е. будет по природе диффузионным (I_d). Рабочий электрод в этих условиях находится в состоянии концентрационной поляризации. Зависимость $I_d - E$ выражается вольтамперной кривой, изображенной на рис. 1.

Кривая состоит из 3 участков: 1 – емкостный ток (I_c) фона; 2 – ток стадии разряда-ионизации обратимого электрохимического процесса восстановления или окисления деполяризатора; в условиях концентрационной поляризации (I_d); 3 – площадка предельного диффузионного тока ($I_{пред}$), обусловленная стационарным течением электрохимического процесса, когда скорость диффузии (доставки) ионов деполяризатора к поверхности электрода становится равной скорости электрохимического акта раз-

ряда-ионизации. Величина $I_{\text{пред}}$ пропорциональна высоте h полярографической волны.

Кроме того, из ячейки (раствора) должен быть удален кислород либо продуванием инертными газами, либо добавлением восстановителей и поверхностно-активных веществ.

Величина предельного диффузионного тока пропорциональна общей концентрации ионов деполаризатора C_0 в растворе.

$$I_{\text{пред}} = kC_0, \quad (3)$$

где k – постоянная, зависящая от природы рабочего электрода.

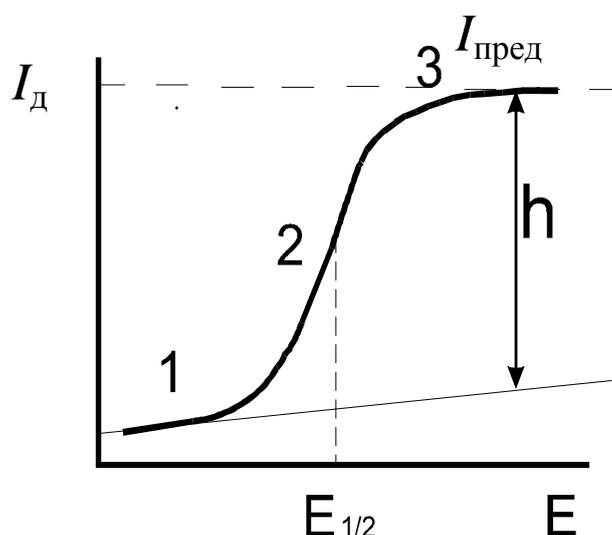


Рис. 1. Вольтамперная кривая (полярографическая волна одного элемента)

Для ртутного капяющего микроэлектрода уравнение (3) вывел Илькович, и оно имеет вид

$$I_{\text{пред}} = 607nD^{1/2}m^{2/3}\tau^{1/6}C, \quad (4)$$

$$k = 607nD^{1/2}m^{2/3}\tau^{1/6}, \quad (5)$$

где n – число электронов; D – коэффициент диффузии ионов деполаризатора, $\text{см}^2/\text{с}$; m – масса ртути, вытекающей из капилляра за секунду, $\text{г}/\text{с}$; τ – время жизни одной ртутной капли, с ; C – концентрация ионов деполаризатора в растворе, $\text{моль}/\text{л}$.

Для стационарной ртутной капли или стационарного твёрдого электрода

$$k = nFA\sqrt{D/2\pi}, \quad (6)$$

где A – поверхность капли; F – постоянная Фарадея; остальные обозначения те же, что и в формуле (4).

Для платинового вращающегося электрода

$$k = 0,62nFD^{1/2}\omega^{1/2}\nu^{1/6}, \quad (7)$$

где ω – угловая скорость вращения электрода; ν – кинематическая вязкость раствора.

Качественным аналитическим сигналом определяемых ионов депполяризатора является величина потенциала полуволны $E_{1/2}$, положение которого на оси E зависит от природы депполяризатора. Качественный элементный анализ проводят, сопоставляя найденное значение $E_{1/2}$ с табличными данными.

