

The background features a light blue gradient with several 3D-rendered, semi-transparent blue spheres of varying sizes. In the background, there are faint, dark blue chemical structures, including a benzene ring and a chain of atoms. At the bottom, there are decorative blue and white curved shapes.

**Аналитическая химия**

**4 семестр, Лекция 4.  
Модуль 1. Электрохимические методы анализа.**

# **Потенциометрическое титрование. Практическое применение потенциометрии**

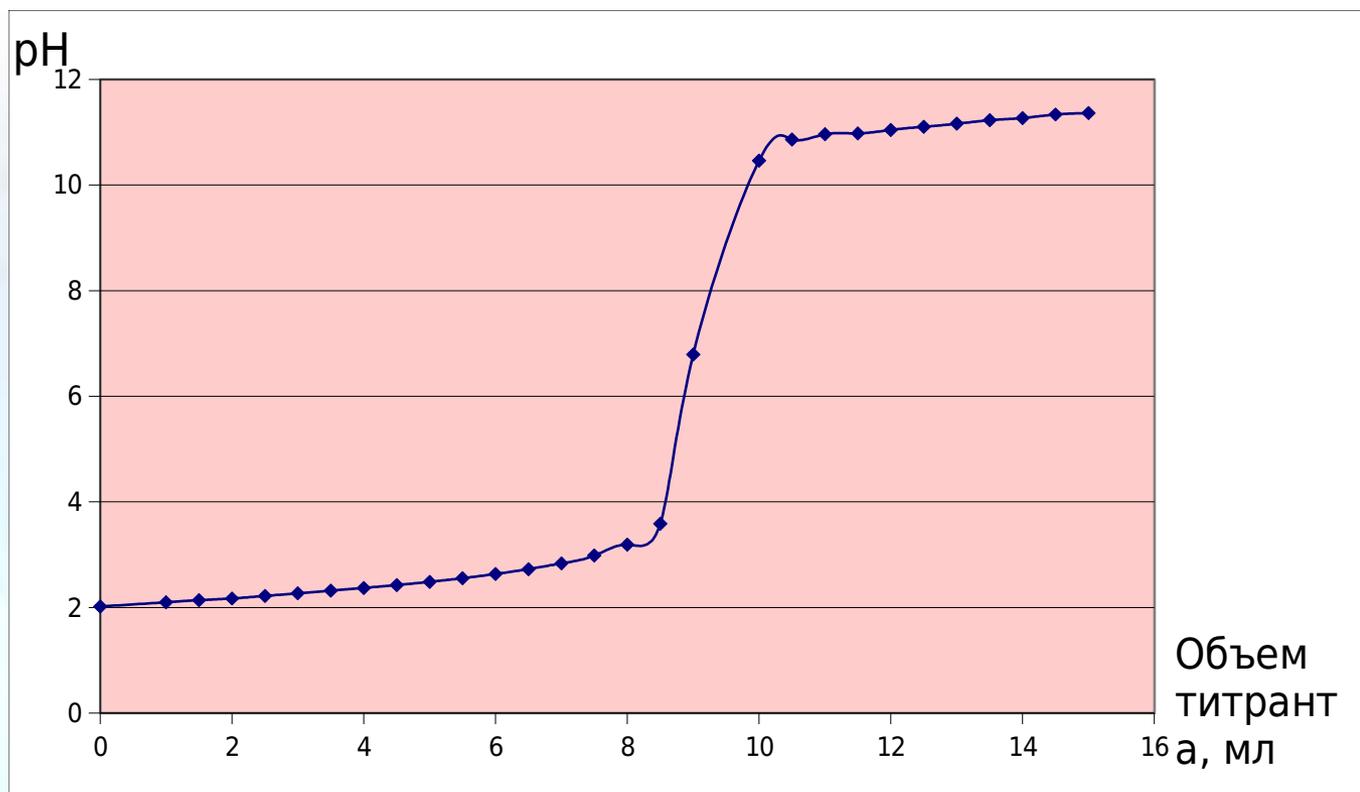
- 1. Потенциометрическое титрование. Построение дифференциальных кривых.**
- 2. Примеры потенциометрических определений (рН, катионы и анионы)**
- 3. Методические и инструментальные погрешности потенциометрии.**
- 4. Метрологические характеристики потенциометрии.**

# Потенциометрическое титрование

Роль потенциометрии - индикация КТТ.



