

# Другие электрохимические методы. Кондуктометрия. Амперометрия



**Лекция 5**

# План

1. Кондуктометрия

1.1. Прямая кондуктометрия

1.2. Кондуктометрическое титрование

2. Амперометрия. Амперометрическое титрование

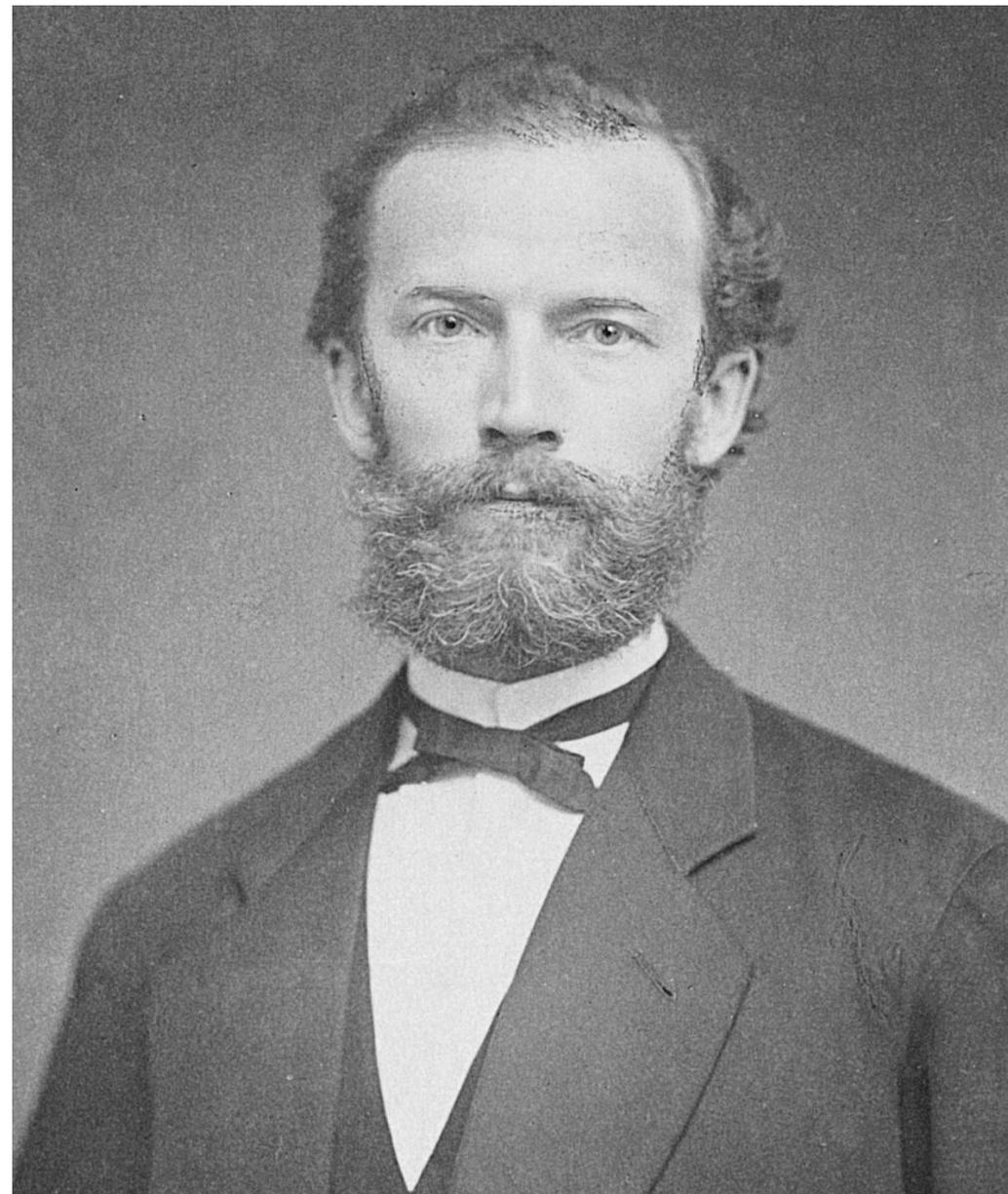
# 1. Кондуктометрия

## *Кондуктометрия*

объединяет группу методов анализа, основанных на измерении удельной электролитической проводимости исследуемых электролитов.



- Кондуктометрия является старейшим, самым простым и наименее селективным из электрохимических методов анализа.
- Метод возник в **1885** г., когда *Кольрауш* выяснил зависимость электропроводности от концентрации.
- В 1923 г. метод вошёл в практику аналитических лабораторий (Кольтгоф), а в 60-ые гг. XX в. появились первые кондуктометрические детекторы в жидкостной хроматографии.



- ***Электролитической проводимостью*** называется способность вещества проводить электрический ток под действием внешнего электрического поля. Единицей измерения электропроводности является  $\text{Ом}^{-1}$  или сименс (См).
- Перенос электричества в растворах электролитов осуществляется ***ионами***.

*Вещества, пропускающие электрический ток (**проводники**) по механизму переноса электричества делятся на 3 класса:*

- проводники первого рода (**электронные**): Ме, полупроводники, сплавы, С, некоторые твердые соли и оксиды;
- проводники второго рода (**ионные**): растворы и расплавы электролитов;
- проводники третьего рода (**смешанные**): растворы щелочных и щелочноземельных Ме в жидком аммиаке, некоторые жидкие сплавы и соли.