Если в растворе находится несколько ионов, и их потенциалы полуволн различаются более чем на 0,02 В, вольтамперная кривая имеет вид, представленный на рис. 2. Природа каждого иона определяется своим $E_{1/2}$, а его концентрация в растворе соответственно величиной предельного диффузионного тока $I_{\text{пред}}$.

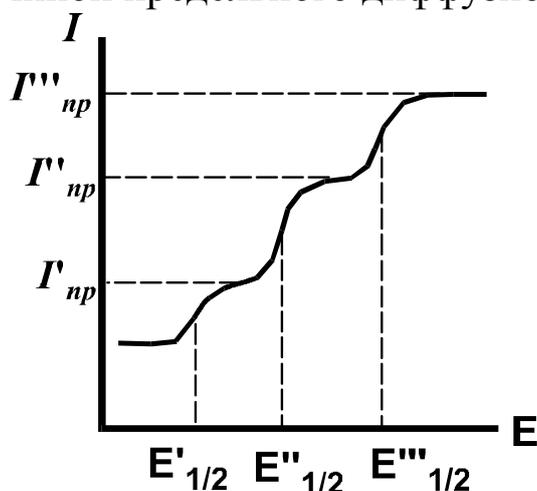


Рис. 2. Вольтамперная кривая для смеси трёх ионов

Уравнение вольтамперной кривой для обратимого электрохимического процесса имеет вид

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{I_{\text{пред}} - I}{I}, \quad (8)$$

где I – любое значение тока в момент электрохимического процесса.

Количественным аналитическим сигналом является предельный диффузионный ток $I_{\text{пред}}$ или высота полярографической волны h . Для количественного анализа используют уравнение Ильковича (3).

Методы количественного анализа

1. Метод стандартов. Измеряют высоту полярографической волны h для раствора с известной концентрацией $C_{\text{ст}}$ и анализируемого раствора C_x . Составляют пропорцию и рассчитывают концентрацию C_x по формуле

$$C_x = C_{\text{ст}} \frac{h_x}{h_{\text{ст}}}. \quad (9)$$

2. Метод градуировочного графика (рис. 3) $h_{\text{ст}} - C_{\text{ст}}$, который строят по серии стандартных растворов определяемого иона.

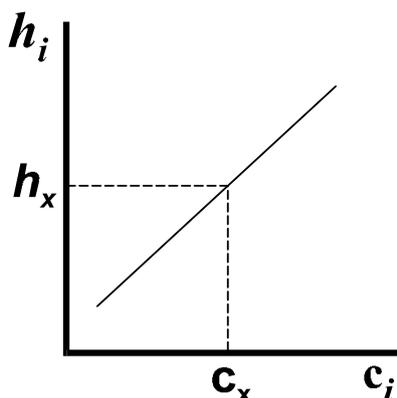


Рис. 3. Градуировочный график

Концентрацию в контрольном растворе C_x определяют по высоте полярографической волны в этом растворе h_x .

3. Метод добавок. Для анализа отбирают две одинаковые аликвоты контрольного раствора. Одну аликвоту полярографируют и для неё определяют h_x . В другую вводят добавку стандартного раствора с концентрацией $C_{\text{ст}}$ объёмом $v_{\text{ст}}$, полярографируют и определяют h_{x+d} . Концентрацию ионов рассчитывают по формуле

$$C_x = C_d \frac{h_x}{h_{x+d} - h_x}. \quad (10)$$

C_d рассчитывается с учётом концентрации и объёма стандартного добавляемого раствора

$$C_d = C_{ст} \frac{V_{ст}}{V_{аликвоты} + V_{ст}}. \quad (11)$$

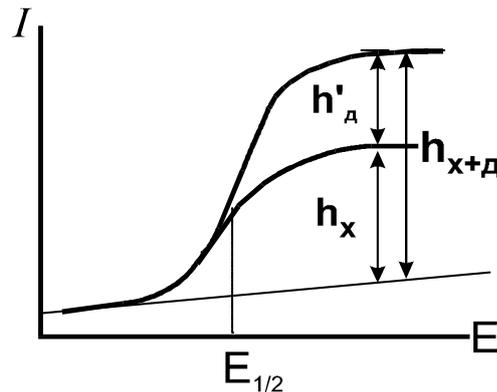


Рис. 4. График метода добавок

В настоящее время насчитывается несколько десятков разновидностей вольтамперометрии.

