Кондуктометрический анализ

Электропроводность разбавленных растворов и концентрация растворенных веществ связаны друг с другом прямолинейной зависимостью. Поэтому измерение электропроводности может быть использовано для количественного определения растворённых веществ.

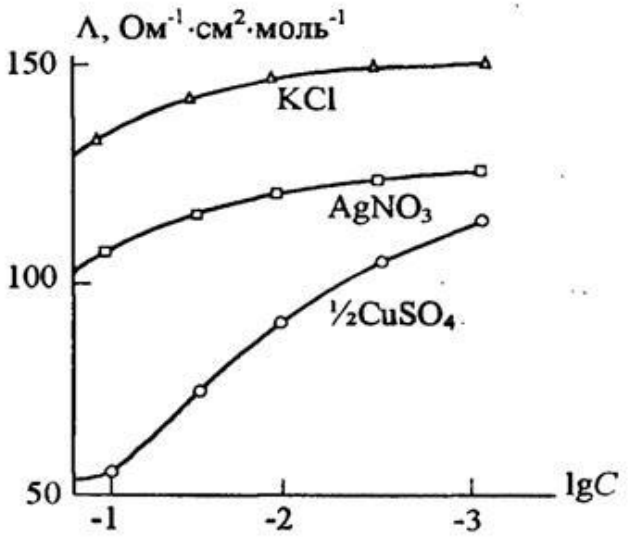


Рис. 1. Зависимость молярной электропроводности от концентрации электролита

Электропроводность

$$W = \frac{1}{R}$$

Электропроводностью раствора называется величина, обратная его сопротивлению.

Электропроводность раствора прямо пропорциональна концентрации ионов в растворе и их подвижности.

$$W = kCu$$

$W=k(C_1u_1+\ldots\ldots+C_nu_n)$. Электропроводность величина аддитивная

$$æ = W\frac{l}{S}$$

Удельная электропроводность представляет собой электропроводность раствора , заключенного между плоскими электродами площадью каждый в $1см^2$, находящимися друг от друга на расстоянии в 1 см.

$\lambda_\infty = u_+ + u_-$

$u_{H3O} = 362$

$u_{OH} = 205$

Классификация методов кондуктометрии

- Кондуктометрия в физических и физико – химических исследованиях для изучения строения чистого вещества, растворов и кинетики физико-химических процессов.
- Аналитическая кондуктометрия для определения суммарного содержания электролитов, контроля производственных процессов.
- Кондуктометрическое титрование как один из методов объемного химического анализа, при котором точка эквивалентности устанавливается кондуктометрически.

Прямая кондуктометрия.

- В методах прямой кондуктометрии вещества определяются по электропроводности раствора.
- Метод используют для анализа однокомпонентных растворов. Возможно так же определение одного из компонентов в двухкомпонентном растворе, если концентрация второго компонента неизменна.
- Метод не является специфическим , т.к. измеряемая электропроводность является суммой электропроводностей всех ионов, присутствующих в растворе.

Прямая кондуктометрия позволяет решать многие практические задачи аналитической химии. Применяется :

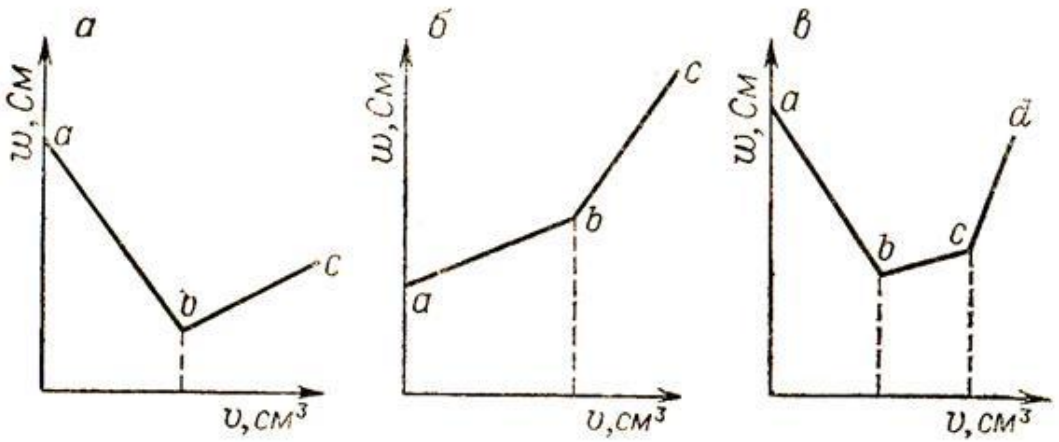
- ❖для контроля технологических процессов,
- ❖для определения концентрации солевых растворов,
- ❖для контроля качества очистки вод,
- ❖для определения содержания солей в минеральной, морской и речной воде,
- ❖для контроля качества пищевых продуктов, лекарственных препаратов, косметико-гигиенических средств.