- Сопротивление раствора прямо пропорционально расстоянию между электродами  $l$  и обратно пропорционально площади их поверхности  $S$ :

$$R = r (l / S),$$

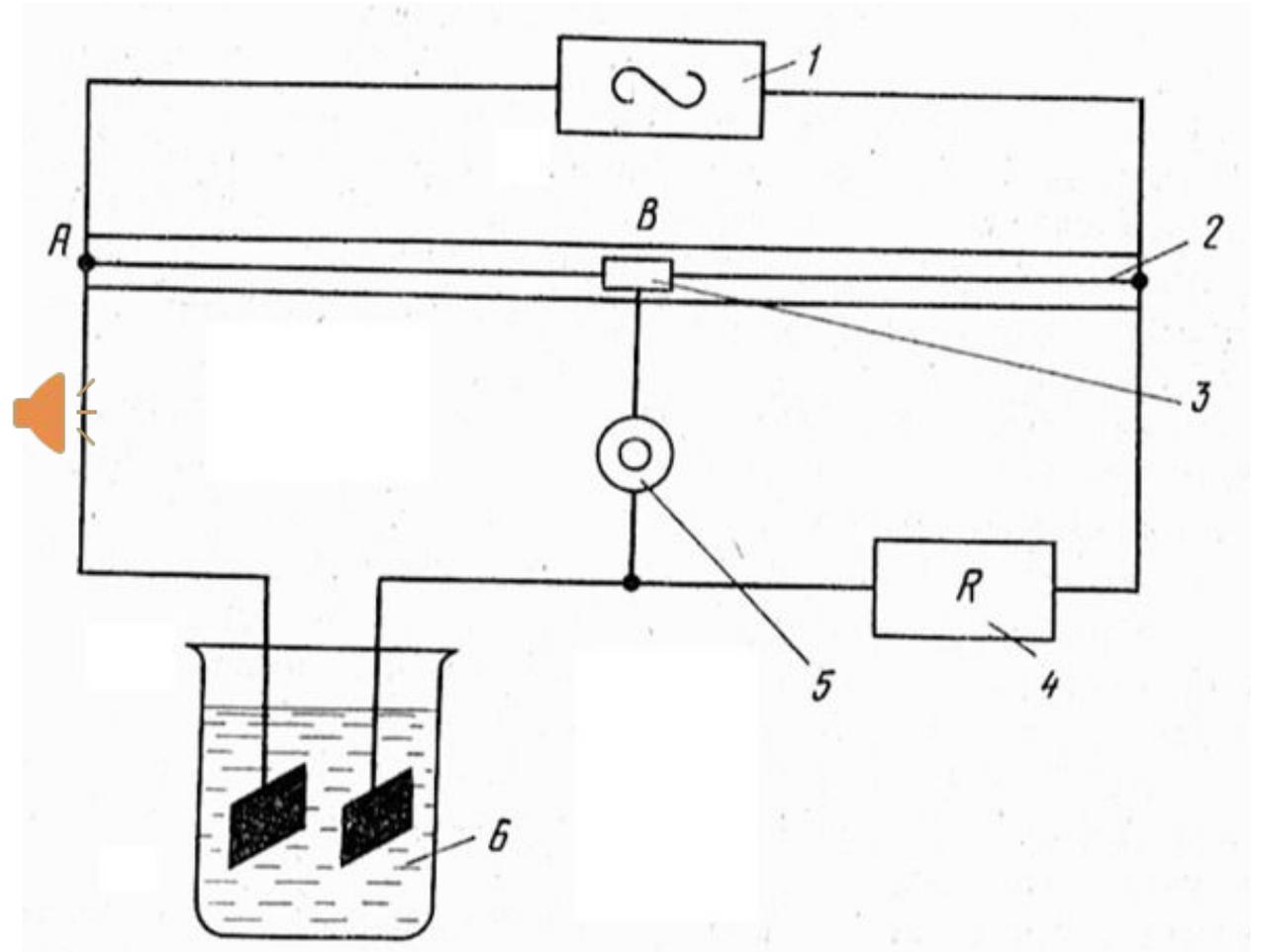
где  $r$  - удельное сопротивление (Ом · см). При  $l = 1$  см и  $S = 1$  см<sup>2</sup>.

Величину, обратную удельному сопротивлению, называют **удельной электропроводностью**  $\chi = 1/r$ . Удельная электропроводность (См · см<sup>-1</sup>) численно равна току (в амперах), проходящему через слой раствора с поперечным сечением, равным единице, под действием градиента потенциала 1 В на единицу длины.

- **Электропроводность** разбавленных растворов электролитов зависит от числа ионов в растворе (т.е. от концентрации), числа элементарных зарядов, переносимых каждым ионом (т. е. от заряда иона), и от скорости движения одинаково заряженных ионов к катоду или аноду под действием электрического поля.
- С учетом всех этих факторов электропроводящие свойства ионов характеризуют эквивалентной ионной электрической проводимостью (подвижностью).
- Для измерения **удельной электропроводности** анализируемого раствора используется **электролитическая ячейка с переменным током**.

# Измерение удельной электропроводности. Схема Кольрауша:

1. источник переменного тока;
2. реохорд;
3. подвижный контакт реохорда;
4. магазин сопротивлений;
5. телефонные наушники;
6. сосуд для измерения электрической проводимости.