Полярографией называется метод, в котором в качестве рабочего электрода используется поляризованный анодно или катодно капельный ртутный электрод, в котором ртуть под действием сил тяжести вытекает из капилляра в виде капель.

Недостатком полярографии является низкая разрешающая способность метода, т. е. большая ширина сигнала при ограниченной протяжённости шкалы E от 0–2 В, так как выше 2–2,5 В начинается разряд ионов воды. Потенциалы полуволн различимы, если они отличаются более чем на 0,02 В, т. е. на всей шкале может поместиться ограниченное число полярографических волн. Кроме того, в полярографии предел обнаружения элемента высок 10^{-4} – 10^{-5} г/л.

Для устранения этих недостатков разработаны варианты вольтамперометрии:

– *вольтамперометрия с линейной разверткой* потенциала со скоростью 100 В/с по определенному закону; при этом вольтамперная кривая регистрируется осциллографом;

– *переменнотоковая вольтамперометрия*, в которой наряду с постоянным напряжением, медленно изменяющимся во времени, накладывается переменное напряжение небольшой амплитуды;

– *инверсионная вольтамперометрия*, основанная на предварительном концентрировании путем электролиза деполаризатора на электроде (стационарная ртутная капля или пленка, твердый электрод) и последующим анодным растворением полученного на электроде соединения с регистрацией кривой растворения;

– *дифференциальная полярография*, основанная на записи кривых $dI/dE = f(E)$.

На рис. 5 приведены вольтамперные кривые перечисленных методов, направленных на повышение разрешающей способности вольтамперометрии, т. к. ширина сигнала в них меньше, чем в полярографии. Метод инверсионной вольтамперометрии позволяет определять микропримеси в растворе до 10^{-9} – 10^{-10} г/л.

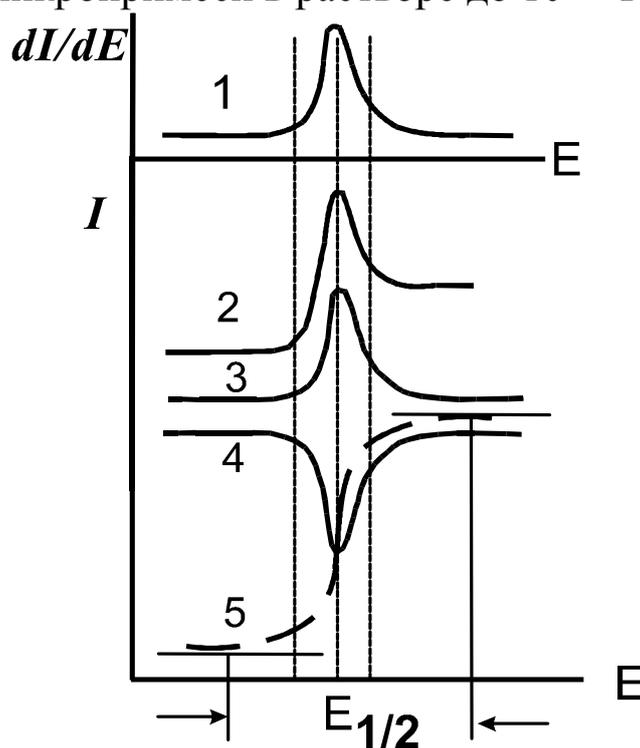


Рис. 5. Вольтамперные кривые:

1 – дифференциальная; 2 – с линейной разверткой E ;
3 – переменноточковая; 4 – инверсионная; 5 – вольтамперная

Вышеизложенные теоретические представления положены и в основу такого электрохимического метода, как амперометрическое титрование.