Кондуктометрическое титрование

- Используют для определения индивидуальных веществ и анализа разнообразных смесей.
- Точка эквивалентности при кондуктометрическом титровании определяют по изменению электропроводности раствора .
- Электропроводность измеряют после добавления каждой порции титранта .
- Зависимость электропроводности раствора от объёма добавляемого титранта-кривая кондуктометрического титрования.

Кривые кондуктометрического титрования

- 1) линейные
- 2) нелинейные. Такие зависимости наблюдаются в случаях :
- Когда реакция проходит не количественно (гидролиз солей, частичная диссоциация комплексов)
- Если изменяются степени диссоциации или степени гидролиза веществ, участвующих в реакции

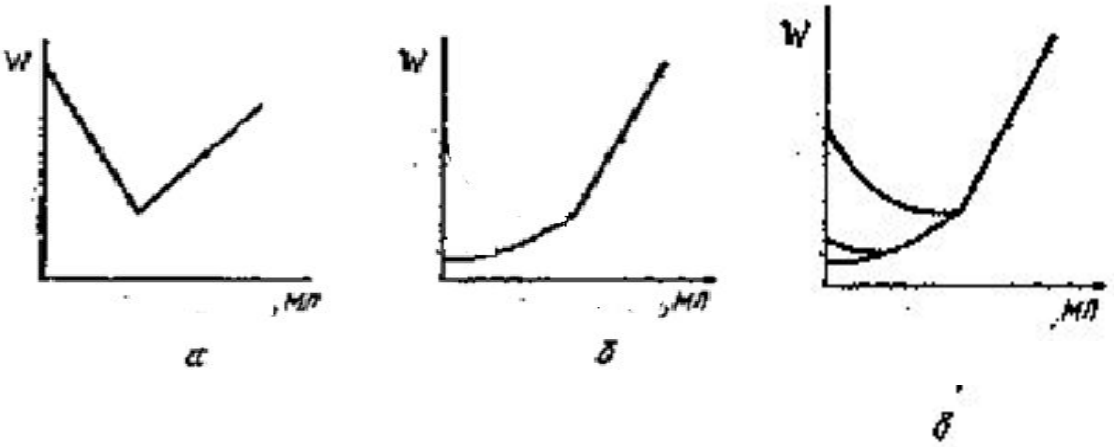


Хронокондуктометрическое титрование

Определение содержания вещества по времени , затраченному на его титрование

- Хронокондуктометрическое титрование может быть полностью или частично автоматизировано .
- В титриметрах промышленного типа, применяемых для титрования в потоке , автоматизированы все операции :
  - отбор пробы,
  - добавление растворителя и реагентов,
  - перемешивание ,
  - фиксирование результатов титрования,
  - удаление анализируемого раствора из ячейки и промывание ее.
- Приборы лабораторного типа обычно полуавтоматические .
- Определение при помощи этих приборов обычно проводят при постоянной скорости титранта , а концентрации определяемого вещества рассчитывают по времени титрования.

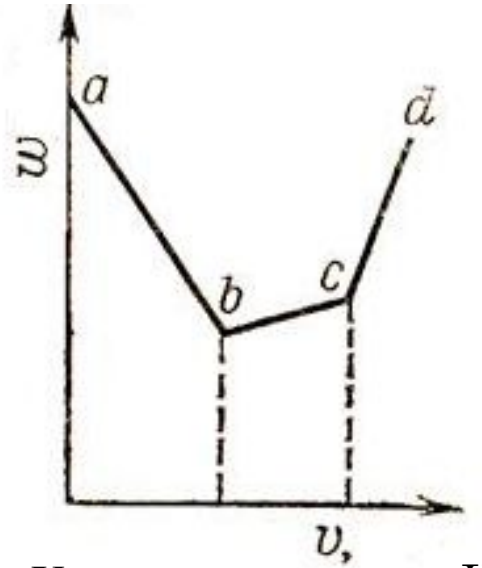
Кислотно-основное титрование



А) титрование сильной кислоты сильным основанием протекает согласно следующему уравнению $H^+ + An^- + Kt^+ + OH^- \leftrightarrow Kt^+ + An^- + H_2O$
Электропроводность раствора при этом понижается.

