

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ
СУМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

А.П. Манжос

**КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ
ПО КУРСУ “СПЕЦРАЗДЕЛЫ ХИМИИ”
ЧАСТЬ 1**

**НА ТЕМУ:
«ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА»**

*для студентов специальности 7.090101
дневной формы обучения*

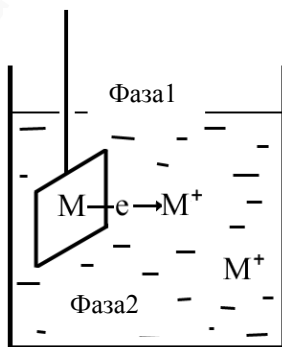
УТВЕРЖДЕНО
редакционно-издательским
советом университета.
Протокол № 2 от 09.04.2003г.

СУМЫ ИЗД-ВО СУМГУ 2003

ВВЕДЕНИЕ

Электрохимические методы применяют в различных областях науки и техники в качестве эффективных методов исследования и анализа. Им присущи высокая чувствительность, экспрессность, универсальность (это методы многоэлементного анализа и позволяют определять несколько компонентов смеси одновременно) и в то же время селективность. С их помощью можно определять разнообразные неорганические и органические вещества в очень широком интервале концентраций (от нг/л до г/л) и анализировать как водные, так и неводные растворы. В последнее десятилетие электрохимические методы стали стандартными методами контроля содержания токсичных веществ в объектах окружающей среды. Как и любые другие методы, электрохимические методы имеют ряд существенных недостатков, лимитирующих их применение, но об этом речь пойдет позже.

В основе электрохимических методов исследования и анализа лежит изучение и использование процессов, протекающих на поверхности электрода или в межэлектродном пространстве. Аналитический сигнал



возникает в результате электрохимической реакции, то есть гетерогенной реакции переноса электронов или ионов через границу раздела электропроводящих фаз. Одной из фаз является электрод, другой – раствор электролита. Если данный электрод сделан из металла, то эта фаза является проводником I рода, т.е. для нее характерна электронная проводимость. Раствор электролита – это проводник II рода, и он обладает ионной проводимостью. Вспомним, что для проводников II рода выполняется закон Ома. Измеряемым параметром, интенсивность которого функционально связана с концентрацией определяемого вещества, может служить потенциал (E, В), сила тока (I, мкА или мА), сопротивление (R, Ом), количество электричества (Q, Кл).

Варианты электрохимических методов

Прямые методы - это методы, основанные на использовании функциональной зависимости измеряемого параметра от концентрации определяемого вещества:

$$E(I, R, Q) = f(c).$$

Косвенные методы – с помощью этих методов $E(I, R, Q)$ измеряют с целью нахождения конечной точки титрования определяемого вещества подходящим титрантом

$$E(I, R, Q) = f(V_{\text{титр}}).$$

Для выполнения и прямых, и косвенных электрохимических определений нужна электрическая цепь, состоящая из электрохимической ячейки (пара электродов в

растворе электролита), и внешней цепи (металлические проводники и измерительное устройство).

1 ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЯЧЕЙКА

Простейшая электрохимическая ячейка изображена на рис.1. Это устройство позволяет реализовать уникальную особенность окислительно-восстановительных реакций – их способность протекать не только при непосредственном контакте Ox и Red , но и при их пространственном разделении.

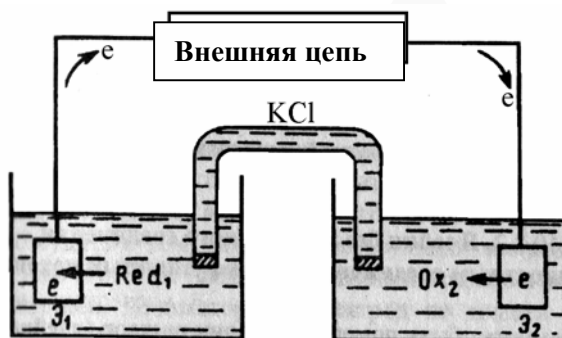


Рисунок 1 – Электрохимическая ячейка

Во избежание непосредственного контакта Ox и Red поместим их в отдельные сосуды, а для замыкания электрической цепи используем солевой мостик, заполненный KCl .

Если соединить внешние проводники, то в цепи пойдет ток: в фазе электрода его переносят электроны, в растворе – ионы, на границе раздела фаз цепь замыкается за счет протекания электрохимических реакций. При этом

Red_1 отдает электроны электроду \mathcal{E}_1 ($\text{Red}_1 - e \rightarrow \text{Ox}_1$), то есть окисляется. Для поддержания общего электрического баланса равное число электронов покидает \mathcal{E}_1 и по внешним проводникам переходит на электрод \mathcal{E}_2 , который затем отдает их Ox_2 . Принимая электроны, Ox_2 восстанавливается ($\text{Ox}_2 + e \rightarrow \text{Red}_2$), и видим, что в результате произошла та же окислительно-восстановительная реакция:



которая имела бы место и при непосредственном контакте Ox и Red . Сразу обратим внимание на то, что нас интересует одна полуреакция (то есть один электрод), следовательно, другая полуреакция должна быть стандартной.

В терминах переноса зарядов полуреакцию окисления на \mathcal{E}_1 (аноде) можно выразить как анодный ток, а полуреакцию восстановления $\text{Ox}_2 \rightarrow \text{Red}_2$ на катоде (\mathcal{E}_2) – как катодный ток, I_k . Эти токи соответствуют переносу электронов в противоположных направлениях и поэтому им приписывают знаки: обычно считают катодный ток положительным, анодный – отрицательным, хотя это принципиального значения не имеет. *И катодный, и анодный токи обусловлены процессами электролиза, поэтому их называют фарадеевскими токами, I_f .*

2 ИНДИКАТОРНЫЙ ЭЛЕКТРОД И ЭЛЕКТРОД СРАВНЕНИЯ

Один из электродов электрохимической ячейки называют **индикаторным**. Он обязан обратимо реагировать на изменение состава анализируемого раствора, чтобы можно было получить ответ на вопросы: есть ли определяемый компонент в растворе и, если есть, то сколько его там. Если электрод отвечает поставленному

требованию, то ответом на первый вопрос послужит наличие сигнала, а на второй вопрос – его интенсивность. Индикаторный электрод не должен реагировать с компонентами анализируемого раствора, поэтому для изготовления таких электродов используют инертные токопроводящие материалы (благородные металлы, различные разновидности графитовых материалов и др.). В различных электрохимических методах используют индикаторные электроды, различающиеся не только по форме, но и по выполняемой функции. Эти различия носят принципиальный характер, поэтому индикаторные электроды более подробно обсуждаются при рассмотрении конкретных методов анализа.

“Все, что требуется от *электрода сравнения* – это привлекать к себе внимание. С его стороны не должно быть никаких неожиданностей, отвлекающих внимание исследователя от того, что происходит на индикаторном электроде “ (Л.Мейтис. Введение в курс химического равновесия и кинетики).

Для выполнения этого, казалось бы несложного, условия электрод сравнения должен иметь известный (по крайней мере воспроизводимый) потенциал, сохраняющийся длительное время, и низкое электрическое сопротивление. Он не должен изменять потенциал при протекании тока, влиять на состав, контактирующего с ним раствора, а также вызывать возникновение заметного потенциала жидкостного соединения (диффузионного потенциала), E_j .

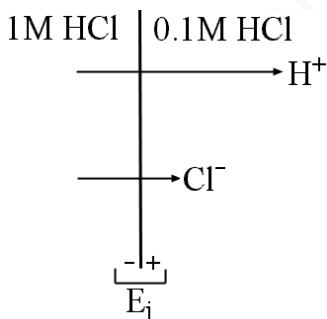
Невыполнение любого из этих требований может привести к получению недостоверной информации о процессах, протекающих на индикаторном электроде.

Пожалуй, большинство требований, за исключением последнего, специальных комментариев не требуют.

Что такое E_j ? Это потенциал, возникающий в месте соприкосновения (жидкостной границе) любых растворов. Конструкция электрода сравнения такова, что у него имеется внутренний раствор, отличающийся от состава раствора, в который его погружают, поэтому возникновение потенциала жидкостного соединения неизбежно.

Причину возникновения E_j рассмотрим на традиционном примере жидкостной границы, образованной одинаковыми по составу растворами, различающимися по концентрации.

Как только жидкостная граница образовалась,



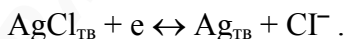
начинается диффузия ионов из более концентрированного раствора. Скорость перемещения ионов при фиксированной разности концентраций зависит от их подвижности. В рассматриваемом примере подвижность ионов H^+ почти в 5 раз выше подвижности ионов Cl^- , поэтому в первый момент после образования жидкостной границы ионы H^+ будут почти в 5 раз быстрее, чем ионы Cl^- , ее пересекать. В результате граница со стороны более концентрированного раствора приобретет отрицательный заряд из-за отставания Cl^- ионов. В результате пространственного разделения зарядов возникает разность потенциалов, которая препятствует тому, чтобы ионы H^+ и Cl^- пересекали границу с разными скоростями и с какого-то момента они начнут пересекать ее с одинаковыми скоростями. Вот эта

разность потенциалов и носит название диффузионного потенциала или потенциала жидкостного соединения.

Понятно, что диффузионный потенциал входит в величину измеряемого потенциала. Он может быть довольно большим и, к сожалению, его нельзя устранить и очень сложно оценить. Выход состоит в том, что его можно свести к минимуму, если соединить анализируемый раствор и раствор, в котором находится электрод сравнения, солевым мостиком, заполненным раствором соли, образованной ионами с одинаковыми подвижностями. Таковыми являются, например, KCl и NH_4NO_3 . При использовании таких мостиков ячейку называют ячейкой с элиминированным диффузионным потенциалом. В большинстве случаев, за исключением прямых потенциометрических измерений, можно полагать, что диффузионный потенциал равен нулю.

Обычно в качестве электродов сравнения используют хлоридосеребряный и каломельный электроды.

В основе работы хлоридосеребряного электрода ($\text{Ag}/\text{AgCl}-\text{Э}$) лежит полуреакция

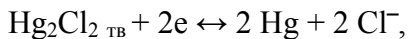


В соответствии с уравнением Нернста потенциал этого электрода зависит от активности Cl^- ионов:

$$E = E^\circ_{\text{AgCl}/\text{Ag}} - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-} .$$

Используя практический опыт, готовят насыщенный $\text{Ag}/\text{AgCl}-\text{Э}$. Он состоит из серебряной проволоки, электролитически покрытой слоем AgCl и погруженной в насыщенный раствор KCl. При 25°C его потенциал равен 0,222 В и воспроизводится с погрешностью $\pm 0,2$ мВ.

В основе работы каломельного электрода (НКЭ) лежит аналитическая полуреакция



и его потенциал также зависит от активности Cl^- ионов. Обычно используют для серийного выпуска насыщенные каломельные электроды. При 25°C потенциал НКЭ равен $0,242 \text{ В}$ (воспроизводимость $\pm 0,1 \text{ мВ}$).

На рис.2 показаны современные конструкции хлоридосеребряного и каломельного электродов сравнения. В каждом из электродов имеется два насыщенных раствора KCl . Один из них (внешний) служит солевым мостиком и одновременно предотвращает загрязнение внутреннего насыщенного раствора KCl , исключая его контакт с анализируемым раствором. Постоянство активности Cl^- ионов во внутреннем растворе обеспечивает постоянный и воспроизводимый потенциал электрода. Такие электроды называют электродами с двойным солевым мостиком.

3 ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭКВИВАЛЕНТ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ЯЧЕЙКИ

Для дальнейшего понимания многих закономерностей очень полезно рассмотреть электрический эквивалент электрохимической ячейки, то есть изобразить ее в виде схемы, где реальные процессы, происходящие в электрохимической ячейке, абстрактно представлены в виде сопротивлений и емкостей.