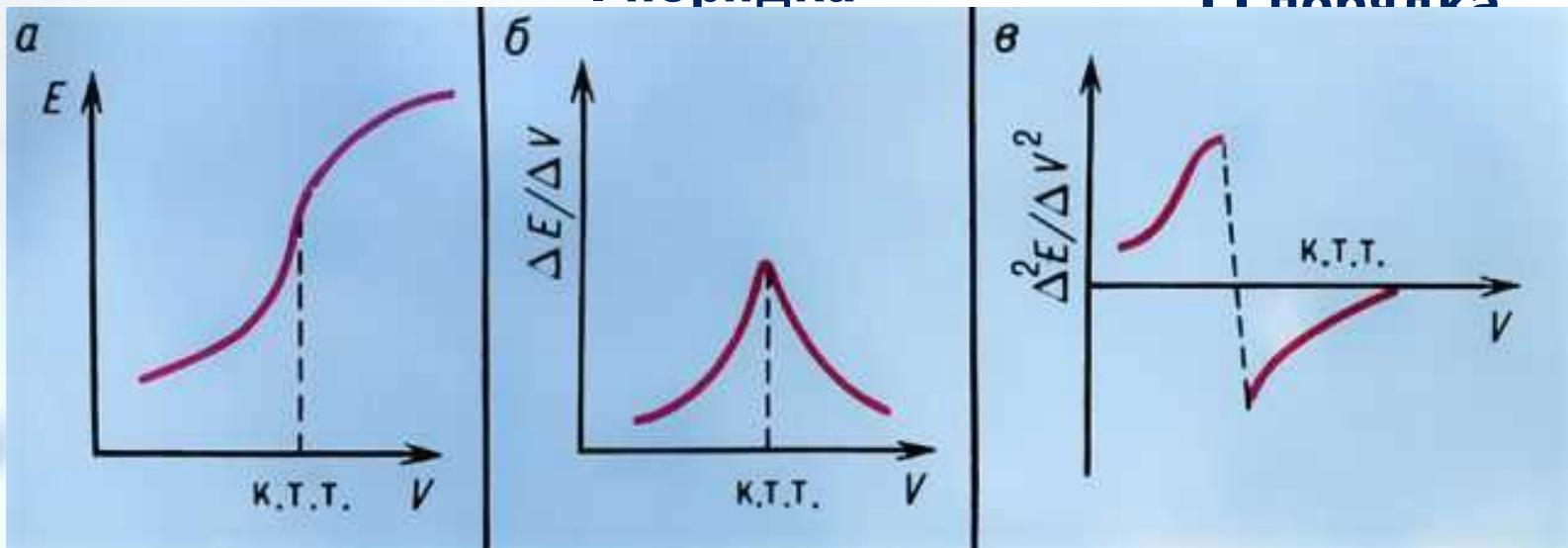
# Интегральная кривая титрования



# Кривые титрования

б-  
дифференциальная  
я  
I порядка

в-  
дифференциальная  
я  
II порядка



# Обработка результатов потенциометрического титрования

Производные вычисляют по приращениям сигнала и объема.

Вычисление первой производной:

$$\frac{dE}{dv} = \frac{\Delta E}{\Delta v};$$

$$\Delta E = E_{\text{предыдущее}} - E_{\text{следующее}};$$

$$\Delta v = v_{\text{предыдущее}} - v_{\text{следующее}};$$

**Какому значению абсциссы (объема)  
приписать вычисленное значение  
производной?**

$$\frac{dE}{dv} = \frac{\Delta E}{\Delta v};$$

$$\Delta E = E_{\text{предыдущее}} - E_{\text{следующее}};$$

$$\Delta v = v_{\text{предыдущее}} - v_{\text{следующее}};$$

$\Delta E$

$\Delta v$

# Обработка результатов потенциометрического титрования

Вычисление второй производной - по приращениям  
первой :