Б)средняя сила (кривые изогнуты и могут давать полный минимум , не имеющий аналитического значения)
В) титрование сильным основанием 0,1 ; 0,001 и 0,0001 н растворов CH_3COOH
Взаимосвязь pK и концентрации кислот.

C,н	0,1	0,01	0,001
pK	<10	<9	<8



Кривые титрования сильных двухосновных кислот имеют V- образную форму. Если pK диссоциации кислоты по ступеням сильно различаются (pK_1 =2,5 pK_2=6-10) , то кислота титруется по ступеням нейтрализации.

Хромовая кислота: pK_1 = -1 pK_2=6,50

Титрование оснований

- Возможность кондуктометрического определений оснований различной силы и характер изменения электропроводности растворов при их титровании в общем аналогичен рассмотренным для кислот . Отличие: при нейтрализации сильных оснований W понижается менее резко, т.к. подвижность ОН ионов меньше подвижности ионов Н и наоборот избыток титранта вызывает более резкое увеличение электропроводности.

Титрование смеси кислот

- Возможности анализа смесей зависит от К диссоциации кислот и их концентрации.
- При титровании смесей сильных и слабых кислот сначала нейтрализуются сильные кислоты (электропроводность понижается) , затем- слабые (электропроводность повышается)

В 1 т.э –сильная кислота , 2- слабая кислота

При титровании смеси двух слабых кислот $pK \geq 2$

Титрование многоосновных кислот аналогично случаю титрования смеси кислот

Титрование солей

- При титровании соли слабой кислоты сильной кислотой вытесняется слабая кислота , а при титровании соли слабого основания вытесняется слабое основание. Соли , образованные слабым основанием и слабыми кислотами можно титровать как сильными кислотами, так и сильными основаниями .
- При титровании сильными основаниями солей, образованными катионами слабых оснований и анионами сильных кислот , эти соли в водных растворах гидролизуются :$Kt^+ + A^- + HOH \leftrightarrow KtOH + H^+ + A^-$
- Если соль образована очень слабым основанием и подвергается в растворе полному гидролизу, и подвергается в растворе полному гидролизу ,то кривая имеет V-образную форму . Такие кривые наблюдаются при титровании , например гидрохлорида мочевиной (pKв=13,8)

Титрование , основанное на реакциях осаждения

- В методе кондуктометрическоготитрования могут применяться реакции осаждения , например , титрование $AgNO_3$ хлоридом натрия

$Ag^+ + NO_3^- + Na^+ + Cl \leftrightarrow AgCl\downarrow + Na^+ + NO_3^-$ Характер изменения проводимости при титровании зависит от сравнительной подвижности Ag^+, ионов натрия $\lambda_{Ag=61,9,}$ $\lambda_{Na=50,1.}$ Т.к $\lambda_{Na} < \lambda_{Ag,}$ до т. э. проводимость понижается , после полного осаждения проводимость увеличивается.

Точность определения зависит от:

1) Величины угла излома кондуктометрической кривой в т. Экв, обуславливаемой характером изменения проводимости раствора при титровании.
2) Растворимости осадка
3) Постоянства состава осадка, его чистоты и скорости осаждения

- Изменение проводимости раствора. Чем острее угол излома , тем выше точность.
- Растворение осадка- вызывает повышение электропроводности раствора, что практически обнаруживается вблизи т. экв.
- Для успешного титрования при использовании реакций осаждения образующиеся осадки должны иметь следующие значения ПР

Нормальность раствора	0,1	0,01	0,001
ПР	$<2,5\cdot10^{-5}$	$<2,5\cdot10^{-7}$	$<2,5\cdot10^{-9}$

В разбавленных растворах влияние растворимости осадка более заметно . Для уменьшения растворимости рекомендуется добавление в раствор этилового спирта и понижение температуры.