Амперометрическое титрование проводят при потенциале, соответствующем предельному диффузионному току деполаризатора (либо определяемого вещества, либо титранта), и регистрируют изменение тока в ходе титрования.

Связь между полярографией и амперометрическим титрованием видна из графиков на рис. 6. I_1, I_2, I_3, I_4, I_5 – значения предельного диффузионного тока при потенциале E титрования.

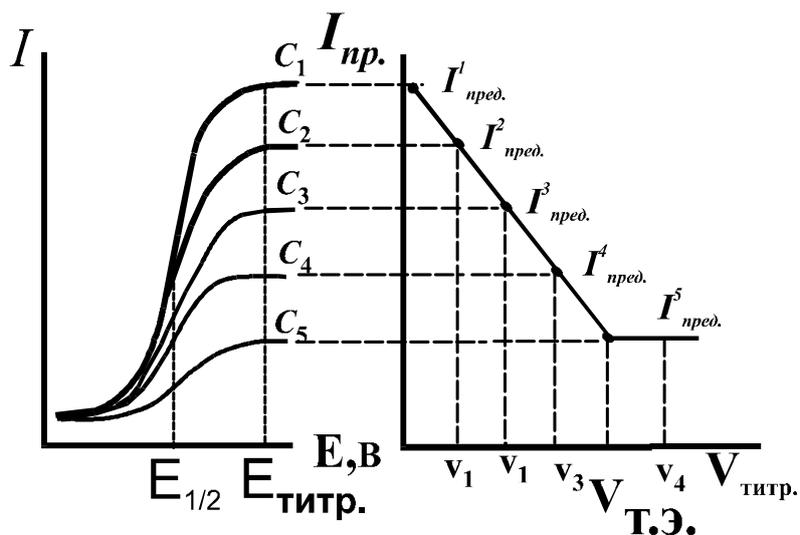


Рис. 6. Связь между полярографией и амперометрическим титрованием

В данном случае при прибавлении титранта меняется $I_{пред}$ определяемого вещества, так как концентрация его уменьшается ($C_1 > C_5$).

Для проведения амперометрического титрования в растворе должна протекать, как и в других методах титрования, необратимая химическая реакция между определяемым веществом и титрантом, а на электроде обратимая электрохимическая реакция.

Кроме того, условия титрования включают:

- потенциал титрования должен быть равен потенциалу площадки $I_{пред}$;
- в ячейке, кроме деполаризатора, должен быть фон;
- кислород должен быть удален из раствора, если $E_{титр.} > 0,05$ В;
- электрод сравнения хлорсеребряный или каломельный или два одинаковых поляризуемых микроэлектрода;

- рабочий электрод чаще всего стационарный или вращающийся платиновый поляризующийся микроэлектрод вместе с хлорсеребряным или каломельным;
- на рабочем (или рабочих, если их два одинаковых) должна происходить одна электрохимическая обратимая реакция;
- в качестве деполяризатора может быть определяемое вещество или титрант или то и другое, а иногда ни то, ни другое, а третье вспомогательное вещество. На рис. 7 приведены различные типичные кривые титрования.