- **Эквивалентной электрической проводимостью** называют проводимость раствора, содержащего 1 моль эквивалента вещества и находящегося между двумя параллельными электродами, расстояние между которыми 1 см. Ее единицей измерения является  $\text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ .
- Удельная и эквивалентная проводимость связаны соотношением:

$$l = 1000 \chi / c,$$

где  $c$  – молярная концентрация эквивалента, моль-экв/л.

Кондуктометрия подразделяется на прямую и косвенную.

□ **Прямая кондуктометрия** – это метод определения содержания растворенного вещества путем непосредственного измерения электрической проводимости раствора электролита известной химической природы.

□ **Кондуктометрическое титрование** – метод анализа, основанный на определении эквивалентного объема титранта путем последовательного измерения электрической проводимости анализируемого раствора после добавления очередной порции взаимодействующего с ним титранта.

# 1. Прямая кондуктометрия

В прямой кондуктометрии концентрацию вещества в анализируемом растворе определяют по результатам измерений удельной электропроводности этого раствора.

**Методы определения концентрации** в прямой кондуктометрии:

- метод градуировочного графика;
- расчетный метод:

$$C = \frac{1000 \cdot \chi}{\lambda}$$

$\chi$  - удельной электропроводностью, См;

$\lambda$  - молярная электропроводность, См·м<sup>2</sup>/моль.

- Прямая кондуктометрия используется в качестве метода аналитического контроля *растворов электролитов*.

## **Применение:**

- ✓ анализ бинарных смесей вода – электролит;
- ✓ определение общего содержания электролитов в растворе (например, определение солей в минеральной, морской, речной воде);
- ✓ контроль качества дистиллированной воды ;
- ✓ контроль качества жидких пищевых продуктов (молока, напитков, вин);
- ✓ контроль качества технической воды, используемой в ряде производств – тонкие химические производства, фармацевтические производства, теплотехнические производства (питание котлов), технология водоочистки, оценка загрязнённости сточных вод;
- ✓ оценка чистоты органических растворителей (после экстракции примесей водой);

## Применение (продолжение):

- ✓ оценка чистоты органических растворителей (после экстракции примесей водой);
- ✓ определение жёсткости воды;
- ✓ определение влаги в техническом сырье;
- ✓ динамический контроль химических, текстильных, пищевых производств (т. к. метод легко поддается автоматизации);
- ✓ анализ сложных газовых смесей (по изменению электрической проводимости раствора поглотителя, который селективно реагирует с определяемым газом).

## *Преимущества метода:*

- ✓ простота, высокая чувствительность (до  $10^{-4}$  моль/л);
- ✓ достаточная точность (2 %).

*Недостаток метода:* малая

селективность

кондуктометрического метода существенно ограничивает его применение.



## **2. Кондуктометрическое титрование**

При *кондуктометрическом титровании* к анализируемому раствору прибавляют небольшими порциями титрант, перемешивают раствор и определяют электрическую проводимость раствора.

При добавлении титранта в результате взаимодействия с определяемым веществом изменяется состав ионов в растворе, соответственно изменяется электрическая проводимость раствора.

Строят график зависимости между электрической проводимостью и объемом титранта.

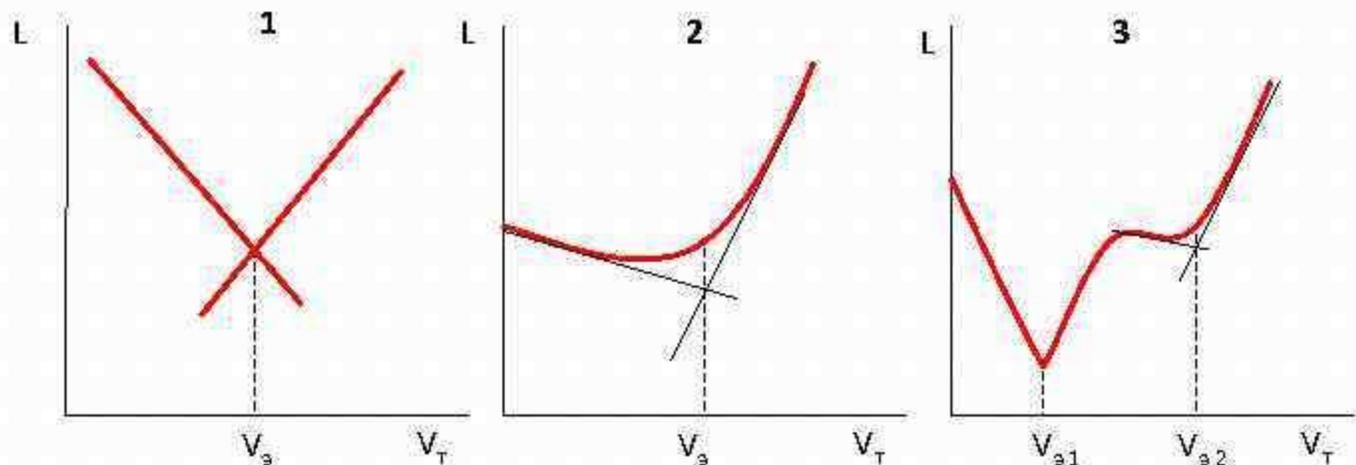
В точке эквивалентности кривая титрования имеет перегиб.