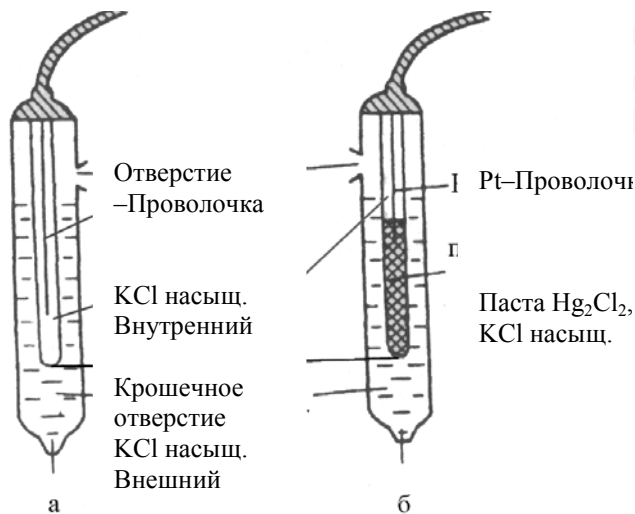
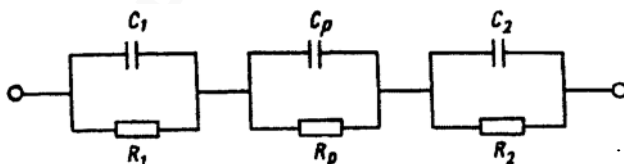


Рисунок 2 – Хлоридосеребряный (а) и каломельный (б) электроды сравнения

Электрический эквивалент электрохимической ячейки, состоящий из пары электродов в растворе электролита (рис.1), можно изобразить так:



Здесь в виде поляризационных сопротивлений (не путайте с омическим сопротивлением проводников!) представлены все процессы, происходящие у поверхности и на поверхности электродов Э₁ и Э₂, приводящие к возникновению тока (это соответственно R₁ и R₂). Они включают адсорбцию, химические реакции (протонизация, диссоциация и т.д.), в результате которых образуется электроактивная форма вещества, и естественно перенос

электронов. Каждый электрод, кроме того, можно представить как конденсатор с емкостями C_1 и C_2 соответственно. Одной обкладкой такого “молекулярного” конденсатора служит заряженная поверхность электрода, а другой – плоскость, проходящая через центры максимально приближенных к нему противоположно заряженных ионов.

Электроды разделены раствором с сопротивлением R_p . Электроды и находящийся между ними раствор образуют конденсатор с емкостью $C_p = A/d$, где d – расстояние между электродами, а A – площадь поверхности электрода. Этот конденсатор часто называют **межэлектродной емкостью**.

Итак, основными компонентами, влияющими на получаемые электрические эффекты, являются R_1 , R_2 , C_1 , C_2 и R_p .

4 РЕЖИМЫ РАБОТЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ЯЧЕЙКИ

Если инструмент во внешней цепи играет пассивную роль и способен только либо пропускать, либо не пропускать электроны во внешнюю цепь, то электрохимическая ячейка (рис.1) работает в режиме гальванического элемента. Ток возникает в результате самопроизвольной реакции. Однако, если во внешнюю цепь ввести активный инструмент, например, источник постоянного напряжения, то эта же ячейка станет потребителем энергии и будет работать в режиме электролитической ячейки. Регулируя внешнее наложенное напряжение, можно не только изменить направление реакции, но и контролировать глубину ее протекания. В зависимости от условий многие электрохимические ячейки могут работать в каждом из этих режимов и оба они находят применение в электрохимических методах анализа.

5 КЛАССИФИКАЦИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ

Существует много различных способов классификации электрохимических методов анализа от очень простых до весьма сложных, включающих рассмотрение деталей электродных процессов. На начальной стадии знакомства с электрохимическими методами такая детализация вряд ли принесет пользу, поэтому в предлагаемой ниже таблице дана простейшая классификация электрохимических методов анализа, основанная на различии природы измеряемого параметра электрохимической ячейки.

Таблица 1 – Классификация электрохимических методов

Измеряемый параметр	Условия измерения	Название метода
1	2	3
Потенциал E, В	$I_{\text{вн.цепи}} = 0$	Потенциометрия (прямая и потенциометрическое титрование)
Сила тока I, мкА, mA	$I = f(E_{\text{вн}})$	Вольтамперометрия (прямая, инверсионная, косвенная)

Продолжение таблицы 1

1	2	3
Электропроводность χ , Ом·см ⁻¹	I ~ (1000 Гц)	Кондуктометрия (прямая) и кондуктометрическое титрование
Количество электричества, Q, Кл	I = пост. или E = пост.	Кулонометрия (прямая) и кулонометрическое титрование
Масса m, г	I = пост. E = пост.	Электрогравиметрия

Примечание. Во многих учебниках электрогравиметрию рассматривают как простейшую разновидность кулонометрии. Это – старейший электрохимический метод, не утративший значения и по сей день

В следующих разделах и дано краткое изложение теоретических основ этих методов.

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

В основе потенциометрических методов анализа лежит зависимость равновесного потенциала электрода от активности (концентрации) определяемого иона, описываемого уравнением Нернста. Для проведения измерений нужна электрохимическая ячейка, работающая в режиме гальванического элемента и состоящая из подходящего индикаторного электрода и электрода сравнения. Необходимо также иметь прибор для измерения потенциала индикаторного электрода в условиях, близких к термодинамическим, то есть без отвода заметного тока от гальванического элемента.

1 ОБРАТИМОСТЬ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Согласно уравнению Нернста

$$E = E^{\circ}_{\text{Ox/Red}} + (0,059 / n) \lg (a_{\text{Ox}} / a_{\text{Red}})$$

равновесный потенциал является функцией отношения $a_{\text{Ox}} / a_{\text{Red}}$ при условии подчинения Ox / Red–системы уравнению Нернста.

Что это значит? Запишем окислительно–восстановительную полуреакцию в общем виде



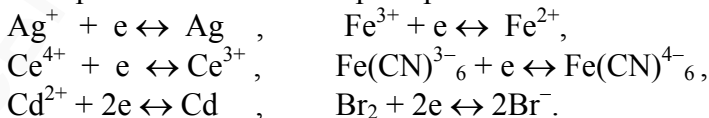
Для этой полуреакции в случае подчинения уравнению Нернста зависимость

$$E = E^{\circ'} + (0,059/n) \lg ([A]^a[B]^b / [C]^c[D]^d)$$

потенциала от концентрации А при постоянных концентрациях В, С и других участников полуреакции выражается уравнением

$$\partial E / \partial \lg [A] = +a/n \cdot 0,059.$$

Если такие уравнения выполняются для всех участков полуреакции, то окислительно-восстановительную систему называют обратимой или нернстовской. Известно довольно много обратимых окислительно-восстановительных систем. Можно привести несколько примеров:



Необходимо, однако, иметь ввиду, что для любой электрохимической системы зависимость потенциала

электрода от концентрации выражается прямой с наклоном, равным теоретическому, лишь в некотором ограниченном интервале.

В качестве примера рассмотрим систему $\text{Br}_2 + 2e \leftrightarrow 2\text{Br}^-$. Приготовим раствор с постоянной концентрацией Br^- , равной $0,1\text{M}$, и будем изучать зависимость потенциала платинового электрода, погруженного в этот раствор, от концентрации Br_2 .

Теоретически для этой обратимой системы должна получиться прямая с наклоном $29,6$ мВ. Экспериментальная зависимость, приведенная на рис.3, сложнее и состоит фактически из трех участков.

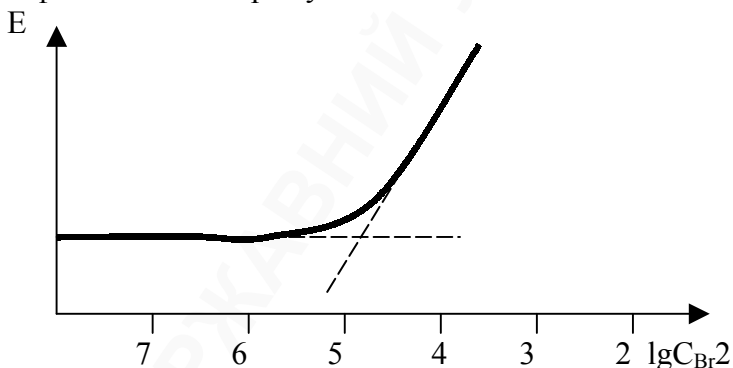


Рисунок 3 – Зависимость потенциала платинового электрода от концентрации Br_2 при постоянной концентрации Br^-

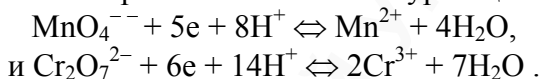
До концентрации Br_2 порядка 10^{-5} М наклон прямолинейного участка близок к теоретическому, затем он уменьшается и при концентрации ниже 10^{-6} М потенциал перестает зависеть от концентрации Br_2 .

О чем говорят полученные результаты?
Окислительно-восстановительная система $\text{Br}_2 + 2e \leftrightarrow 2\text{Br}^-$

ведет себя как обратимая (нернстовская) при концентрации $\text{Br}_2 > 10^{-5}$ М.

В зависимости от природы окислительно-восстановительной системы предельная величина концентрации (активности), ниже которой нет подчинения уравнению Нернста, колеблется в интервале 10^{-5} - 10^{-6} М.

В то же время существуют окислительно-восстановительные системы не подчиняющиеся уравнению Нернста ни при каких, даже максимально высоких, концентрациях. Их принято называть необратимыми. К их числу относятся хорошо известные полуреакции:



Как правило, в таких полуреакциях участвует большое число электронов и перенос электронов сопровождается перестройкой структуры.

В прямой потенциометрии подчиняемость уравнению Нернста обязательна: только для нернстовских систем можно по измеренному потенциалу судить о составе раствора. В косвенной потенциометрии эти требования менее строгие, хотя для получения четкого скачка титрования желательно, чтобы хотя бы одна из полуреакций была обратимой.

2 ИЗМЕРЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛА

Вспомним, что индикаторный электрод реагирует на изменение соотношения $C_{\text{Ox}}/C_{\text{Red}}$ на поверхности электрода ($c_{\text{Ox}}^0/c_{\text{Red}}^0$) или в слое раствора непосредственно у поверхности, а знать надо это соотношение в объеме раствора ($c_{\text{Ox}}^0/c_{\text{Red}}^0$). Только при устранении протекания тока во внешней цепи, то есть при устранении

электрохимической реакции можно полагать, что $c_{\text{Ox}}^0/c_{\text{Red}}^0 = c_{\text{Ox}}^0/c_{\text{Red}}^0$.

Известны два способа измерения потенциала-компенсационный и некомпенсационный.

В первом случае используют потенциометр Погендорфа. Схема потенциометра приведена на рис. 4. Прибор состоит из двух контуров: верхнего, включающего источник постоянного напряжения, линейное сопротивление (AB) и переменное сопротивление (R), и нижнего, состоящего из линейного сопротивления АВ со шкалой, калиброванной в вольтах, скользящего контакта (С), двойного двухполюсного ключа (П) для введения в цепь стандартной ячейки (Ест) или измеряемой ячейки (Ех), нуль-инструмента и телеграфного ключа (К). В верхнем контуре ток течет постоянно.