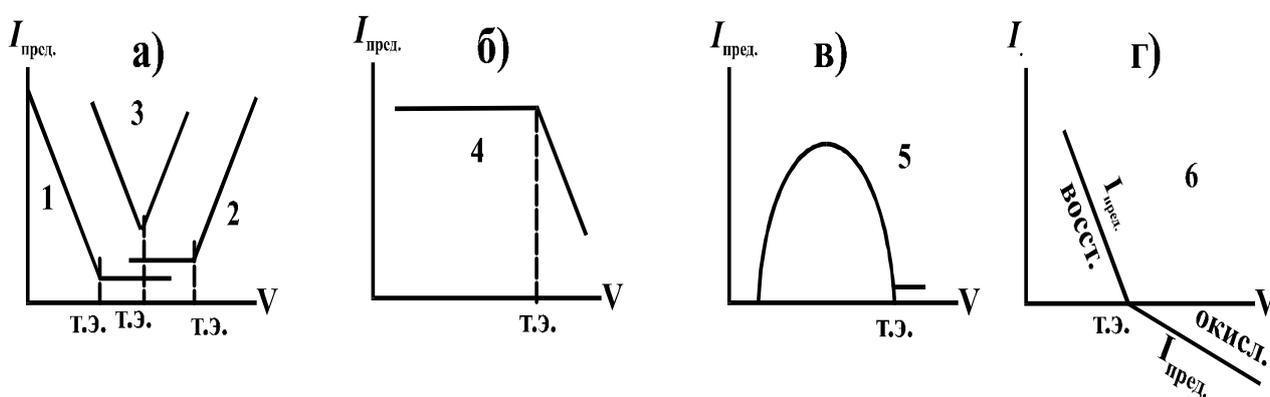


Рис.7. Кривые амперометрического титрования:

а, б, г – с одним индикаторным электродом; 1 – по току определяемого вещества; 2 – по току титранта; 3 – по току определяемого вещества до перегиба, по току титранта после перегиба; 4 – по току вспомогательного вещества (заместителя); в, 5 – титрование с двумя индикаторными электродами до «мертвой точки»; б – титрование, где один из участников реакции в растворе восстанавливается на электроде, а другой окисляется

В растворе могут протекать реакции окисления-восстановления, осаждения, комплексообразования.

Многие ионы (Cl^- , Br^- , I^- , SO_4^{2-} , MnO_4^{2-} и др.) титруются ионами свинца при потенциале восстановления последнего $-0,4$ В с образованием труднорастворимых соединений в растворе. На электроде (Pt) протекает обратимая реакция $\text{Pb}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Pb}^0$. Обратимое окисление ферроцианида $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ на вращающемся платиновом электроде при $E_{\text{пред.}} = 0,7-1,0$ В используют для титрования ионов в растворе, образующих осадки с $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (Cu^{2+} ; Cd^{2+} ; Zn^{2+} ; Ca^{2+} и др.). В качестве титрантов в амперометрическом титровании широко используются органические реа-

генты: 8-оксихинолин, диметилглиоксим, купферон, трилон Б и др. Титрование можно проводить как по току определяемого иона, так и по току органического титранта. Реакции в растворе с этими реагентами чаще всего комплексообразование растворимых и устойчивых, либо труднорастворимых комплексов.

При определении восстановителей амперометрическим титрованием используют окислители (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KBrO_3 , I_2 и др.), а для определения окислителей такие восстановители, как FeSO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, аскорбиновая кислота и др. И определяемое вещество, и титрант образует обратимую систему, поэтому можно титровать как по току титранта, так и по току определяемого вещества.

Перед амперометрическим титрованием на установке для титрования снимают вольтамперную кривую электрохимически активного компонента для выбора потенциала площадки предельного тока, который надо затем поддерживать постоянным в ходе анализа.

Принципиальная схема установки для амперометрического титрования (рис. 8) такая же, как и в полярографии, хотя в вольтамперометрических методах используются сложные аналитические комплексы (блоки), из которых можно создать установки для соответствующих разновидностей метода.

При титровании с двумя индикаторными электродами используют два платиновых стационарных электрода одинаковой поверхности и небольшое постоянное напряжение порядка 10^{-2} В.

До начала титрования ток между электродами либо мал при отсутствии в растворе обратимой системы, либо имеет максимальное значение при наличии этой пары, один из компонентов которой будет реагировать с титрантом и необратимо изменяться. В первом случае наблюдается кривая 5 рис. 7, во втором – график имеет вид кривой 5 после максимума. В зависимости от природы происходящих на электродах процессов могут быть и другие графики.

Амперометрическое титрование позволяет определять до 10^{-5} моль/дм³ с погрешностью, не превышающей $\pm 5\%$.