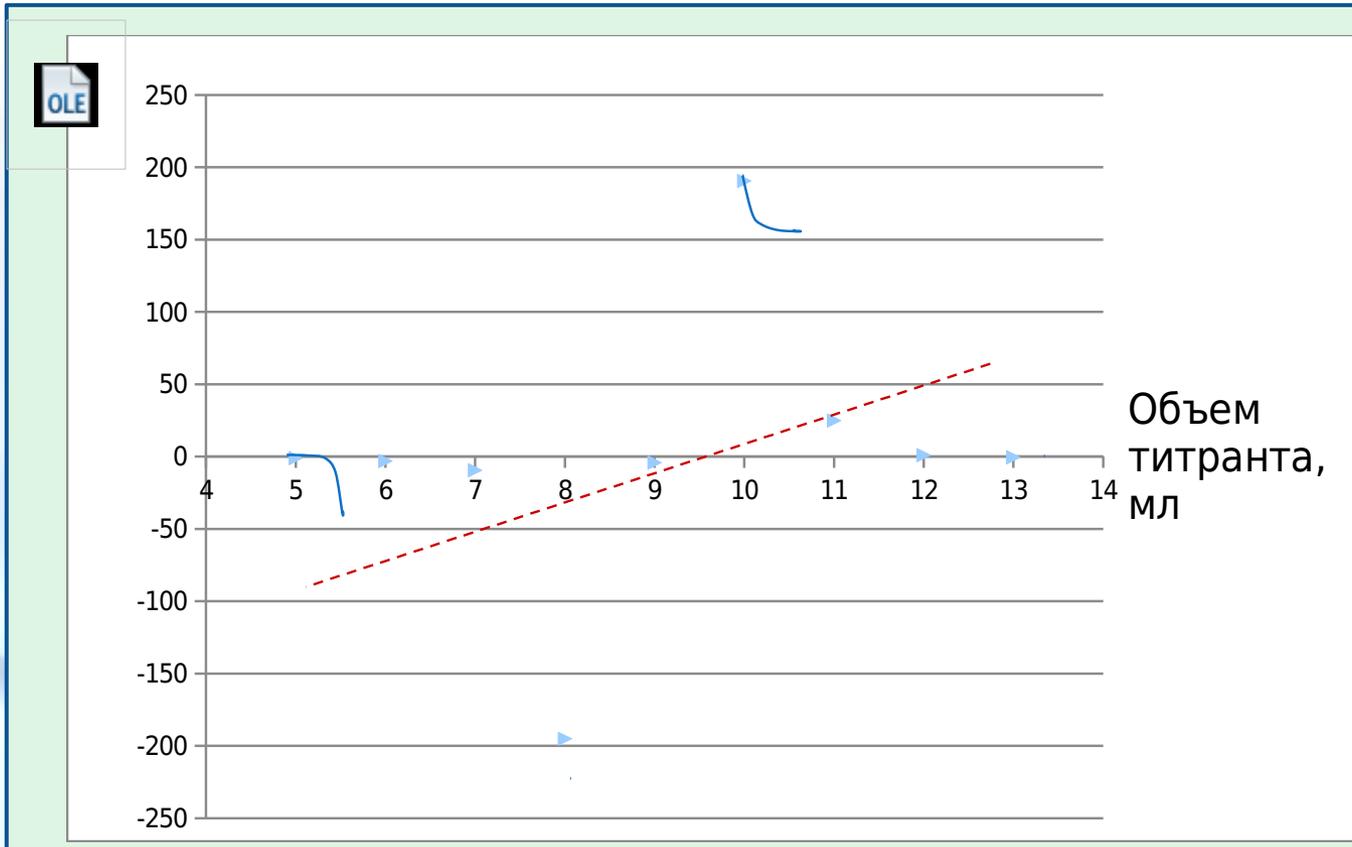
$$\frac{d^2 E}{dv^2} = \frac{\Delta^2 E}{\Delta v^2};$$

$$\frac{\Delta^2 E}{\Delta v^2} = \frac{\Delta \frac{\Delta E}{\Delta v}}{\Delta v} = \frac{\frac{\Delta E}{\Delta v} \text{ предыдущее} - \frac{\Delta E}{\Delta v} \text{ следующее}}{\Delta v};$$

Объем титранта, мл		Разность потенциалов, мВ	$\Delta E$	$\Delta v$	$\frac{\Delta E}{\Delta v}$	$\Delta \left( \frac{\Delta E}{\Delta v} \right)$	$v^*$	$\Delta v$	$\frac{\Delta^2 E}{\Delta v^2}$
0		260.6							
	2.5		28.1	-5	-5.6				
5		232.5				3.4	4	-3	-1.1
	5.5		9.0	-1	-9.0				
6		223.5				3.0	6	-1	-3.0
	6.5		12.0	-1	-12.0				
7		211.5				9.4	7	-1	-9.4
	7.5		21.4	-1	-21.4				
8		190.1				195.1	8	-1	-195.1
	8.5		216.5	-1	-216.5				
9		-26.4				4.1	9	-1	-4.1
	9.5		220.6	-1	-220.6				
10		-247.0				-190.6	10	-1	190.6
	10.5		30.0	-1	-30.0				
11		-277.0				-25	11	-1	25
	11.5		5.0	-1	-5.0				
12		-282.0				1.0	12	-1	1.0
	12.5		6.0	-1	-6.0				
13		-289.0				0.5	13	-1	-0.5
	13.5		6.5	-1	-6.5				