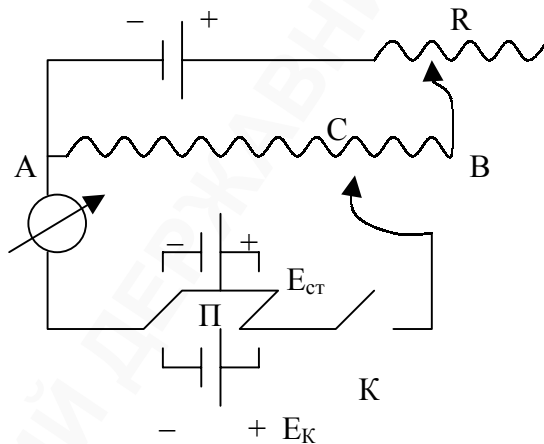


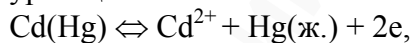
Рисунок 4 – Схема потенциометра

Перед измерением потенциала (Ех), потенциометр настраивают по стандартному элементу Вестона (Ест), который вводят в цепь ключом П, устанавливают скользящий контакт на отметку 1,183В (при 25°С) и

подбирают сопротивление R так, чтобы при кратковременном замыкании ключа K нуль-инструмент показывал отсутствие тока в нижнем контуре. Затем ключом Π в цепь вводят E_x и, замыкая ключ K на короткое время, перемещают скользящий контакт C до тех пор, пока в нижнем контуре не перестанет протекать ток. Так как шкала линейного сопротивления калибрована в вольтах, после этого можно записать искомую величину E_x .

Элемент Вестона

$Cd(Hg)$ ($CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$ (нас.) Hg_2SO_4 (тв.) Hg (рис.5) имеет при $25^\circ C$ ЭДС 1,0138В. При замыкании цепи на аноде протекает полуреакция



на катоде $Hg_2^{2+} + 2e \Leftrightarrow 2Hg.$

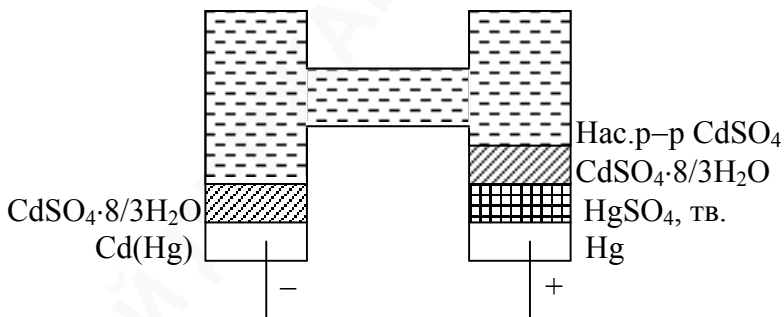


Рисунок 5 – Стандартный элемент Вестона

При некомпенсационном способе измерения потенциала используют электронные вольтметры с высоким входным сопротивлением (порядка 10^{13} Ом). В этом случае ток несбалансированной цепи, отводимый от

гальванического элемента, ничтожно мал и поэтому измеренный потенциал можно принять равным равновесному.

3 ИНДИКАТОРНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ

В потенциометрии в качестве индикаторных электродов используют металлические и мембранные электроды.

Металлические электроды классифицируют на активные и инертные. Активным металлическим электродом I рода называют электрод, потенциал которого зависит от активности собственных ионов в растворе. Для их изготовления пригодны металлы (Ag, Cu, Pb, Cd), составляющие восстановленную форму обратимой полуреакции. Например, потенциал серебряного электрода обратимо зависит от активности ионов Ag^+ в растворе :

$$E = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,059 \lg a_{\text{Ag}^+}.$$

Если потенциал металлического электрода зависит от активности ионов, образующих с ионами металла осадок, его называют электродом II-рода. Так, для серебряного электрода в растворе Cl^- ионов

$$E = E^0_{\text{AgCl}/\text{Ag}} - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-},$$

то есть в этом случае он ведет себя как электрод II рода.

Вспомним, что электроды II-рода используют в качестве электродов сравнения (Ag/AgCl и НКЭ).

Инертные металлические электроды – это электроды, изготовленные из благородного металла (Pt, Au). Потенциал такого электрода зависит от соотношения Ox/Red в растворе, то есть в этом случае электрод фактически является переносчиком электронов от Red к

Ох. Их применяют в окислительно-восстановительном потенциометрическом титровании.

Общие требования к металлическим индикаторным электродам: для быстрого установления потенциала поверхность электрода должна быть большой (применяют пластинчатые, а не игольчатые электроды), а для получения воспроизводимых результатов она должна быть чистой. Для очистки поверхности используют различные способы – механические, химические и электрохимические.

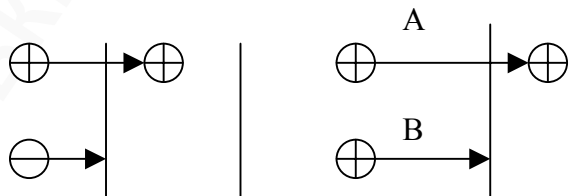
Мембранные или ионоселективные электроды.

По терминологии ИЮПАК “Иноселективные электроды– это сенсоры (чувствительные элементы, датчики), потенциалы которых линейно зависят от активности определяемого иона А в растворе”.

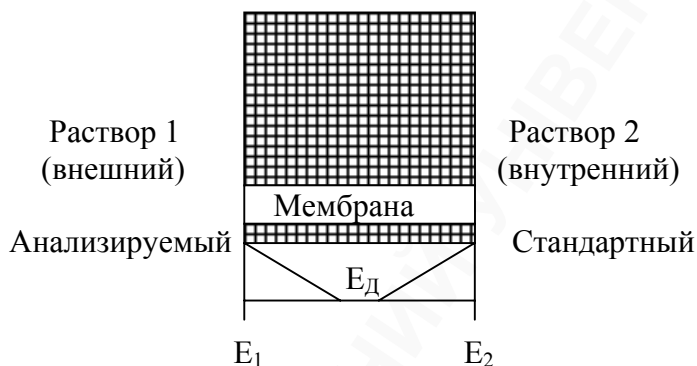
Важнейшей составной частью ионоселективного электрода является полупроницаемая мембрана (1891 г., В. Оствальд), то есть слой, разделяющий два раствора, образующий резкую границу с обоими растворами и обладающий различной проницаемостью для разных компонентов раствора.

Что значит полупроницаемая мембрана? Это значит, что она должна быть проницаема для ионов одного знака заряда (или для катионов, или для анионов) и преимущественно для ионов одного сорта в присутствии других ионов с тем же знаком заряда.

Способность мембран быть проницаемыми для ионов обусловлена наличием ионогенных групп. Если такую мембрану поместить между двумя растворами



электролита, то на обеих поверхностях за счет установления равновесия в результате обмена ионами возникают граничные (межфазные) потенциалы E_1 и E_2 .



В фазе мембраны из-за различия подвижностей ионов возникает диффузионный потенциал E_d , поэтому в общем виде выражение для мембранного потенциала E_M можно записать следующим образом :

$$E_M = E_1 - E_2 + E_d.$$

Активность ионов A в одном из растворов (в рассматриваемом примере в растворе 2) постоянная, так как это внутренний стандартный раствор. Поэтому

$$E = \text{const} + E_1 + E_d. \quad (1)$$

Если электрохимические потенциалы иона A в растворе (μ) и фазе мембраны ($\bar{\mu}$) считать равными, то

$$E_1 = 0,059 \lg(a_{A^+}/\bar{a}_{A^+}) \quad (2)$$

(далее индекс с чертой вверху всегда будет относиться к фазе мембраны).

Любая мембрана собственно в какой-то степени проницаема не только для ионов одного вида, потому что за счет обменной реакции



они могут проникать в фазу мембраны.

Константу равновесия этой реакции

$$K_{A-B} = \frac{\overline{a_{A^+B^+}}}{\overline{a_{A^+A^+}}} \quad (3)$$

называют константой обмена.

Полагая, что обменная емкость мембраны постоянна, то есть

$$\overline{a_A} + \overline{a_B} = \text{пост}, \quad (4)$$

из уравнений 1-4 получаем

$$E_M = \text{const} + 0,059 \lg \left(\overline{a_A} + K_{A-B} \frac{U_B}{U_A} \overline{a_B} \right)$$

для однозарядного иона A или

$$E_M = \text{const} + \frac{0,059}{Z_A} \lg \left(\overline{a_A} + K_{A-B} \frac{U_B}{U_A} \overline{a_B}^{Z_A/Z_B} \right)$$

в общем случае.

Это уравнение называют модифицированным уравнением Нернста. Впервые оно было выведено Б.П.Никольским для стеклянной мембраны. Обратите внимание на то, что в нем есть величина Z_A – заряд иона, имеющий знак. В этом случае уравнением отражены важнейшие характеристики ионоселективных электродов:

1 **Основная электродная функция**, характеризующаяся протяженностью линейного участка зависимости E_M от a_A с наклоном $0,059/Z_A$.

2 **Селективность**, характеризующаяся величиной

$$K_{A-B} = \frac{U_B \text{ пот.}}{U_A} = k_{A,B},$$

называемой потенциометрическим коэффициентом селективности.

Величина коэффициента селективности характеризует способность ионоселективного электрода отличать определяемый ион А от посторонних ионов В, С и др. Если коэффициент селективности меньше 1, то электрод селективен к иону А. Для хороших мембран величина $k_{A,B}$ может достигать порядка 10^{-12} .

По рекомендации ИЮПАК различают ионоселективные электроды первичные, с подвижными носителями и сенсibiliзирoванные или активированные.

К первичным относятся ионоселективные электроды с кристаллическими гомогенными мембранами (например, приготовленными из таблетки Ag_2S или смеси $AgCl + Ag_2S$, из пластинки монокристалла LaF_3), а также электроды с жесткой матрицей (стеклянные).

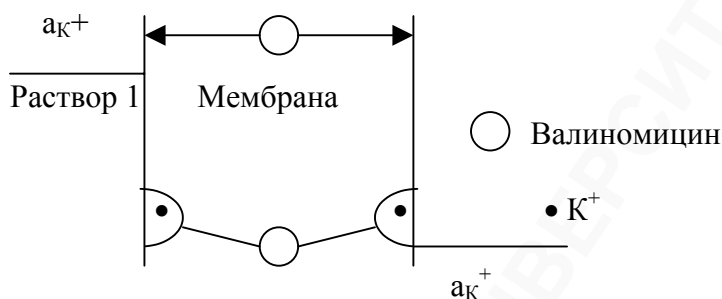
Электроды с подвижными носителями изготавливают на основе жидких мембран. Жидкая мембрана – это раствор органического ионообменника или «нейтрального переносчика» в органическом растворителе, нанесенный на инертный пористый полимер. В качестве электродно-активных веществ используют соли эфиров фосфорной кислоты (отрицательно заряженный переносчик) типа $[RO)_2POO]_2^{2-}$, где R = 8–16 атомов С. Такая мембрана, содержащая Са–соль эфира, применена для изготовления электрода для определения Ca^{2+} . Свойства

электродов с жидкими мембранами зависят от природы растворителя, так что если электродно-активное вещество (в рассматриваемом примере) растворяют в диоктилфенилфосфонате, то электрод пригоден для определения Ca^{2+} в присутствии 100-кратного избытка Mg^{2+} . Если же $[(\text{PO})_2\text{POO}]_2 \text{Ca}$ растворить в 1-деканоле, то электрод не различает Ca и Mg, но его можно применить для определения жесткости воды.

Для создания электродов, селективных к анионам, в качестве электродно-активных веществ в жидких мембранах применяют положительно заряженные носители, например, комплексы Ni^{2+} с 1,10-фенантролином.

В настоящее время чаще используют *электроды с пластифицированными мембранами* – жидкими мембранами, заключенными в полимерные матрицы. Для их изготовления к раствору электродно-активного вещества в органическом растворителе прибавляют пластификатор и из полученной тонкой пленки вырезают диск нужного размера.