Кондуктометрическое титрование используется при анализе индивидуальных веществ и смесей.

*Точку эквивалентности определяют по изменению электропроводности раствора от объема добавленного титранта.*

Излом на кривой соответствует точке эквивалентности.

## Кривые кондуктометрического титрования

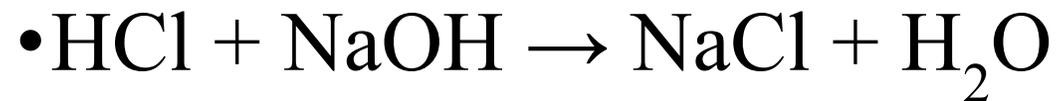


Р-ия необратима, проходит быстро при титровании сильных электролитов.

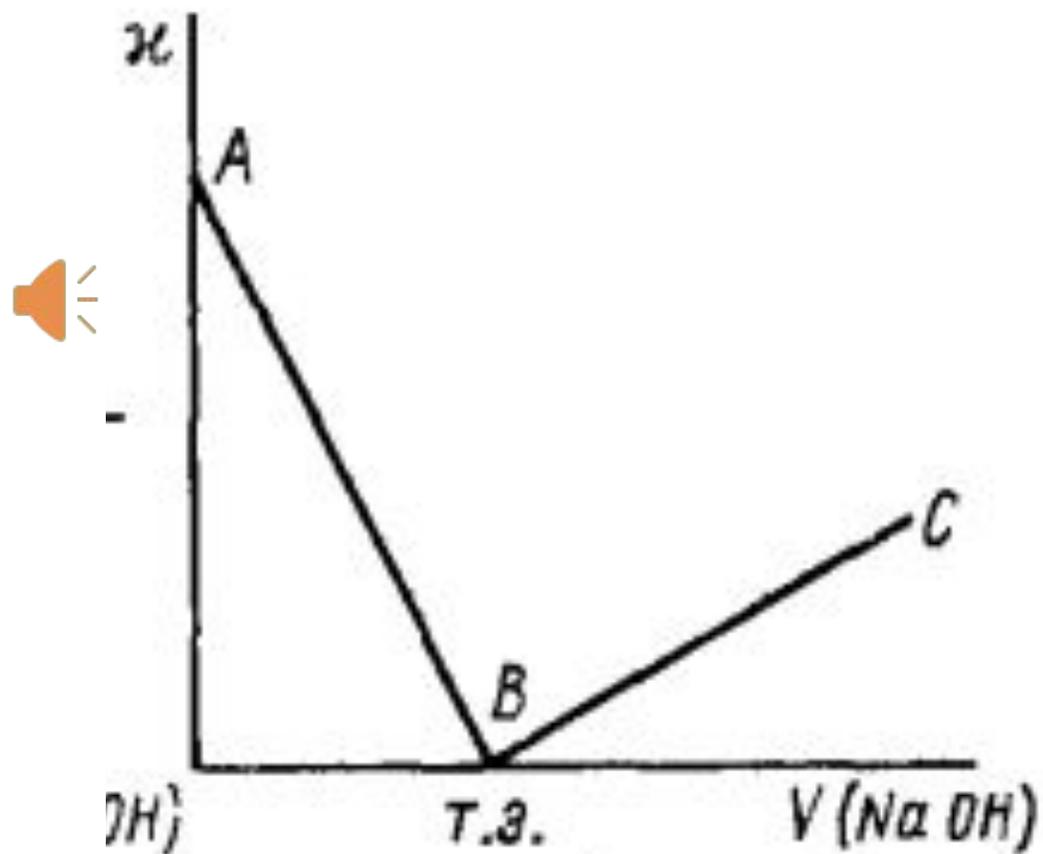
Р-ия обратима из-за гидролиза или растворения осадка при титровании слабых электролитов.

Титрование смеси сильного и слабого электролита.

Для расчёта  $c_{\text{электролита}}$  используется закон эквивалентов.