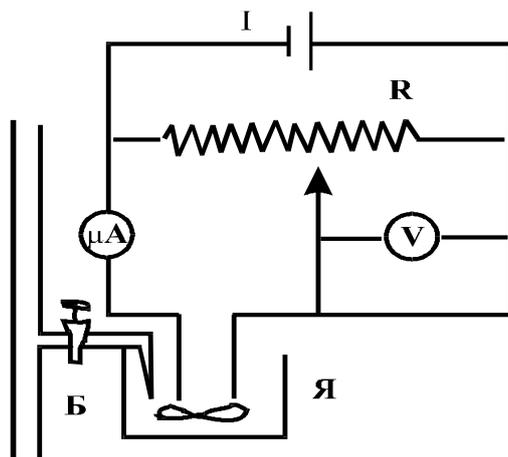


Рис. 8. Принципиальная схема установки для амперометрического титрования:

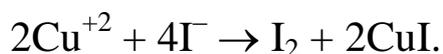
I – источник постоянного тока; R – реохорд; V – вольтметр; μA – микроамперметр (10^{-6} – 10^{-9} А/дел); Я – электролитическая ячейка; Б – бюретка

3. РЕАКТИВЫ И ОБОРУДОВАНИЕ

1. Соль йодида калия KI.
2. Раствор тиосульфата натрия 0,05M ($1/2 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$).
3. Раствор бихромата калия 0,05M ($1/6 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$).
4. Серная кислота 1M раствор.
5. Контрольный раствор меди ($1/2 \text{CuSO}_4$).
6. Крахмал, 1% раствор.
7. Стаканы вместимостью 50 см³.
8. Пипетки на 25, 10 см³.
9. Мерная колба на 100 см³, 1 шт.
10. Ячейка с двумя индикаторными платиновыми электродами.
11. Конические колбы для титрования, 3 шт.
12. Амперометрическая установка.
13. Индикаторная бумага для определения pH.

4. ПОРЯДОК РАБОТ

Определение ионов меди основано на химической реакции в растворе:



Выделившийся I_2 и избыток I^- образуют обратимую окислительно-восстановительную систему. Количество выделившегося в

реакции I_2 эквивалентно количеству меди. Титрование ведут по току пары $I_2/2I^-$, т. е. определяют не саму медь, а ее заместитель – иод, количество которого эквивалентно количеству меди.

На катоде Pt(-) идет реакция восстановления $I_2 + 2e \rightarrow 2I^-$.

На аноде Pt(+) – процесс окисления $2I^- - 2e \rightarrow I_2$.

До начала титрования устанавливается максимальный ток, обусловленный наличием пары $I_2/2I^-$ и реакциями на обоих электродах, который в ходе титрования $Na_2S_2O_3$ уменьшается практически до нуля или какого-то минимального постоянного значения, т. к. на электроде Pt(-) процесс прекращен из-за отсутствия I_2 .

4.1. Определение поправочного коэффициента

для 0,05М $Na_2S_2O_3$

Аликвоту 10 см^3 0,05М стандартного раствора $K_2Cr_2O_7$ поместить в колбу для титрования и прибавить 5 см^3 1М H_2SO_4 и 1 г сухого KI. Бюретку заполнить раствором тиосульфата натрия и прибавлять последний порциями по $0,5\text{ см}^3$ до перехода оранжевой окраски раствора бихромата натрия в бледно-желтую (соломенного цвета). Затем в колбу для титрования добавить 6–7 капель раствора крахмала и дотитровать раствор по $0,1\text{ см}^3$ до перехода сине-черной окраски в яркую бледно-голубую, устойчивую во времени. Записать объём титранта, пошедший на титрование. Далее провести ещё два параллельных титрования двух проб бихромата, записывая объём раствора тиосульфата после последнего перехода окраски. Взять средний из трех результатов титрования V .