Лучший электрод с мембраной с «нейтральным переносчиком» изготовлен на основе валиномицина. Размер внутренней полости молекул (молекула с осью симметрии 3-го порядка из остатков L- и D-валина, L-молочной кислоты и D-оксиизовалерианой кислоты) очень близок к размеру иона K^+ и этот электрод позволяет определить K^+ в присутствии 10^4 -кратного избытка Na^+ . На схеме показан один из вариантов переноса ионов внутри такой мембраны, объясняющий ее электропроводность. «Нейтральный переносчик» за пределы мембраны не выходит, но, перемещаясь внутри ее, он переносит ионы K^+ , проникающие в мембрану, в направлении от более концентрированного раствора к менее концентрированному:

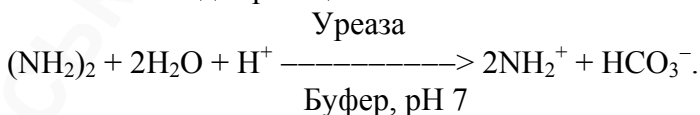


К сенсibilизированным электродам относятся ферментные и газочувствительные электроды.

«Ферментный электрод – это ионоселективный электрод, покрытый слоем, содержащим фермент, вызывающим реакцию органического или неорганического вещества (субстрата) с образованием частиц (ионов, молекул), обуславливающих отклик электрода» – определение ИЮПАК. Это значит, что в основе работы электрода лежит ферментативная реакция



в результате которой образуется частица, за изменением концентрации которой можно проследить с помощью ионоселективного электрода или с помощью другого электрохимического метода. Например, если стеклянный электрод, селективный к ионам NH_4^+ , покрыть слоем геля, содержащим уреазу, то в растворе, содержащем $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, в слое геля пойдет реакция



Потенциал электрода будет зависеть от активности NH_4^+ в слое геля, а при постоянной концентрации фермента он будет функцией концентрации субстрата (мочевины) в растворе.

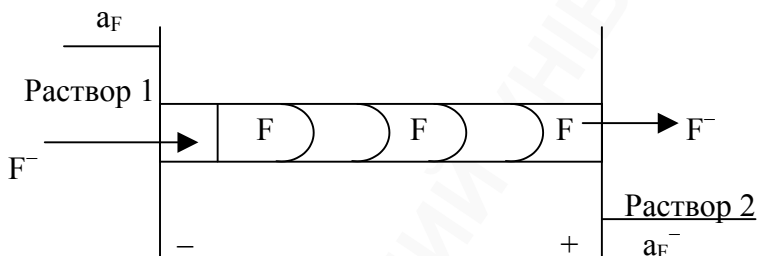
Газочувствительные электроды – это сенсоры, объединяющие индикаторный электрод и электрод сравнения и имеющие газопроницаемые мембраны или воздушный зазор для отделения анализируемого раствора от тонкой пленки промежуточного электролита. Эту пленку можно поместить между газопроницаемой и ионоселективной мембраной или нанести на поверхность электрода с помощью увлажняющего агента. При взаимодействии промежуточного раствора с диффундирующим в него газом изменяется какой-то параметр раствора, например pH, и это фиксируется ионоселективным электродом. Отклик ионоселективного электрода пропорционален парциальному давлению определяемого компонента в анализируемом газе. Известны электроды для определения CO_2 , NO_2 , O_2 , NH_3 , HF , H_2S , HCN .

В качестве **электродно-активных веществ** для гомогенных кристаллических мембран пригодны LaF_3 , Ag_2S или смеси CuS и Ag_2S , а также AgCl и Ag_2S (здесь Ag_2S служит инертной матрицей и повышает электропроводность мембраны). Во всех случаях черта внизу указывает определяемый ион. Все эти вещества химически устойчивы, малорастворимы и достаточно электропроводны. Электроды на основе кристаллических мембран обладают низким пределом обнаружения, что обусловлено низкой растворимостью материала мембраны. Так, для электрода на основе Ag_2S нернстовская зависимость ($dE/\alpha I g a_s = 29,6$ мВ) соблюдается в интервале $10^{-2} - 10^{-7}$ М S^{-2-} и $10^0 - 10^{-7}$ М Ag^+ ($dE/\alpha I g a_{\log} = 59$ мВ).

Механизм переноса ионов (вакансионный) иллюстрируется схемой для мембраны из пластинки LaF_3 . Она представляет собой $\text{LaF}_{3-x} \times V_F$, или



F^- ионы перемещаются по вакансиям в направлении от более к менее концентрированному раствору:

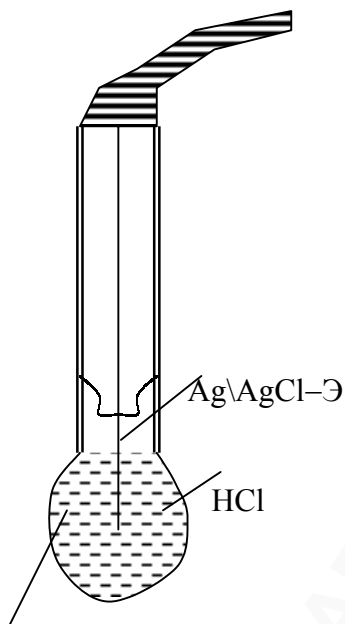


Для увеличения дефектов решетки и, следовательно, электропроводности LaF_3 его активируют ионами европия или бария. Вакансионный характер переноса ионов обеспечивает и очень высокую селективность кристаллических мембран – размер, форма и распределение заряда вакансии таковы, что на это место может перейти только определенный подвижный ион.

Стеклянный электрод (рис. 6) для определения pH – старейший ионоселективный электрод, уже давно вытеснивший из аналитических лабораторий другие электроды для определения ионов водорода (водородный, хингидронный, сурьмяный).

Для его изготовления используют специальные стекла с повышенной селективностью к ионам H^+ (чаще других – стекло состава 22 % Na_2O , 6% CaO , 72% SiO_2). Тонкую пластинку из такого стекла в виде шарика или груши припаивают к стеклянной трубочке. Внутри наливают 0.1 М HCl , насыщенную AgCl , и вставляют

серебряную проволочку (образуется внутренний (Ag/AgCl) электрод сравнения). Для изменения рН пригоден только



Мембрана

Рисунок 6 – Стекланный электрод

хорошо вымоченный электрод. При вымачивании на обеих сторонах мембраны образуются слои гидратированного геля с пустотами на поверхности, занятыми H^+ . При движении внутрь к слою сухого стекла число таких пустот уменьшается и увеличивается число пустот, занятых ионами Na^+ . Мембрана электропроводна в слоях геля, ток переносят ионы H^+ и Na^+ , в слое сухого стекла – ионы Na^+ , способные, не покидая пустот, передать полученную энергию соседним ионам (вспомните, что произойдет, если легонько стукнуть по крайнему из ряда бильярдных шаров!).

Зависимость потенциала стекланный электрод от активности ионов водорода описывается уравнением

$$E = \text{const} + 0,059 \lg a_{H^+},$$

где в const входят потенциал внутреннего и внешнего электродов сравнения, а также j – потенциал асимметрии.

Доказательством существования потенциала асимметрии служит следующий экспериментальный факт: если электрод поместить в раствор с той же активностью ионов водорода, что и внутри шарика, то его потенциал не равен нулю, как должно было бы быть. Однозначно назвать

причину появления потенциала асимметрии нельзя. В общем случае его возникновение объясняют неравноценностью внутренней и внешней поверхностей мембраны: улетучивание каких-либо компонентов и деформация при выдувании шарика, механические повреждения и др.

Потенциал асимметрии изменяется во времени, поэтому для получения правильных результатов стеклянный электрод нужно регулярно калибровать по буферным смесям с известным рН. Для этого можно использовать насыщенный раствор $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ с рН 3,56, 0,05 М раствор бифталата К (рН 4,01) и 0,01 М раствор тетрабората Na (рН 9,18).

В присутствии ионов щелочных металлов, особенно при высоких рН) погрешность определения рН стеклянным электродом согласно уравнению

$$E = \text{const} + 0,059 \lg (a_{\text{H}^+} + k_{\text{H}^+}^{\text{пот}} + a_{\text{Na}^+})$$

зависит от сорта стекла, поскольку природа мембраны влияет на величину коэффициента селективности, как уже было сказано, есть стеклянные электроды с коэффициентом селективности порядка 10^{-12} , поэтому с допустимой погрешностью можно измерять рН в щелочной области (рН ~ 11).

Конструкции электродов с кристаллическими и жидкими мембранами имеют подобие с конструкцией стеклянного электрода (сравните рис.6 и рис. 7) Главная часть любого ионоселективного электрода – мембрана, внутренний раствор обязательно содержит определяемый ион с постоянной активностью и в него опущен внутренний электрод сравнения. Из практических удобства стараются делать электроды без внутреннего раствора (рис. 7в) , в

качестве примера показан такой так называемый твердотельный электрод для определения Cl^- ионов. Спрессованные чередующиеся слои подобраны таким образом, чтобы произошел переход от ионной проводимости мембраны ($\text{AgCl} - \text{Ag}_2\text{S}$) к электронной проводимости Ag .

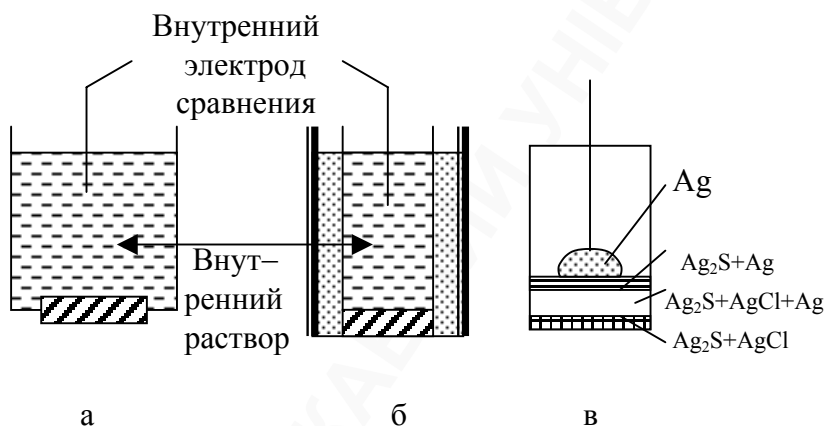


Рисунок 7 – Ионоселективные электроды: с кристаллической (а), жидкой мембраной (б) и твердотельной (в) мембранами

СПОСОБЫ ОЦЕНКИ КОЭФФИЦИЕНТОВ СЕЛЕКТИВНОСТИ

Известны два способа оценки потенциометрических коэффициентов селективности. Первый основан на измерении потенциала электрода в растворе, содержащем только определяемый ион А (соответственно E_1) и в

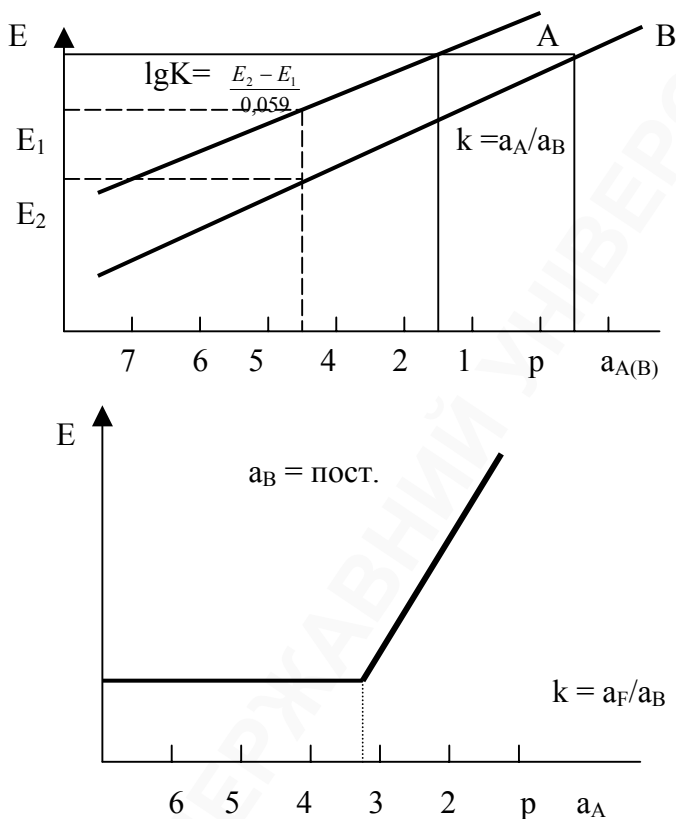


Рисунок 8 – Способы определения коэффициента селективности

растворе, содержащем только посторонний ион В (E_2). Из величин E_1 и E_2 графически или расчетным способом находят значение $k_{A,B}$. При использовании второго способа потенциал измеряют в растворе, содержащем и А, и В. При этом $a_B = \text{пост.}$, а a_A варьируют. На рис. 8 показаны способы нахождения величин коэффициентов селективности. Они настолько очевидны, что обсуждений не требуется. Заметим

только, что второй способ используют чаще и что результаты, найденные этими двумя способами, могут заметно различаться, поэтому надо обязательно указывать условия эксперимента.