**Кривая титрования сильной кислоты  
сильным основанием**



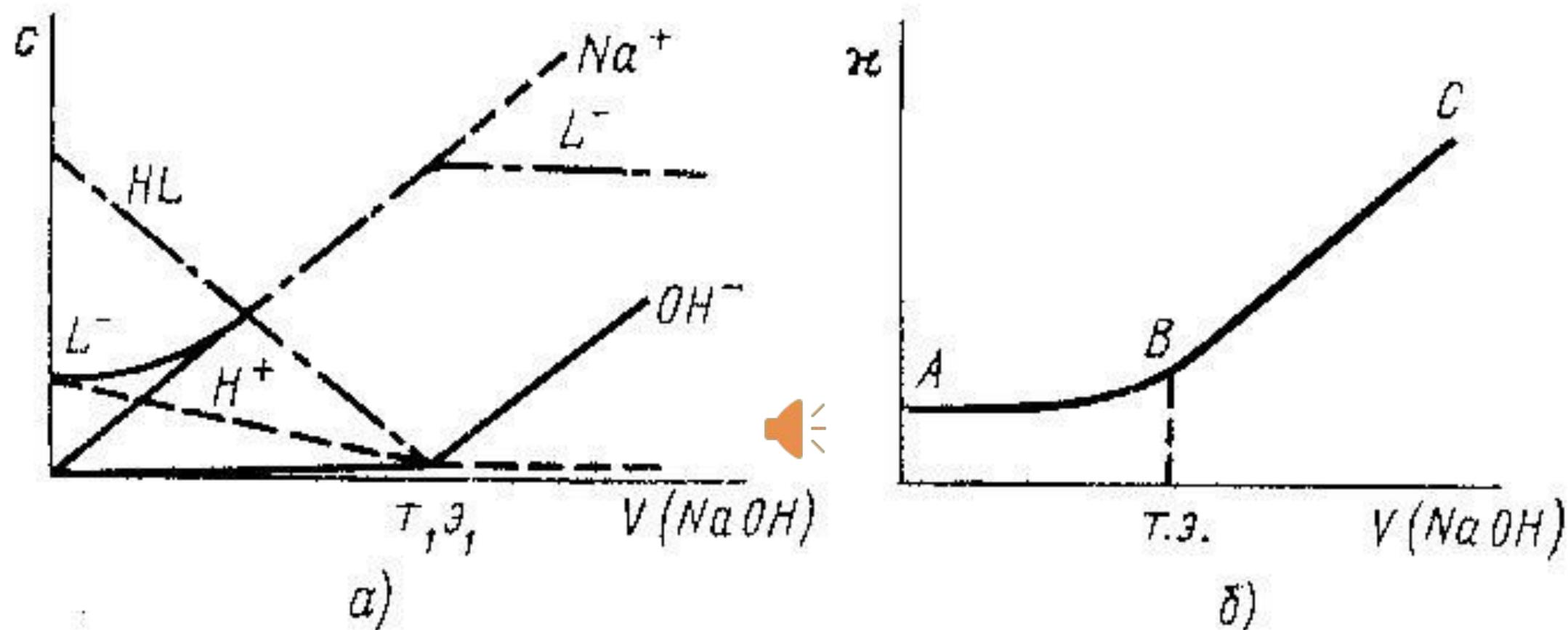


Рис. 8.6. Кондуктометрическое титрование слабой кислоты:  
 а — изменение концентрации частиц; б — изменение удельной  
 электрической проводимости при титровании

# Типы реакций в кондуктометрическом титровании

- 1) кислотно-основные
- 2) окислительно-восстановительные
- 3) реакции осаждения
- 4) реакции комплексообразования

## ***Достоинства кондуктометрического титрования:***

- титрование можно проводить в мутных, окрашенных, непрозрачных средах;
- малая погрешность и высокая чувствительность определения;
- анализ можно автоматизировать.

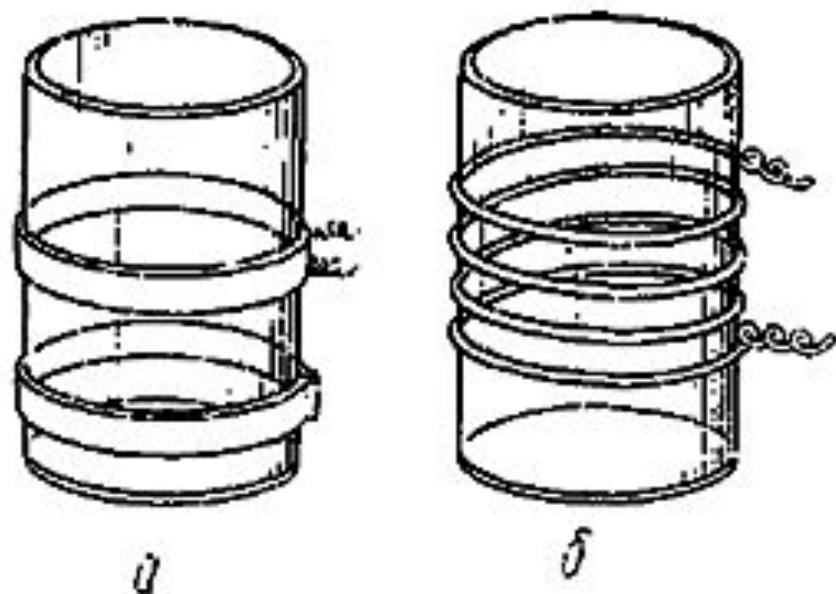
## ***Недостатки кондуктометрического титрования:***

- малая селективность.

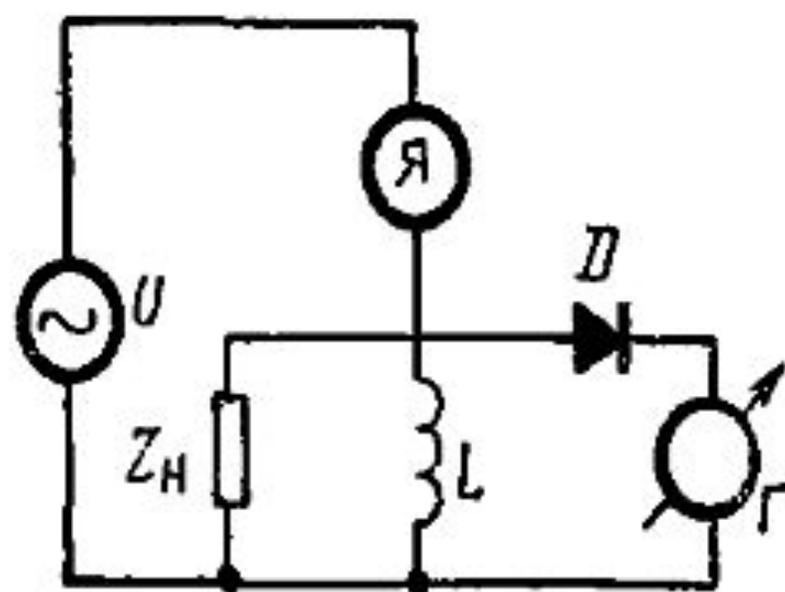
## ***Применение кондуктометрического титрования:***

- титрование сильных и слабых кислот, оснований, аминов в широком диапазоне концентраций; определение многих катионов ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и др.) и анионов ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ , оксалат, тартрат, салицилат и др.), общей жесткости .
- Высокочастотное кондуктометрическое титрование.