4.2. Определение содержания меди в контрольном растворе

Контрольный раствор в колбе, вместимостью 100 см^3 , довести до метки дистиллированной водой и перемешать. Аликвотную часть его 25 см^3 пипеткой перенести в ячейку для титрования, добавить 1М раствор серной кислоты по каплям до $pH = 3$. В ячейку добавить примерно 1 г сухого иодистого калия, перемешать, дать постоять 2–3 минуты для завершения реакции. После этого погрузить в ячейку электроды и присоединить в цепь источник питания (батарею). С помощью реохорда задать напряжение 0,02–0,05 В и поддерживать его постоянным в процессе титрования. На микроамперметре должен установиться максималь-

ный ток, записать его значение. Прибавлять раствор тиосульфата по 0,5 см³, записывая показания микроамперметра после каждой порции титранта, до нулевого значения тока или его постоянного минимального значения. Титрование провести с тремя аликвотами. Результаты занести в таблицу

| $V, \text{ см}^3$ титранта | 1 титрование $I, \mu\text{A}$ | 2 титрование $I, \mu\text{A}$ | 3 титрование $I, \mu\text{A}$ |
|-------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| | | | |
| | | | |
| | | | |

5. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

5.1. По данным таблицы построить три кривые титрования в координатах $I - V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ и найти по ним точки эквивалентности (V_i), продолжая кривую до пересечения с осью объемов.

5.2. По результатам титрования бихромата калия по п. 4.1 рассчитать поправочный коэффициент к 0,05М (1/2 Na₂S₂O₃) раствору по формуле

$$K = 10/V,$$

где 10 – аликвота раствора бихромата калия, см³; V – среднее из трех титрований значение объема тиосульфата натрия, пошедшего на титрование бихромата калия.

5.3. По найденным объемам титранта в точке эквивалентности по п. 5.1 рассчитать концентрацию контрольного раствора меди и ее содержание в колбе объемом 100 см³ по формулам титрометрического анализа

$$C_i = \frac{K C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} V_i}{V_{\text{аликвоты}}}, \text{ моль/л};$$

$$m_i = C_i A_{\text{Cu}} V_{\text{колбы}}, \text{ г}$$

где A_{Cu} – атомная масса меди, г/моль.

5.4. Три полученных значения содержания меди обработать статистическими методами (см. Приложение) и представить ко-

нечный результат в форме $m = \bar{m} \pm \varepsilon_t$ при $n = 3$, $\rho = 0,95$ ($\alpha = 0,05$). Результат проверить у преподавателя. Рассчитать относительную погрешность анализа по формуле

$$\delta = \frac{|m_{\text{ист}} - \bar{m}|}{m_{\text{ист}}} \cdot 100\% .$$

6. ТРЕБОВАНИЕ К ОТЧЁТУ

Отчет должен содержать цель работы, аналитическую задачу. Кроме этого, в отчете указать:

- условия титрования (титрант, концентрация, потенциал, электроды, фон, среда);
- схему установки;
- уравнения химических реакций в растворе и на электродах;
- таблицу результатов;
- кривые титрования;
- расчеты (K , C_{Cu} , m_{Cu}), результаты статистической обработки и погрешности результата.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. На чем основан вольтамперометрический метод анализа? Сформулируйте суть этого метода.
2. Какая характеристика полярографической волны используется для качественного анализа, а какая для количественного?
3. В каких условиях ток на микроэлектроде в полярографии имеет предельное значение?
4. От каких факторов зависит величина предельного диффузионного тока?
5. Какие электроды используются в методе вольтамперометрии?
6. Уравнение Ильковича для ртутных капяющего и стационарного электродов и для вращающегося электрода.
7. Что такое вольтамперная кривая? Из каких участков она состоит?
8. Как рассчитать потенциал полуволны на основании вольтамперной кривой?
9. Как проводят количественный элементный анализ вольт-

амперометрическим методом?

10. Охарактеризуйте метод амперометрического титрования.