Существенной характеристикой ионоселективного электрода является *время отклика* – переходное время на изменение концентрации раствора. Его определяют как время с момента погружения электрода в анализируемый раствор до установления стационарного значения потенциала. У разных электродов оно может колебаться от нескольких миллисекунд до нескольких минут и зависеть от того переносят ли электрод из более разбавленного раствора в более концентрированный или наоборот.

4 ИНТЕРПРЕТАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Необходимо, наконец, обсудить вопрос о том, как связать значение измеренного потенциала ионоселективного электрода с величиной искомой концентрации иона.

Уравнение метода прямой потенциометрии можно получить из выражения для измеренного потенциала $E_{\text{изм}}$

$$E_{\text{изм}} = E_{\text{э.ср}} - E_{\text{иэ}} + E_j,$$

где $E_{\text{э.ср}}$ – потенциал внешнего электрода сравнения, $E_{\text{иэ}}$ – потенциал индикаторного электрода и E_j – потенциал жидкостного соединения и выражения для $E_{\text{иэ}}$

$$E_{\text{иэ}} = \text{const} + \frac{0,059}{Z_A} \lg a_A.$$

Решая их, получим

$$pA = -\lg a_A = \frac{(E_{\text{изм}} - K')Z}{0,059}.$$

Поскольку здесь K' объединяет постоянные величины $E_{э,ср}$ и const , а также и неизвестную величину E_j , то нужно либо как-то оценить, либо устранить K' .

Как это можно сделать? Для этого используют один из трех известных приемов: метод градуировки электрода, метод добавок или метод градуировочного графика.

Метод градуировки электрода. Для оценки величины K достаточно приготовить раствор с известным рН и измерить потенциал электрода в этом растворе. Далее, полагая, что K' в процессе работы не изменяется (это достаточно хорошо), можно воспользоваться уравнением прямой потенциометрии. Метод привлекает простотой и быстротой, но у него есть существенный недостаток: из уравнения мы находим величину a_A , а не искомую величину концентрации. Пересчет сделать невозможно, так как не известен коэффициент активности, поэтому остается полагать, что активность можно принять равной концентрации, что в ряде случаев может быть совершенно не оправдано.

Метод добавок. Для измерения значения потенциала электрода E_1 в растворе с неизвестной концентрацией c_x

$$-\lg c_x \gamma_x = (E_1 - K) Z / 0,059$$

в анализируемый раствор вводят известный объем $V_{ст}$ стандартного раствора определяемого иона с концентрацией $c_{ст}$ и измеряют потенциал электрода E_2

$$-\lg \frac{c_x V_x + c_{ст} V_{ст}}{V_x + V_{ст}} \gamma_x = (E_2 - K') Z / 0,059.$$

Совместное решение этих уравнений позволяет найти искомую концентрацию. Метод очень надежен, и поэтому его рекомендуется применять при анализе сложных по составу растворов.

Метод градуировочного графика. При проведении большого числа серийных определений для исключения величины K' можно воспользоваться методом градуировочного графика. При построении графика в стандартные растворы и в анализируемые растворы вводят одинаковый избыток индифферентного электролита. В этом случае можно полагать, что во всех растворах ионная сила постоянна и одинакова, и поэтому

$$E_{иЭ} = \text{const} + s \lg c_A,$$

где s – крутизна градуировочного графика, равная $0,059/Z_A$.

При анализе природных и производственных объектов важно помнить, что определяемый ион может находиться в форме недоступной для измерения с помощью ионоселективного электрода. В этом случае в анализируемый раствор необходимо ввести реагенты, высвобождающие («демаскирующие») определяемый ион. Так, например, если нужно определить F^- в кислых растворах, содержащих Fe^{3+} и Al^{3+} , следует помнить, что F^- в этом случае находится в виде HF и комплексов указанных металлов. Поэтому в раствор прибавляют буферную смесь до установления оптимального pH 5–7, а также цитрат, тартрат или 1,2-диаминоциклогексантетраацетат, образующие с Fe^{3+} и Al^{3+} более прочные комплексы.

5 ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Метод основан на изучении изменения равновесного потенциала от объема титрата в процессе титрования. Пригодны для титрования окислительно–

восстановительные, кислотно–основные реакции, а также реакции комплексообразования и осаждения, удовлетворяющие общим требованиям к реакциям, применяемым в титриметрии.

Методика измерения проста: после прибавления каждой порции титранта и тщательного перешивания измеряют потенциал индикаторного электрода. При наличии микробюретки сначала титрант прибавляют большими порциями, а по мере приближения к конечной точке порции уменьшают. При работе с обычной бюреткой рекомендуется сначала провести ориентировочное титрование, то есть, прибавляя титрант одинаковыми порциями (как правило, по 1 мл), определить область скачка титрования, а затем провести точное титрование, добавив сразу основное количество титранта и прибавляя его по каплям вблизи конечной точки титрования.

Известны два приема титрования. Можно титровать до заданного потенциала ($E_{TЭ}$). Этот прием весьма привлекателен, но во–первых, чтобы задать потенциал необходимо знать величину формального потенциала в условиях титрования, а во–вторых, вблизи точки эквивалентности потенциал устанавливается очень медленно. Этот способ титрования эффективен при наличии автотитратора.

В большинстве случаев графически или в цифровой форме записывают всю кривую титрования и за конечную точку принимают точку максимального наклона кривой. Если скачок выражен четко, эти точки практически совпадают.

Для нахождения точки максимального наклона можно воспользоваться численной интерполяцией (если кривая титрования записана в виде таблицы) или найти ее графически, как показано на рис. 9.

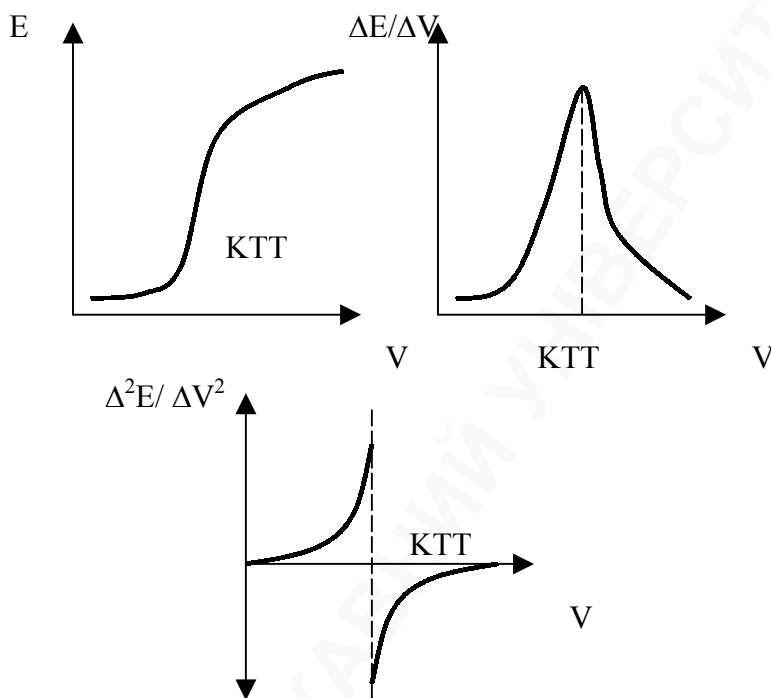
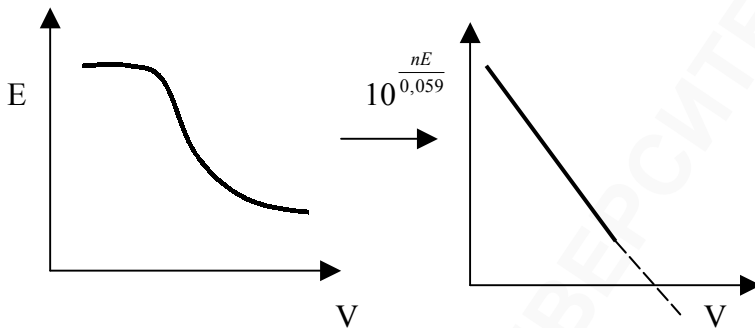


Рисунок 9 – Нахождение конечной точки титрования

Все эти способы основаны на предположении, что кривая титрования симметрична относительно точки эквивалентности, что справедливо для комплементарных реакций. Если эти условия не выполняются, но скачок титрования четкий, то погрешность в измерении объема будет мала.

В тех случаях, когда изменение потенциала вблизи конечной точки происходит недостаточно резко и кривая титрования пологая, полезно воспользоваться методом Грана – изменить систему координат и провести линейризацию кривой. Один такой пример показан ниже.

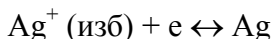


Индикаторным электродом в окислительно–восстановительном титровании служит платиновый электрод. Перед титрованием его поверхность очищают, чтобы потенциал устанавливался быстро и результаты воспроизводились. Не рекомендуется измерять потенциал до начала титрования (в этот момент в растворе присутствует только одна из форм окислительно–восстановительных полуреакций) и в непосредственной близости от точки эквивалентности. Потенциал в этих случаях устанавливается очень медленно, так как образуется смешанная окислительно–восстановительная пара – пара, в которой окисленная и восстановленная формы принадлежат разным полуреакциям. например, при титровании Fe^{2+} раствором Ce^{4+} до начала титрования образуется смешанная пара $\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ из–за отсутствия Fe^{3+} , а в точке эквивалентности – пара $\text{Fe}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$.

При титровании по методу осаждения обычно используют реакцию титрования галогенидов ионами Ag^+ или обратную реакцию титрования ионов Ag^+ . Индикаторным электродом служит серебряный электрод, который до точки эквивалентности в соответствии с уравнением



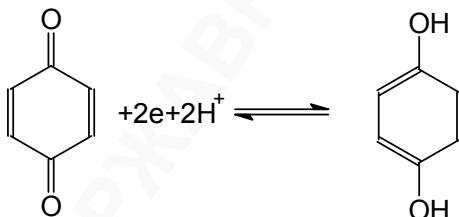
ведет себя как электрод II рода, а после точки эквивалентности



как электрод I рода. Величина скачка титрования определяется растворимостью AgX .

При проведении кислотно–основного титрования индикаторным может служить любой электрод, обладающий водородной функцией. Практическое применение, кроме водородного электрода и подобного описанного выше стеклянного электрода, находит **хингидронный электрод**.