- **Высокочастотное кондуктометрическое титрование** отличается от обычного кондуктометрического титрования отсутствием непосредственного контакта исследуемого раствора с электродами и использованием тока очень высокой частоты (1–100 МГц).
- Данный метод основан на регистрации изменений слагаемого высокочастотной электропроводности ( $G$ ) в зависимости от концентрации определяемого электролита в процессе титрования.
- В случае *высокочастотных методов* ячейку с анализируемым раствором помещают между металлическими пластинками - ячейки конденсаторного типа или внутрь индукционной катушки - индуктивные ячейки.



**Рис.5** Виды электролитических ячеек для высокочастотного титрования:  
**а** – ячейка конденсаторного типа,  
**б** – индукционная ячейка.



**Рис.6** Схема высокочастотного титрования: **U**-источник тока, **Я**- электролитическая ячейка, **Z<sub>н</sub>**- сопротивление, **Г** – гальванометр, **L**- индукционная катушка

# Типы кондуктометров

*1. Кондуктометр с датчиком наливного типа, то есть в него наливают исследуемый раствор.*



# Типы кондуктометров

## 2. Портативный кондуктометр погружного типа.

Например: Определитель чистоты воды.

**Чистота** - важнейший фактор для использования воды как в лабораторных, так и в промышленных целях. PWT - идеальный определитель чистоты воды во всех областях, где применяется дистиллированная и деионизированная вода (аналитика, электроника, химические реактивы, биологические исследования, медицина и т.д.).

**PWT** - первый карманный определитель чистоты воды, работающий с разрешением наноСм (0.001 мкСм)!

Прибор выполнен в прочном пластмассовом корпусе, обеспечивающим надежную защиту от механических повреждений и воздействия вредных условий при промышленном использовании.



кондуктометры PWT

# Типы кондуктометров

*3. Кондуктометр погружного типа (не портативный).*



# Решение задач

*Задача 1. Сопротивление ячейки с 0,1 моль-экв/л раствором NaCl равно 46,8 Ом. Площадь каждого электрода 1,50 см<sup>2</sup>, а расстояние между ними 0,75 см. Определите удельную и эквивалентную электрическую проводимость.*

*Решение: 1. Электрическая проводимость раствора вычисляется по формуле:*

$$L = 1 / \rho = 1 / 46,8 = 0,0214 \text{ Ом}^{-1} = 0,0214 \text{ См.}$$

*2. Рассчитываем удельную электрическую проводимость:*

$$\chi = L l / S; \chi = (0,0214 \cdot 0,75 / 1,50) = 0,0107 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} = 0,0107 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}.$$

*3. Рассчитываем эквивалентную электрическую проводимость:*

$$\lambda = (\chi \cdot 1000) / c = (0,0107 \cdot 1000) / 0,1 = 107 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1} = 107 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}.$$

*Ответ:  $c = 0,0107 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ ;  $\lambda = 107 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ .*

# Решение задач

*Задача 2. При кондуктометрическом титровании 50 мл раствора HCl 0,01 моль-экв/л NaOH были получены следующие данные:*

$V_{\text{NaOH, мл}}$	0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0
$C_{\text{см. м-1}}$	1,50	1,09	0,67	0,63	0,99	1,35

*Рассчитайте концентрацию HCl по данным кондуктометрического титрования.*



• **Решение:** Строим график кондуктометрического титрования в координатах :  $C - V$  (удельная электрическая проводимость – объем раствора титранта) и определяем по графику точку эквивалентности (5,0 мл раствора NaOH). Рассчитываем молярную концентрацию эквивалента раствора HCl из соотношения:

$$C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) = C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})$$