# Дифференциальная кривая титрования II порядка

20мл раствора HCl титруют раствором 0.023моль/л NaOH



# Практическое применение ПОТЕНЦИОМЕТРИИ в анализе



# Ионы, для которых выпускают коммерческие мембранные электроды

С твердыми мембранами

**F<sup>-</sup>;**  
**Cl<sup>-</sup>; Br<sup>-</sup>; I<sup>-</sup>; S<sup>2-</sup>; CN<sup>-</sup>;**  
**Cu<sup>2+</sup>; Cd<sup>2+</sup>; Pb<sup>2+</sup>;**  
**Ag<sup>+</sup>;**

С жидкостными мембранами

**K<sup>+</sup>;**  
**Ca<sup>2+</sup>; Mg<sup>2+</sup>;**  
**Анионы - NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ; ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> ; BF<sub>4</sub><sup>-</sup> ; SCN<sup>4-</sup>**



Со стеклянными мембранами

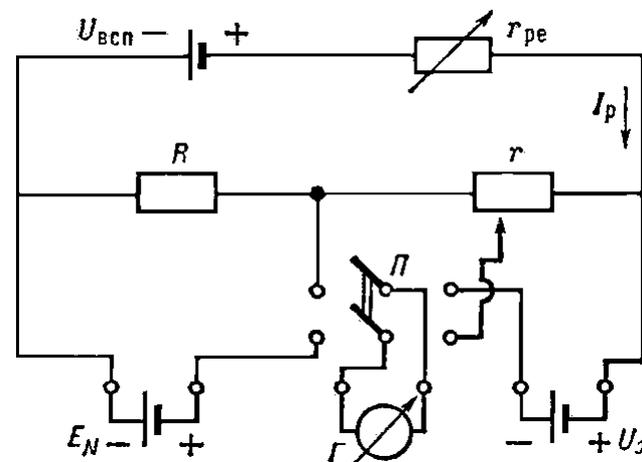
**K<sup>+</sup> ; Na<sup>+</sup>**

# Приборы для потенциометрических измерений

**ПРОБЛЕМА:** через ячейку в процессе измерений не должен протекать заметный ток.

## КАК РЕШАЮТ:

- 1) Измеряют разность потенциалов по компенсационной схеме (мост Уитстона);
- 2) Используют милливольтметры с высоким входным сопротивлением и усилением сигнала (рН-метры и ионометры)



<http://dic.academic.ru/dic.nsf/bse/97509/Компенсационный>

Образец текста

Второй уровень

Третий уровень

Четвертый уровень

Пятый уровень



# Определение фторида

## В чем

### определяют:

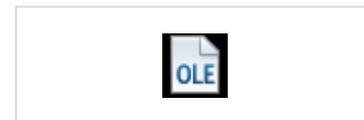
- вода питьевая;
- воды природные и сточные;
- почва;
- воздух;
- зубная паста и др.

## Электрод:

Твердая мембрана из  $\text{LaF}_3$  (Eu)



**Проблема:** в объектах анализа ионы фторида замаскированы:



## Как решают:

Демаскируют, добавляя в анализируемые растворы Буфер Регулирования Общей Ионной Силы (БРОИС).

Состав БРОИС: 1 моль/л  $\text{NaCl}$ ;  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (pH 5.0-5.5); 0.01 моль/л циклогександиамин-тетрауксусной кислоты

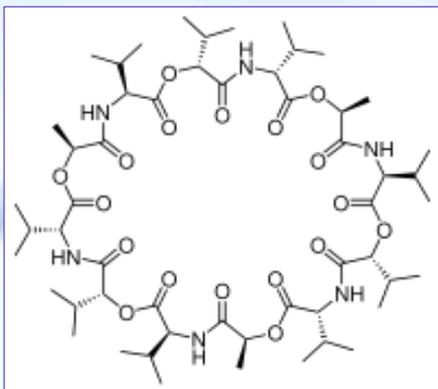
# Определение ионов K<sup>+</sup>

## Электрод:

Жидкостная (пленочная) мембрана ;

Электродноактивное вещество: нейтральный переносчик

## **ВАЛИНОМИЦИН**



## В чем определяют:

-биологические жидкости (плазма и сыворотка крови).

98% калия в организме находится внутри клеток.

Нормальная концентрация калия в плазме крови – 3,5 - 4,5 ммоль/л.