Его действие основано на том, что потенциал платинового электрода в растворе, насыщенном хингидроном, обратимо зависит от pH раствора в соответствии с полуреакцией



Хингидрон – это молекулярный комплекс хинона и гидрохинона (1:1), распадающийся в растворе на эквимольную смесь. Электрод применим для кислых растворов (в отличие от стеклянного, который в кислых растворах дает неправильные результаты), и до $\text{pH} < 8$ его потенциал описывается уравнением

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

В более щелочной среде из-за окисления гидрохинона и нарушения стехиометрии соотношения хинон: гидрохинон электрод нельзя применять.

Потенциометрически можно титровать кислоты и основания в водно–органических смесях и неводных

растворителях, то есть практически использовать дифференцирующий эффект растворителя и проводить титрование многокомпонентных смесей кислот или оснований. С визуальными индикаторами это сделать намного сложнее и потому, что выбор индикаторов для неводных сред ограничен, и потому, что переход окраски наблюдать, как правило, трудно. Стекланный же электрод позволяет провести раздельное титрование из одной порции раствора, например, смеси таких 5 кислот, как HClO_4 , HCl , салициловая, CH_3COOH , фенол в метилизобутилкетоне.

Есть и еще ряд преимуществ потенциометрического титрования перед титрованием с визуальными индикаторами. К ним относятся исключение субъективных ошибок, связанных с наблюдением за изменением окраски индикатора, возможность титрования мутных и окрашенных растворов, что часто приходится делать в заводских лабораториях. Кроме того, потенциометрическое титрование можно автоматизировать и, наконец, существенно то, что результаты документально закреплены. Потенциометрическое титрование применяют для оценки формальных потенциалов, констант диссоциации, констант устойчивости комплексных соединений.

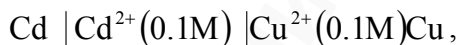
К преимуществам потенциометрического титрования перед прямой потенциометрией относится, во-первых, то, что нет необходимости знать величину коэффициента активности и, во-вторых, то, что E_j не влияет на результаты измерения объема титранта. Его влияние проявляется лишь в смещении кривой титрования по оси потенциалов.

***ЯВЛЕНИЯ, ВОЗНИКАЮЩИЕ ПРИ
ПРОТЕКАНИИ ТОКА ЧЕРЕЗ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКУЮ ЯЧЕЙКУ***

В предыдущем разделе подчеркивалось, что в методах, основанных на измерении равновесного потенциала, необходимо измерение провести в условиях, близких к термодинамическим. Это означает, что ток во внешней цепи должен быть равен нулю.

Как только во внешней цепи начинает протекать ток, система выходит из состояния равновесия. В силу причин, рассматриваемых ниже, потенциал индикаторного электрода отклоняется от равновесного E_p , приобретаемого электродом в отсутствие тока.

В качестве примера рассмотрим гальванический элемент



составленный из кадмиевого анода, погруженного в раствор соли кадмия и медного катода в растворе соли меди. При равновесии ($I_{\text{вн}}=0$) в соответствии с уравнением Нернста $E_{\text{Cd}} = -0,462\text{В}$, $E_{\text{Cu}} = 0,278\text{В}$ и поэтому $E_{\text{ГЭ}} = E_{\text{К}} - E_{\text{А}} = 0,278 - (-0,462) = 0,740\text{В}$.

Предположим, что при замыкании цепи через эту ячейку протекает ток $0,10\text{ А}$, а сопротивление ячейки $5,0\text{ Ом}$. Для протекания тока необходимо преодолеть сопротивление ионов движению к аноду или катоду. Эта движущая сила IR , называемая **омическим падением напряжения**, вызывает уменьшение значения $E_{\text{ГЭ}}$, рассчитанного по уравнению Нернста ($I=0$), и поэтому при протекании тока

$$E_{\text{ГЭ}} = 0,278 - (-0,462) - (0,1 \times 5,0) = 0,240\text{ В}$$

измеренное значение будет меньше действительного.

Из уравнения $E = E_{\text{К}} - E_{\text{А}} - IR$ следует, что при постоянных $E_{\text{К}}$ и $E_{\text{А}}$ зависимость между током и потенциалом должна быть линейной. В действительности же это наблюдается лишь при очень малых токах, затем

линейность нарушается. Это означает, что прохождение тока изменяет потенциал, по крайней мере, одного из электродов. Говорят, что в этом случае ячейка поляризуется. На рис.10 приведена зависимость $I-E$ (поляризационная кривая) для идеально поляризуемого (ток не зависит от потенциала в широком интервале) и идеально неполяризуемого (потенциал не зависит от протекания тока) электродов.

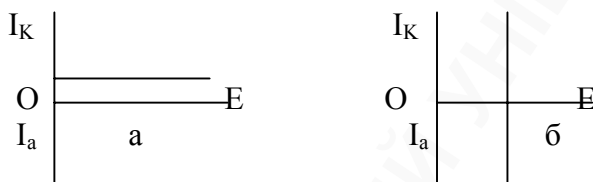


Рисунок 10 – Зависимость $I-E$ для идеально поляризуемого (а) и идеально неполяризуемого (б) электродов

Вспомним, что электроды, проявляющие поведение, аналогичное поведению идеально неполяризуемым, применяют в качестве электродов сравнения (хлоридосеребряный, каломельный). Далее мы увидим, что поведение, аналогичное поведению идеально поляризуемого, проявляет ртутный электрод в отсутствие электроактивных веществ.

На рис.11 дана зависимость $I-E$ для ячейки с сопротивлением R , оба электрода которой являются "идеально неполяризуемыми" в интервале между точками А и Б, за пределами этого интервала электроды поляризуются. Заметим, что нижняя часть рисунка отражает условия, когда ячейка работает в режиме гальванического элемента (ГЭ), верхняя – в режиме электролитической ячейки (ЭЯ). Видим, что поляризация уменьшает $E_{ГЭ}$, а для работы ячейки в режиме ЭЯ необходимо большее значение $E_{ЭЯ}$, чем в отсутствие поляризации.

Поляризация может возникать в результате ряда причин. На приведенной ниже схеме условно изображены "участки" ячейки, где может возникнуть поляризация. Таковыми являются собственно электрод, поверхностный слой и объем раствора.

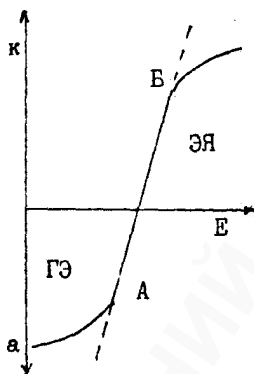
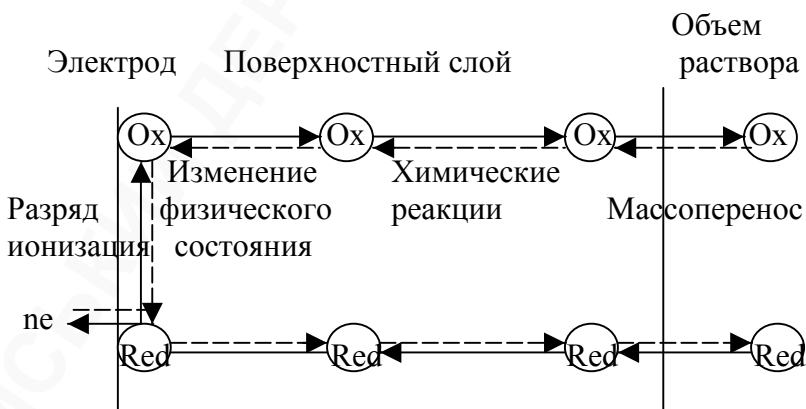


Рисунок 11 – Зависимость j - E для ячейки с сопротивлением R и электродами, "идеально неполяризуемыми", в интервале А-В



Эта схема показывает, что электрохимическая реакция $Ox + e \leftrightarrow Red$ включает ряд промежуточных стадий, и все эти стадии (их можно схематически представить в виде сопротивлений) в различной степени замедляют электродный процесс. Лимитировать общую скорость процесса в принципе может любая стадия. В упрощенной схеме можно рассматривать только две обязательные стадии: массоперенос и разряд-ионизацию, то есть перенос электронов. Если скорость суммарного процесса лимитирует стадия массопереноса, возникает **концентрационная поляризация η_c** . В случае замедленного разряда-ионизации возникает **кинетическая поляризация, η_k** .

Кинетическая поляризация или, как говорят чаще, перенапряжение, характеризуется величиной дополнительной энергии, которую необходимо сообщить электроду для протекания реакции с заметной скоростью в случае, когда скорость переноса электронов мала. Следовательно,

$$\eta_t = E - E_1 = 0.$$

Величина η_t зависит от плотности тока, материала электрода (для жидких металлов она выше, чем для твердых) и природы окислительно-восстановительной системы. Обычно она больше для тех систем, где одной из форм является газообразное вещество. Далее мы увидим насколько полезным является высокое перенапряжение разряда ионов водорода на ртутном электроде.

Причиной возникновения концентрационной поляризации является обеднение поверхностного слоя электроактивным веществом, расходующимся в электрохимической реакции, из-за медленного подвода его из глубины раствора к поверхности электрода. Поскольку вследствие концентрационной поляризации измеренное значение $E_{гэ}$ меньше действительного, в методах,

основанных на измерении равновесного потенциала, концентрационную поляризацию стараются свести к минимуму, снижая плотность тока и перемешивая раствор. Однако концентрационная поляризация может быть положена в основу электрохимических методов. В этом случае вольтамперметрические методы, наоборот, стремятся создать условия для ее максимального проявления. Для этого создают высокую плотность тока на индикаторном электроде, устраняют перемешивание раствора и работают с разбавленными растворами. В этих условиях единственным источником массопереноса является диффузия. Поляризационная кривая приведена на рис. 12. Верхняя пунктирная линия представляет зависимость i - E для раствора, содержащего только окисленную форму окислительно-восстановительной системы, а нижняя пунктирная линия – аналогичную зависимость для раствора, содержащего только восстановленную форму. Сплошной линией показана зависимость i - E для раствора, содержащего обе формы.

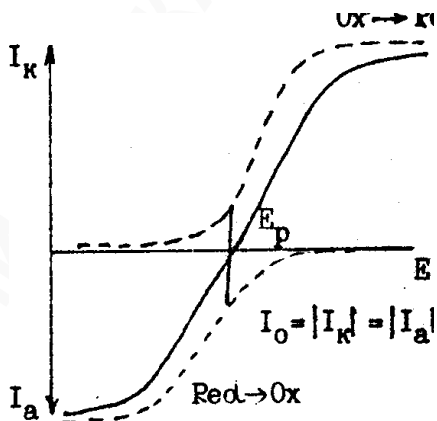


Рисунок 12 – Поляризационная кривая для обратимой окислительно-восстановительной системы

Рассмотрим подробнее ту часть кривой, где есть линейная зависимость между I и E . Она несет важную информацию об окислительно-восстановительной системе. Из рис.12 видно, что на кривой четко фиксируется точка, где скорости полуреакций окисления и восстановления равны ($|I_k| = |I_a|$), поэтому легко измерить равновесный потенциал. Перенапряжение очень мало, поэтому достаточно совсем немного изменить потенциал индикаторного электрода по сравнению с E_p , чтобы во внешней цепи начал протекать ощутимый ток, то есть с заметной скоростью начался бы процесс восстановления Ox или процесс окисления Red. И, наконец, видим, что ток обмена I_0 большой. Все эти отличительные признаки характерны для обратимых окислительно-восстановительных систем.