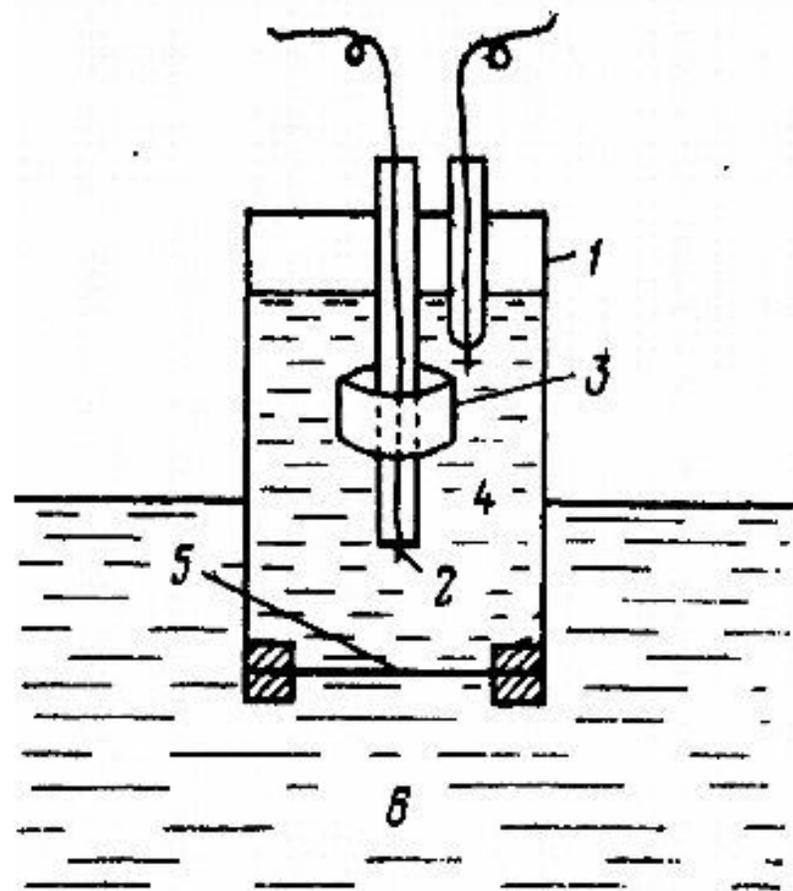
$$C(\text{HCl}) = C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) / V(\text{HCl}) = 0,01 \cdot 5,0 / 50 = 0,001 \text{ моль-экв/л}$$

Ответ: 0,001 моль-экв/л.

# **2. Амперометрия. Амперометрическое титрование**

- Метод *амперометрии* основан на измерении предельного диффузионного тока, проходящего через раствор при фиксированном напряжении между индикаторным электродом и электродом сравнения.
- По принципу амперометрии работают миниатюрные электрохимические ячейки, служащие датчиками на выходе колонок жидкостных хроматографов.

## Прямая амперометрия. Кислородный датчик Кларка (1953 г.)



Корпус - 1, индикаторный (платиновый) электрод - 2, вспомогательный цилиндрический электрод - 3, раствор электролита (KCl) - 4, полимерная проницаемая мембрана - 5, анализируемый раствор - 6.

Ток восстановления кислорода на катодно-поляризованном платиновом электроде определяется скоростью диффузии кислорода из анализируемого раствора.

Измеряемый ток пропорционален концентрации  $O_2$  в широком интервале содержаний:

$$i = nFA C_{O_2} P_m / l$$

$P_m$  - проницаемость мембраны;

$A$  - площадь индикаторного электрода;

$l$  - толщина мембраны.

**Амперометрическое титрование** представляет собой электрометрический метод анализа, основанный на измерении величин предельного диффузионного тока, наблюдаемого на отдельном электроде в процессе титрования.

При **амперометрическом титровании** точку эквивалентности определяют по излому кривой ток - объем добавляемого рабочего раствора.

Величина предельного диффузионного тока прямо пропорциональна концентрации деполяризатора находящегося в растворе и участвующего в электрохимическом процессе. Эта зависимость выражена **уравнением Ильковича**:

$$I_d = 607 \cdot z \cdot D^{1/3} \cdot m^{2/3} \cdot \tau^{1/6} \cdot C$$

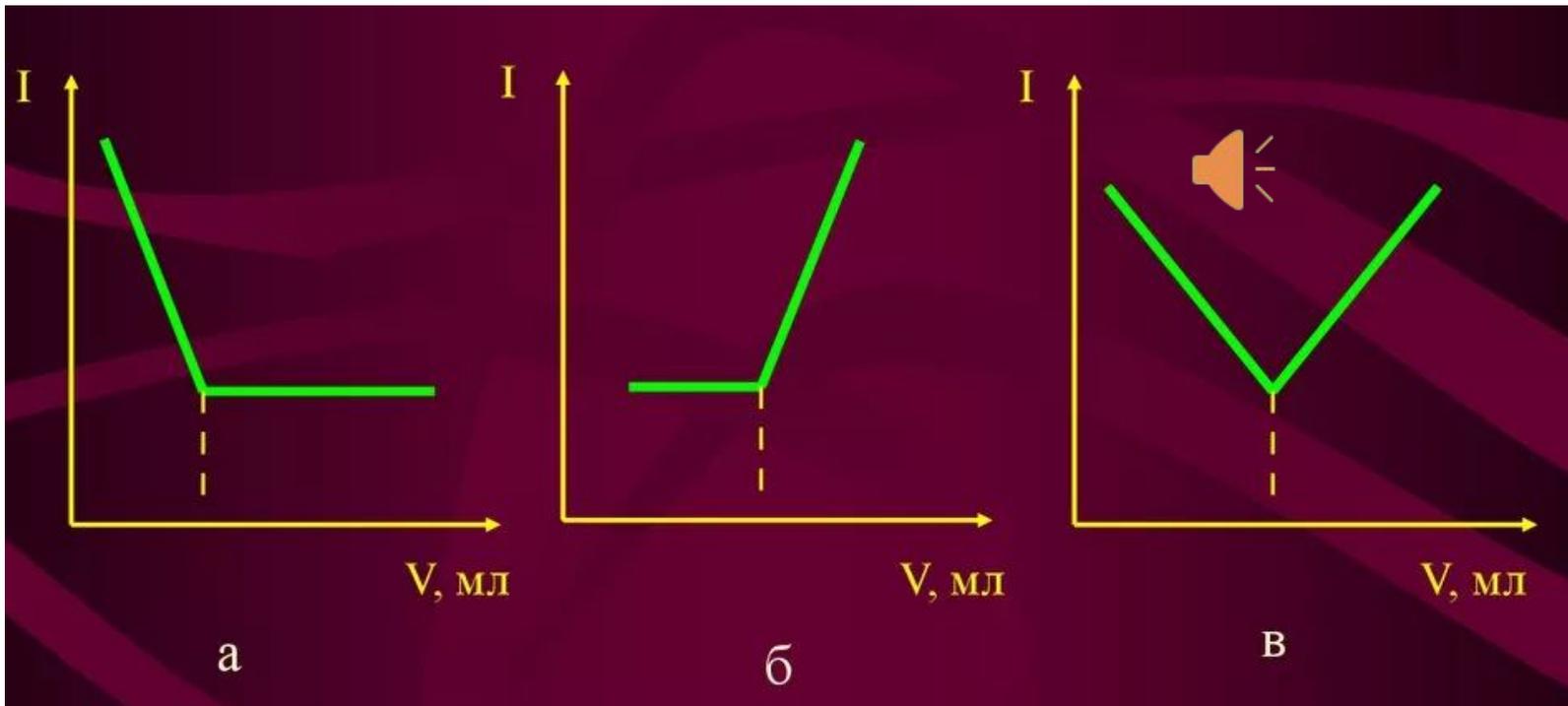
где **z** - заряд иона; **m** - скорость течения ртути, мг/с; **τ** - период капания, с;  
**D** - коэффициент диффузии, см<sup>2</sup>/с; **C** - объёмная концентрация анализируемого вещества.