11. Напишите реакции, протекающие в растворе при титровании раствора $K_2Cr_2O_7$ в присутствии KI тиосульфатом натрия.

ПРИЛОЖЕНИЕ

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

Основные формулы и таблицы

1. Среднее арифметическое $\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$.

2. Стандартное отклонение $S_i = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$.

3. Погрешность среднего арифметического

$$S_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n(n - 1)}} = \frac{S_i}{\sqrt{n}}.$$

4. Доверительный интервал для среднего значения

$$\varepsilon_t = \pm \frac{t_{\alpha, f} \cdot S_i}{\sqrt{n}} = \pm t_{\alpha, f} \cdot S_{\bar{x}},$$

где $t_{\alpha, f}$ – коэффициент Стьюдента находят по таблице при $\alpha = 0,05; f = n - 1$.

Коэффициент Стьюдента ($t_{\alpha, f}$)

| ρ/α^* | Число степеней свободы $f = n - 1$ | | | | |
|-----------------|------------------------------------|------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 0,95/0,05 | 12,7 | 4,30 | 3,18 | 2,78 | 2,57 |
| 0,99/0,01 | 63,7 | 9,92 | 5,84 | 4,60 | 4,03 |

Примечания: * ρ – доверительная вероятность, α – уровень значимости, $\alpha = 1 - \rho$

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аналитическая химия : физико-химические и физические методы анализа: учебное пособие [Электронный ресурс]. – Казань : Издательство КНИТУ, 2013. – 236 с. – Режим доступа: http://biblioclub.ru/index.php?page=book_red&id=259010.
2. Попова, Л. Ф. Инструментальные методы анализа : Практикум по аналитической химии: учебное пособие [Электронный ресурс]. – Архангельск : САФУ, 2014. – 264 с. – Режим доступа: http://biblioclub.ru/index.php?page=book_red&id=436184.
3. Фарус, О. А. Физические и физико-химические методы анализа : лабораторный практикум: учеб.-метод. пособие [Электронный ресурс]. – Москва, Берлин : Директ-Медиа, 2015. – 78 с. – Режим доступа: http://biblioclub.ru/index.php?page=book_red&id=375309.
4. Васильев, В. П. Аналитическая химия: в 2 кн. Кн. 2 Физико-химические методы анализа : учебник для студентов вузов, обучающихся по хим.-технолог. специальностям. – Москва: Дрофа, 2009. – 384 с.
5. Аналитическая химия: сборник вопросов, упражнений и задач: пособие для вузов / В. П. Васильев, Л. А. Кочергина, Т. Д. Орлова; под ред. В. П. Васильева. – Москва: Дрофа, 2003. – 320 с.
6. Аналитическая химия: в 2 кн. Кн. 1 : Титриметрические и гравиметрические методы анализа : учебник для студентов вузов, обучающихся по хим.-технолог. специальностям. – Москва : Дрофа, 2009. – 368 с. <http://www.biblioclub.ru/book/53423/>
7. Аналитическая химия: в 2 кн. Кн. 2: Физико-химические методы анализа : учебник для студентов вузов, обучающихся по хим.-технолог. специальностям. – Москва : Дрофа, 2009. – 368 с. <http://www.biblioclub.ru/book/53422/>

Составитель
Лариса Григорьевна Сивакова

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Методические указания к лабораторным работам
по дисциплине «**Физико-химические методы исследования**»
для обучающихся направлений подготовки 18.03.01 Химическая техноло-
гия и 20.03.01 Техносферная безопасность всех форм обучения

Печатается в авторской редакции

Подписано в печать 09.04.2018. Формат 60×84/16.

Бумага офсетная. Отпечатано на ризографе. Уч.-изд. л. 2,5.

Тираж 20 экз. Заказ.

КузГТУ. 650000, Кемерово, ул. Весенняя, 28.

Издательский центр УИП КузГТУ. 650000, Кемерово, ул. Д. Бедного, 4А.