Из уравнений для катодного тока

$$I_k = nFAk^5 c_{Ox} e^{\alpha F(E-E^0)/RT}$$

и анодного тока

$$I_a = -nFAk^5 c_{Red} e^{-(1-\alpha)F(E-E^0)/RT}$$

следует, что

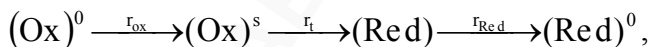
$$I_0 = nFAk^5 (c_{Ox}^0)^{(1-\alpha)} (c_{Red}^0)^\alpha,$$

где A - площадь поверхности электрода; k^5 - константа скорости гетерогенной реакции переноса электронов; α - коэффициент переноса, то есть доля потенциала, расходуемого на катодный процесс (соответственно $1-\alpha$ - это доля потенциала, расходуемая на анодный процесс). Для обратимых систем $\alpha = 0,5$.

Из этого уравнения видно, что величина I_0 , характеризующая обратимость окислительно-

восстановительной системы, зависит от константы скорости ($\text{см}\cdot\text{с}^{-1}$) гетерогенной реакции переноса электронов. Она велика для обратимых ($\text{Cd}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Cd}$) и мала для необратимых ($\text{Ni}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Ni}$) систем. Конкретные величины констант скоростей, позволяющие отнести систему к обратимым или необратимым, зависят от способа регистрации поляризационных кривых и поэтому одна и та же система в зависимости от условий эксперимента может вести себя как обратимая или как необратимая.

Подытожив, можно сказать, что электрохимический процесс, включающий стадию диффузии окисленной формы к поверхности электрода (ее скорость Γ_{Ox}), стадию восстановления Ox на поверхности электрода (ее скорость Γ_t) и стадию диффузии восстановленной формы от поверхности электрода в раствор (ее скорость Γ_{Red})



где индексы "o" и "s" относятся к раствору и поверхности электрода, соответственно называют обратимым, если

$$\Gamma_{\text{Ox}} \approx \Gamma_{\text{Red}} < \Gamma_t$$

и необратимым, если

$$\Gamma_t < \Gamma_{\text{Ox}} (\Gamma_{\text{Red}}).$$

Поляризационная кривая для необратимой электрохимической системы приведена на рис. 13. От кривой, изображенной на рис. 12, ее отличают три важных момента. Во-первых, ток обмена ничтожно мал, во-вторых, невозможно зафиксировать значение E_p и, наконец, из-за того, что η_c очень большая, необходимо затратить ощутимую дополнительную энергию, чтобы катодный или анодный процесс протекал, с заметной скоростью.

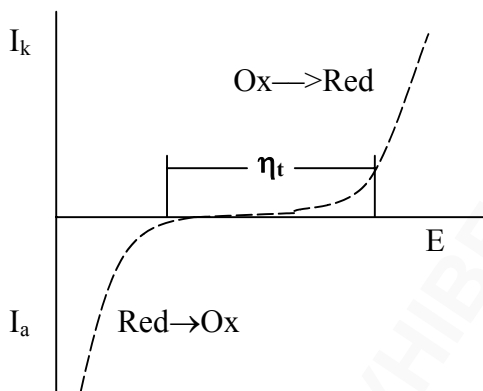


Рисунок 13 –Поляризационная кривая для необратимой окислительно-восстановительной системы

Необратимые окислительно-восстановительные системы нельзя использовать в методах, основанных на измерении потенциала, поскольку в этом случае по экспериментально найденному потенциалу нельзя судить о составе раствора. В дальнейших разделах будет показано, что необратимые окислительно-восстановительные системы не подходят и для многих методов, основанных на измерении тока.

В двух следующих разделах рассматриваются электрохимические методы, в которых используют ячейку, работающую как потребитель внешней энергии, то есть в режиме электролитической ячейки. На этом, однако, сходство ячеек, используемых в кулонометрических и в вольтамперметрических методах, и заканчивается. В силу специфики методов ячейки имеют, пожалуй, больше различий, чем сходства.

КУЛОНОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Кулонометрические методы анализа основаны на измерении количества электричества, затраченного на электропревращение (окисление или восстановление) определяемого вещества.

Согласно законам Фарадея:

1) количество электропревращенного в процессе электролиза вещества прямо пропорционально количеству прошедшего через раствор электричества;

2) массы различных веществ, выделенных или растворенных при прохождении одного и того же количества электричества пропорциональны их электрохимическим эквивалентам.

Электрохимический эквивалент - это масса вещества, выделившегося на электроде (или растворившегося с электрода) в процессе электролиза при протекании единицы количества электричества, то есть - 1 Кл.

Так, электрохимический эквивалент Ag(I) равен

$$\frac{107,88}{96500} = 1,118 \text{ мг} / \text{Кл},$$

а электрохимический эквивалент Cu(II)

$$\frac{63,54}{96500 \cdot 2} = 0,3295 \text{ мг} / \text{Кл}.$$

Математически объединенные законы Фарадея выражаются следующим образом:

$$F = \frac{QM}{mn},$$

здесь F - число Фарадея, 96500 Кл; Q - количество электричества, равное $I \cdot t$, где I - сила тока, А, а t - время, с; m - масса электропревращенного вещества, г; n - число электронов; M - молярная масса.

Измерив Q , по этой формуле находят массу определяемого вещества.

Заметим, что эта формула позволяет провести и другие полезные расчеты. Так, если масса вещества известна, то по измеренному количеству электричества, можно найти M (если n -известно) или M/n . Это позволяет использовать кулонометрию не только как метод анализа, но и как метод исследования, особенно полезный в сочетании с другими методами.

Электролиз можно проводить либо при постоянной силе тока (гальваностатическая кулонометрия), либо при постоянном потенциале (потенциостатическая кулонометрия). По технике выполнения различают кулонометрию прямую и косвенную (кулонометрическое титрование).

1 ПРЯМАЯ КУЛОНОМЕТРИЯ

Метод прямой кулонометрии пригоден для определения только электроактивных веществ, поскольку он основан на непосредственном электропревращении вещества на электроде. Измерения можно проводить, поддерживая в процессе электролиза постоянную силу тока, либо постоянный потенциал рабочего электрода. В первом случае необходим гальваностат, во втором – потенциостат.

Прямая кулонометрия при постоянной силе тока применяется сравнительно редко. Определяемое вещество необходимо предварительно выделить на электроде в виде металла или оксида. Далее проводят электролиз при постоянной силе тока ($I_{эл}$), при этом происходит окисление металла на электроде или восстановление оксида. О конце электропревращения свидетельствует резкий скачок потенциала, как показано на рис.14.

Далее поступают следующим образом. Можно измерить время с момента электролиза до скачка потенциала и по этим данным найти количество

затраченного электричества. Если аппаратное оформление позволяет, можно записать кривую зависимости $E=f(t)$ и по ней более точно найти время достижения конца электролиза.

Прямая кулонометрия при постоянной силе тока является удобным методом для определения толщины металлических покрытий. Электродом в этом случае служит непосредственно анализируемый образец.

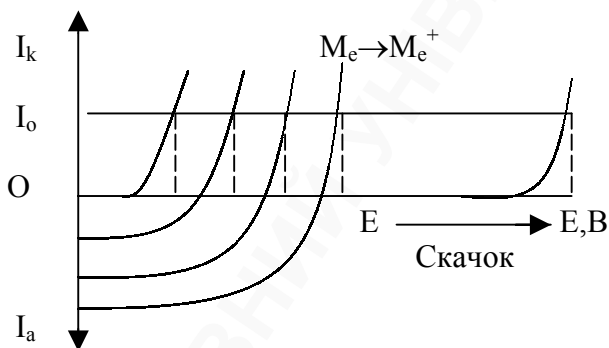


Рисунок 14 – Прямое кулонометрическое определение ($I = \text{пост.}$) вещества, предварительно выделенного на электроде в виде металла

Прямая кулонометрия при постоянном потенциале удобный метод определения электроактивных веществ. В этом случае в процессе электролиза изменяется сила тока. По зависимости силы тока от времени и находят количество электричества, затраченного на окисление или восстановление определяемого вещества на электроде. Для получения правильных результатов необходимо предварительно выбрать потенциал рабочего электрода с таким расчетом, чтобы при выбранном $E = \text{пост.}$ на электроде не происходили конкурирующие реакции окисления или восстановления сопутствующих компонентов.

Прямая кулонометрия – это, во-первых, безэталонный

метод анализа, что выгодно отличает ее от многих других методов во-вторых, – это чувствительный и прецизионный метод анализа. Если погрешность измерения времени порядка 5с (современные электрохронометры позволяют измерять время с погрешностью порядка 0,01с), общая погрешность метода не превышает 0,5%. Если электролиз проводят при силе тока I , мкА в течение 10^3 с, то в принципе это дает возможность определять до 10^{-9} г вещества. Метод сравнительно легко поддается автоматизации.

2 КУЛОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Методом кулонометрического титрования можно определять и электроактивные вещества. Титрование проводят, поддерживая постоянной силу тока. В процессе титрования определяемое вещество реагирует с титрантом, образующимся в результате электрохимической реакции на электроде.

Например, для реакции титрования Fe^{2+} титрант Ce^{4+} получают при окислении находящегося в растворе Ce^{3+} на Pt -аноде. Титрант, получаемый в результате электрохимической реакции, называют электрогенерированным кулонометрическим титрантом, а электрод, на котором его получают – генераторным. Вещество, введенное в электролизер для получения кулонометрического титранта, называют вспомогательным веществом.

Известно много вспомогательных веществ для получения кулонометрических титрантов. Так, при окислении KI на платиновом аноде можно получать I_2 (аналогично получают и другие галогены), при восстановлении TiO^{2+} можно получить Ti^{3+} и т.д. Кулонометрический титрант можно получать из растворителя. Так, при электролизе воды можно на катоде получать OH^- , а на аноде H^+ и использовать для кислотно-основного кулонометрического титрования. Внимания заслуживает получение кулонометрического титранта из

материала электрода. Если в кулонометрическую ячейку ввести Ag-анод, то из него можно получать Ag^+ . Анод, сделанный из металлического ванадия (из других металлов пригодны хром, медь и уже упоминавшееся серебро), позволяет получать $V(V)$, что значительно более выгодно, чем получать $V(V)$, окисляя $V(IV)$. При получении титранта из материала электрода уменьшается вероятность погрешностей за счет загрязнений в реактивах и за счет конкурирующих реакций, поскольку в ячейку не вводят вспомогательный реагент. Кроме того, за счет увеличения времени генерации титранта (сравните - $V-5e \rightarrow V(V)$ и $V(IV)-e \rightarrow V(V)$) повышается точность определения.

Кулонометрический титрант можно получать непосредственно в ячейке для титрования (этот прием называют внутренней генерацией титранта) или в специальном устройстве (внешняя генерация) и затем вводить в ячейку для титрования. Внутреннюю генерацию используют чаще, к внешней прибегают в тех случаях, когда по каким-либо причинам внутреннюю нельзя применять.

Для определения конечной точки кулонометрического титрования пригодны практически все известные способы, применяемые в титровании. Можно использовать визуальные индикаторы (например, фенолфталеин в кислотно-основном титровании или крахмал при титровании йодом) и инструментальные методы (рН-метрия, спектрофотометрия; в последнем случае нужна ячейка с оптическими стенками).

В заключение отметим преимущества **кулонометрического титрования перед другими титрометрическими методами.**

Главное из них, пожалуй, в том, что не нужно не только стандартизировать и хранить, но и готовить титрант.

Один и тот же источник постоянного тока можно использовать для получения титрантов для любого вида титрования (кислотно-основное, осадительное, окисли-

тельно-восстановительное).

На генераторном электроде можно получать титранты, титрованные растворы которых довольно сложно (Fe^{2+}) или просто невозможно (Cl_2 , Mn^{3+} , Si^+) получить обычным способом. Силу тока легко регулировать, поэтому при кулонометрическом титровании гораздо легче "добавить" маленькую порцию титранта, чем это сделать при использовании бюретки. Погрешность определения при этом заметно снижается.