# Определение нитратов

## Электрод:

Жидкостная (пленочная) мембрана ;

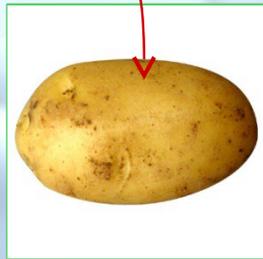
Электродноактивное вещество: ионообменник (четвертичное аммониевое основание)

$R_4N^+ - NO_3^-$

ПДК: 150-300 мг/кг;



250 мг/кг;



150-300 мг/кг;



600-800 мг/кг;



## В чем определяют NO<sub>3</sub>- :

- питьевая вода- ПДК 50 мг/л;
- овоци;
- мясо;
- другие продукты питания.

## Проблемы:

Мешают ионы Cl<sup>-</sup>.

## Как решают:

Добавляют Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



# Источники погрешностей в потенциометрии

## Методические:

- Различия в значениях коэффициентов активности и диффузионного потенциала для анализируемого и градуировочных растворов – непостоянство ;
- Отклонения от линейности;
- Помехи, связанные с селективностью:

$E$

$$E = E + k \lg(c_A + K_{A,B}^{Pot} c_B^{\frac{z_A}{z_B}})$$

## Инструментальные:

- за счет погрешностей измерения аналитического сигнала при определении и градуировке:

$$c_x = 10^{\frac{E - E_s}{k}} ; \quad E = E_s - k \lg c_s ;$$

# Оценка инструментальных погрешностей в потенциометрии

## Ориентировочная:

Когда  $E$  изменяется на 1 мВ, концентрация однозарядных ионов изменяется на 4%; двухзарядных – на 8%.

## По формулам распространения погрешностей:

- Аналитическая функция: 
$$c_x = c_s 10^{\frac{E-E_s}{k}}$$
- Формула распространения погрешностей:

$$s_c^2 = \frac{c}{E}^2 s_E^2 + \frac{c}{E_s}^2 s_{E_s}^2 + \frac{c}{k}^2 s_k^2 + \frac{c}{c_s}^2 s_{c_s}^2;$$

# Оценка инструментальных погрешностей в потенциометрии

По формулам распространения погрешностей:

- Относительное стандартное отклонение концентрации равно:

**Вывод:** Оно зависит от подбора градуировочного раствора;

**Пример:** когда  $c_s$  и  $c$  различаются в 10 раз  
при  $sE = 1$  мВ при  $sE = 0.2$  мВ

$$\frac{s_c}{c} = 0.09 \text{ или } 9 \%$$

$$\frac{s_c}{c} = 0.025 \text{ или } 2.5 \%$$

# Характеристики и преимущества потенциометрии

1. **Аналитический сигнал** линейно зависит от **логарифма** концентрации.

2. **Диапазон линейности**  $10^{-5}$ - $10^{-1}$  моль/л.

3. **Предел определения:**

в зависимости от ИЭ - от  $10^{-6}$  моль/л до  $10^{-4}$  моль/л.

4. **Селективность** - в соответствии с селективностью ИЭ;

( Высокая селективность - F<sup>-</sup>, СЭ; невысокая - NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, -СЭ).

5. **Чувствительность** - значение  $k$ ; тем меньше, чем больше заряд иона:

$$E = E_0 + k \lg(c_A + K_{AB} \frac{c_B}{z_A})$$

6. **Относительное стандартное отклонение** результата анализа - зависит от **прецизионности** прибора и заряда определяемых ионов:

несколько % для однозарядных ионов, в 2 раза больше для двухзарядных, в 3 раза больше для трехзарядных.

7. **Длительность анализа:** метод экспрессный.

8. **Приборы** : простые, можно использовать вне лаборатории.

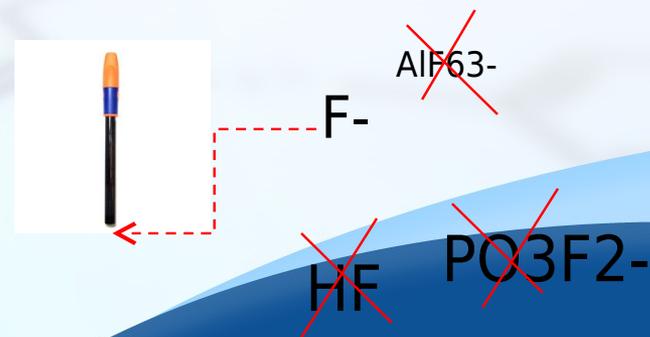
9. **Трудоемкость:** невысокая.

10. Легко **автоматизировать**.

11. Один из немногих методов, который позволяет определять

**равновесную концентрацию или активность конкретной ионной формы**

:



Вставка рисунка

**СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!**