**Типичная установка амперометрического титрования**

# Кривые амперометрического титрования

При значении потенциала  $E = I$  строят кривую зависимости силы тока от объема титранта и графически находят точку эквивалентности. Если химическая реакция протекает ступенчато, то на кривой титрования возможны ступеньки и изломы.



*а - определяемое вещество электрохимически активно, а титрант электрохимически неактивен; б - определяемое вещество электрохимически неактивно, а титрант электрохимически активен; в - определяемое вещество и титрант электрохимически активны.*

# Типы реакций в амперометрическом титровании

## 1) Реакции осаждения

При титровании по методу осаждения необходимо учитывать растворимость образующегося соединения, возможность влияния природы и кислотности титруемого раствора на состав образующихся осадков.



## 2) Реакции комплексообразования

Реакции образования устойчивых воднорастворимых комплексных соединений часто используют в амперометрическом титровании для определения различных элементов. В качестве комплексообразующего реагента-титранта наиболее широкое применение получил ЭДТА, который с ионами многих металлов образует прочные комплексы постоянного состава с отношением комплексообразования к лиганду 1:1.

# Типы реакций в амперометрическом титровании

## 3) Реакции окисления-восстановления

В качестве титрантов используют  $K_2C_2O_7$ ,  $Ce(SO_4)_2$ ,  $KBrO_3$ ,  $I_2$  - для определения восстановителей.

$FeSO_4$ ,  $Na_2S_2O_3$  - для определения окислителей.



# Достоинства амперометрического титрования

- 1) высокая точность и чувствительность;
- 2) несложное аппаратное оформление;
- 3) возможно проведение в разбавленных (до  $10^{-5}$  моль/л), мутных, окрашенных растворах;
- 4) нет необходимости удалять растворенный кислород.

# Практическое применение

- анализ минерального сырья и продуктов его переработки,
- анализ природных вод и промышленных растворов,
- анализ почв (определение микроэлементов),
- анализ фармацевтических препаратов,
- анализ различных органических соединений.

# Решение задач

**Задача 1.** Определите содержание (г)  $Fe^{2+}$  в навеске исследуемого вещества, если после проведения амперометрического титрования раствором 0,01 моль-экв/л  $K_2Cr_2O_7$  с титром по  $Fe^{2+}$   $2,8 \cdot 10^{-4}$  г/мл получены следующие результаты:

$V_{K_2Cr_2O_7}$ , мл	0,00	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	0,70	0,80
$I$ , мкА	120	80	60	40	20	10	10	10

**Решение:** Строим график. Находим точку эквивалентности по графику амперометрического титрования. Объем раствора  $K_2Cr_2O_7$  в точке эквивалентности 0,55 мл. Рассчитываем содержание  $Fe^{2+}$  в анализируемой навеске исследуемого вещества:

$$m(Fe^{2+}) = V_{K_2Cr_2O_7} \cdot T_{K_2Cr_2O_7/Fe^{2+}} = 0,55 \cdot 2,8 \cdot 10^{-4} = 1,54 \cdot 10^{-4} \text{ г.}$$

Ответ:  $1,54 \cdot 10^{-4}$  г.

# Решение задач

*Задача 2. При полярографировании стандартных растворов соли цинка определено:*

$C_{Zn^{2+}}, \%$	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50
$h, \text{мм}$	8,0	14,0	22,0	28,0	37,0

*Вычислите содержание цинка в анализируемом растворе методом калибровочного графика, если высота полярографической волны ( $h$ ) раствора 25,0 мм.*

*Решение:* Строим график зависимости высоты полярографической волны  $h$  от содержания цинка (%). По графику находим содержание цинка, которое составляет 0,35 %.

**Ответ:** 0,35%.