С помощью предварительного электролиза можно устранить влияние мешающих примесей. Наконец, можно достичь полной автоматизации титрования. Есть кулонометрические титранты с дистанционным управлением.

Таблица 2 – Примеры электрогенерированных кулонометрических титрантов

Титрант	Вспомогательный реагент	Реакция на генераторном электроде	Применение
1	2	3	4
Для кислотно-основного титрования			
OH^-	H_2O	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^- + \text{H}_2$	Титрование кислот.
H^+	H_2O	$\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{H}^+ + 1/2\text{O}_2 + 2\text{e}^-$	Титрование оснований
Для осадительного титрования			
Ag^+	Ag-анод	$\text{Ag} \leftrightarrow \text{Ag}^+ + \text{e}^-$	Титрование Cl^- , Br^- , I^- , органических S-соединений

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4
Для окислительно-восстановительного титрования			
Mn ³⁺	MnSO ₄	Mn ²⁺ ↔ Mn ³⁺ + e	Титрование Fe(II), H ₂ C ₂ O ₄ .
Br ₂	KBr	2Br ⁻ ↔ Br ₂ + 2e	Титрование As(III), фенолов.
CuCl ₃ ²⁻	CuCl ₂	Cu ²⁺ + 3Cl ⁻ + e ↔ ↔ CuCl ₃ ²⁻	Титрование IO ₃ ⁻ Cr(VI).
Cl ₂	KCl	2Cl ⁻ ↔ Cl ₂ + 2e	Титрование I ⁻ , As(III).
I ₂	KI	2I ⁻ ↔ I ₂ + 2e	Титрование As(III), S ₂ O ₃ ²⁻

3 УСЛОВИЯ, НЕОБХОДИМЫЕ ПРИ ВЫПОЛНЕНИИ ПРЯМЫХ И КОСВЕННЫХ КУЛОНОМЕТРИЧЕСКИХ ОПРЕДЕЛЕНИЙ

Необходимыми условиями и для прямой, и для косвенной кулонометрии являются следующие:

во-первых, необходимо обеспечить 100 % выход по току,

во-вторых, нужно иметь способ обнаружения конца электрохимической (прямая кулонометрия) или химической (косвенная кулонометрия) реакции;

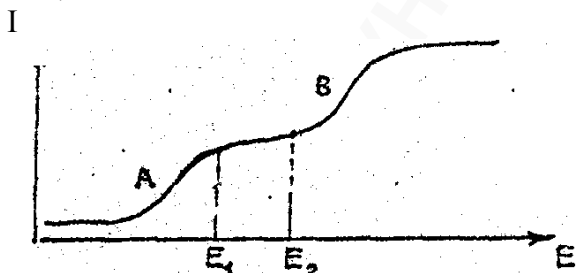
в-третьих, нужен способ измерения количества электричества.

Выход по току определяется отношением количества вещества, выделившегося в процессе электролиза, к теоретическому, рассчитанному по закону Фарадея.

Стопроцентный выход по току означает, что каждый фарадей электричества был израсходован на

электропревращение одного моля эквивалентов определяемого вещества. Иначе говоря, это означает, что исключается протекание конкурирующих реакций.

В прямой кулонометрии 100 % выход по току обеспечивается правильным выбором потенциала рабочего электрода. Для этого предварительно снимают поляризационные кривые в предполагаемых условиях проведения кулонометрического определения. Например, если в растворе присутствуют два электроактивных вещества А и В,



то определение А в присутствии В можно проводить только при потенциалах, не превышающих значения в интервале $E_1 - E_2$, так как при более высоких потенциалах в электрохимической реакции будет участвовать не только А, но и В.

Для обеспечения 100% выхода по току в кулонометрическом титровании необходим избыток вспомогательного реагента, из которого получают кулонометрический титрант. В этом случае исключается возможность протекания конкурирующих реакций и эффективность тока генерации близка к 100%. Понятно, что эта проблема не возникает в том случае, если кулонометрический титрант получают из материала электрода или растворителя.

4 СПОСОБЫ ИЗМЕРЕНИЯ КОЛИЧЕСТВА ЭЛЕКТРИЧЕСТВА

В прямой кулонометрии при постоянном потенциале способ измерения количества электричества определяется способом фиксирования конца электрохимической реакции.

В этом случае в процессе электролиза ток, протекающий через ячейку, изменяется в соответствии с уравнением $I = I_0 e^{-kt}$, где $k = DA / V\delta$ (знак минус означает, что ток в процессе электролиза уменьшается), где D - коэффициент диффузии; A - площадь поверхности электрода; V - объем раствора; δ - толщина диффузионного слоя.

Электролиз ведется до снижения начальной силы тока I_0 до некоторого остаточного значения $I_{ост}$, определяемого чистой применяемых реагентов. Величина $I_{ост}$ определяет погрешность результатов: так, если $I_{ост}$ составляет порядка $0,01 I_0$, погрешность определения порядка 1% , а при $I_{ост}$ порядка $0,001 I_0$ она снижается до $0,1 \%$.

Для того чтобы быстрее достичь приемлемой величины $I_{ост}$ нужно увеличить значение коэффициента k в приведенном выше уравнении. Для этого нужно увеличить поверхность электрода A , уменьшить объем анализируемого раствора V (соотношение этих параметров определяется геометрией ячейки), перемешивать раствор (это способствует уменьшению толщины диффузионного слоя) и, если природа определяемого вещества позволяет, повысить температуру.

Графически изменение тока во времени в процессе электролиза выражается следующим образом (см. рис. 15):

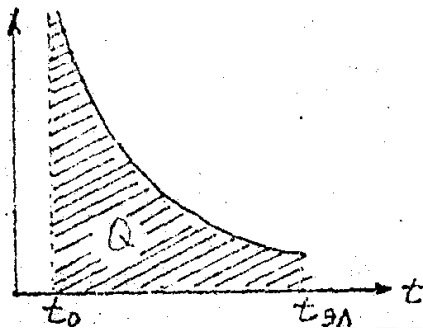


Рисунок 15 – Изменение силы тока в процессе электролиза при постоянном потенциале

Найдя площадь под кривой, можно определить количество электричества. Известно несколько способов интегрирования.

Графический способ основан на измерении площади под кривой планиметром или взвешиванием и сравнением с массой той же бумаги известной площади. Это очень просто, но очень ненадежно, так как трудно правильно измерить I_0 из-за быстрого изменения силы тока в начальный момент электролиза.

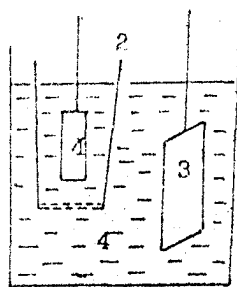
Современные кулонометры снабжаются электронными интеграторами тока. В цепь обратной связи операционного усилителя включают конденсатор, работающий без заметной утечки в течение некоторого времени. Заряд конденсатора, пропорциональный прошедшему за время электролиза току, измеряют по величине напряжения на конденсаторе. Цифровой счетчик показывает количество кулонов электричества, затраченного на электропревращение определяемого вещества.

Можно использовать химические интеграторы тока или кулонометры. Кулонометр - это электролитическая ячейка, в которой со 100% выходом по току протекает электрохимическая реакция известной стехиометрии. Включают кулонометр последовательно с

кулонометрической ячейкой, поэтому за время электролиза через обе эти ячейки протекает одинаковое количество электричества. Если по окончании электролиза одним из способов определить количество образовавшегося в кулонометре вещества, по закону Фарадея можно рассчитать количество электричества.

Кратко рассмотрим принцип работы наиболее известных кулонометров.

Серебряный кулонометр. Электрохимическая ячейка состоит из платинового катода (1) и серебряного анода(3), погруженных в раствор нитрата серебра(4). При прохождении тока протекает электрохимическая реакция



восстановления ионов Ag^+ и образовавшееся металлическое серебро осаждается на катоде. Осадок довольно хрупкий и частички его могут осыпаться с электрода. Во избежание потерь осадка катод помещают в стеклянный тигель(2) с дном из пористого стекла, поэтому раствор электролита свободно заполняет

тигель.

Перед началом работы тщательно вымытые тигель и катод высушивают до постоянной массы при $150^{\circ}C$.

По окончании электролиза цепь размыкают, вынимают тигель с катодом, тщательно моют и вновь высушивают до постоянной массы и, найдя по разности массу выделившегося серебра, рассчитывают количество электричества (в соответствии с законом Фарадея при прохождении 1 Кл электричества на катоде осаждается 1,116 мг серебра).

Медный кулонометр. Электролитическая ячейка состоит из платиновых катода и анода, погруженных в подкисленный серной кислотой раствор сульфата меди. При

электролизе на катоде выделяется осадок металлической меди. Взвесив катод до и после проведения эксперимента по массе выделившейся меди, рассчитывают количество электричества (при прохождении 1 Кл электричества на катоде осаждается 0,3295 мг меди).

Эти два кулонометра относятся к так называемым гравиметрическим кулонометрам из-за способа определения количества выделившегося при электролизе вещества.

Существуют титрационные кулонометры. В этом случае для определения количества выделившегося при электролизе вещества используют титрометрию. Примером служит йодный кулонометр.

Йодный кулонометр. Электролитическая ячейка состоит из платиновых анода и катода, разделенных пористой диафрагмой. Анодную камеру заполняют 10% раствором йодида калия, катодную - стандартным раствором йода в йодиде калия. При электролизе на аноде йодид окисляется до йода, а на катоде йод восстанавливается до йодида. Количество выделившегося йода по окончании электролиза определяют, титруя йод стандартным раствором тиосульфата. Если для определения количества йода использовать спектрофотометрию, то йодный кулонометр можно применить для определения довольно малых количеств электричества.

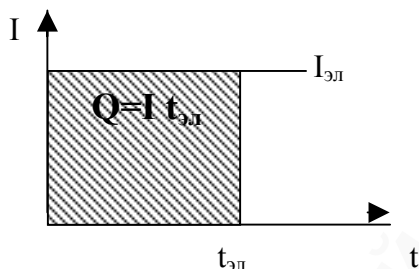
Для измерения малых количеств электричества используют **газовые кулонометры**. Можно воспользоваться реакцией электролитического разложения воды. В процессе электролиза на катоде протекает реакция $\text{H}_2\text{O} + \text{e} \rightarrow 1/2\text{H}_2 + \text{OH}^-$,

на аноде – $\text{H}_2\text{O} - 2\text{e} \rightarrow 1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+$.

Количество электричества рассчитывают по измеренному суммарному объему водорода и кислорода (при нормальных условиях 1 Кл электричества

соответствует $0,1791 \text{ см}^3$ газа).

В кулонометрическом титровании количество электричества, затраченного на электропревращение вспомогательного реагента для получения кулонометрического титранта, рассчитывают по



значениям заданной постоянной силы тока I и времени, прошедшему с начала титрования до момента достижения конечной точки. Сделать это можно с помощью секундомера, но, конечно, более точные результаты получают при работе с электрохронометром, включенным в измерительную цепь кулонометрической ячейки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Юинг Г. Инструментальные методы химического анализа. М.: Мир, 1989.
2. Плэмбэк Дж. Электрохимические методы анализа. Основы теории и применение. М.: Мир, 1985.
3. Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии.— М.: Мир, 1984. — Гл. 17–24.
4. Мейтис Л. Введение в курс химического равновесия и кинетики. —М.: Мир, 1989. — Гл. 14.
5. Корыта И. Ионы, электроды, мембраны. М.: Мир, 1983.
6. Никольский Б.П., Матерова Е.А. Ионоселективные электроды. Л.: Химия, 1980.

7. Справочное руководство по применению ионо-селективных электродов. – М.: Мир, 1986.
8. Майрановский С.Г., Страдынь Я.П., Безуглый В.П. Полярография в органической химии. – М.: Химия, 1975.