Титранты

- Используются:
- Соли серебра ($AgNO_3$ для определения Cl^-, Br^-, I^-, CNS^-, CrO_4^{2-}, тартрат, цитрат и др. анионов)
- Соли бария ($Ba(CH_3COO)_2$ или $BaCl_2$)- для определения SO_4^{2-} (определяют сульфаты в питьевой воде)
- Сульфат лития для определения катионов Sr^{2+}, Ba^{2+},Pb^{2+}. Определение проводят в 30%-ном (Ba, Pb) ,Sr –в 50 % спиртовом растворе.
- Хромат натрия – для определения Sr^{2+}, Ba^{2+},Pb^{2+} - определение проводят в водно-спиртовой среде.
- Оксалат магния- для определения Sr^{2+}, Ba^{2+},Ca^{2+}, Ag^+ ,Pb^{2+} , Cu^{2+} (водно-спиртовая среда)

Титрование с использованием реакций комплексообразования

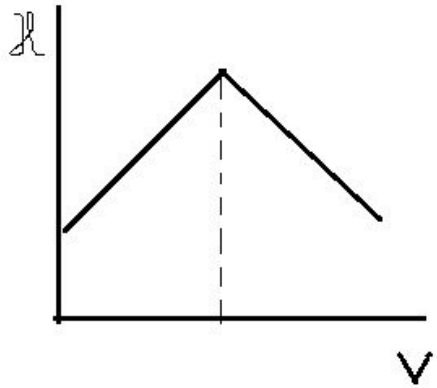
Титрант ЭДТА. Проводят определение следующих ионов : Co^{2+}, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, Fe^{3+} , Fe^{2+} , Al, Mn, Cd, Mg, Sr, Ba, РЗЭ, Th, урана и др.

- После т.экв. , вследствии слабо выраженных кислотных свойств у ЭДТА, ионы водорода взаимодействуют с избыточными ионами H_2Y^{2-} .Это приводит к снижению электропроводности
- Возможность титрования отдельных ионов и в смесях с другими ионами зависит от прочности комплекса данного иона с ЭДТА и от pH среды.

Избирательность – прочность комплекса и pH среды . pH=1 - Fe^{3+} в присутствии Zn, Cd , Al ,Co ,Fe^{2+} ,Mn ,Ba

Cu , - Pb pH=2 Ni , Zn, Cd, Co, Al
Mn ,Fe, La pH=5
Ba ,Ca ,Sr, Mg pH=10

Последовательное титрование
Fe^{3+} - Th(IV) , Zn, Co, Fe2+, La



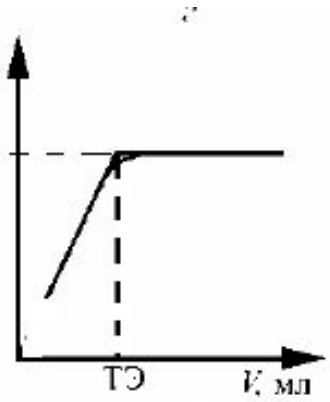
Титрование с использованием редокс реакций

Применение редокс-реакций в кондуктометрическом титровании возможно только в том случае:

- когда реакция протекает в умеренно кислых или щелочных растворах с участием ионов H^+ или OH^-
- В сильно кислых или сильно щелочных растворах определение затруднено вследствие высокой их электропроводности
- $AsO_3^{3-}+I_2+H_2O \leftrightarrow AsO_4^{3-}+2H^++2I^-$

Определение проводят в присутствии NaHCO3.

В результате реакции накапливаются ионы I^-,имеющие высокую подвижность (78,8)



ПРИМУЩЕСТВА КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

- Возможно определение в окрашенных и мутных растворах,
- В присутствии окислителей и восстановителей,
- Позволяет проводить определения в разбавленных растворах.
- Точность +- 1%

Недостаток: отсутствие избирательности

Аппаратура:

ток переменный . Электроды платиновые
Мостик Уитстона- прибор Кольрауша.

В большинстве современных установок калиброванная проволока со скользящим контактом не применяется, т.к ее длина обычно не превышает 100 см, что сильно снижает точность. Плечи мостика состоят из двух непосредственно соединенных сопротивлений с малой емкостью и незначительной индукцией.

Типы ячеек для измерения электропроводности

- ячейки с жестко закрепленными в сосуде электродами, в которые заливается определенный объем раствора;
- ячейки, в которых электроды жестко закреплены относительно друг друга и погружаются в сосуд перед измерением электропроводности;
- ячейки проточного типа, в которых раствор непрерывно перемещается, а электроды остаются неподвижными.

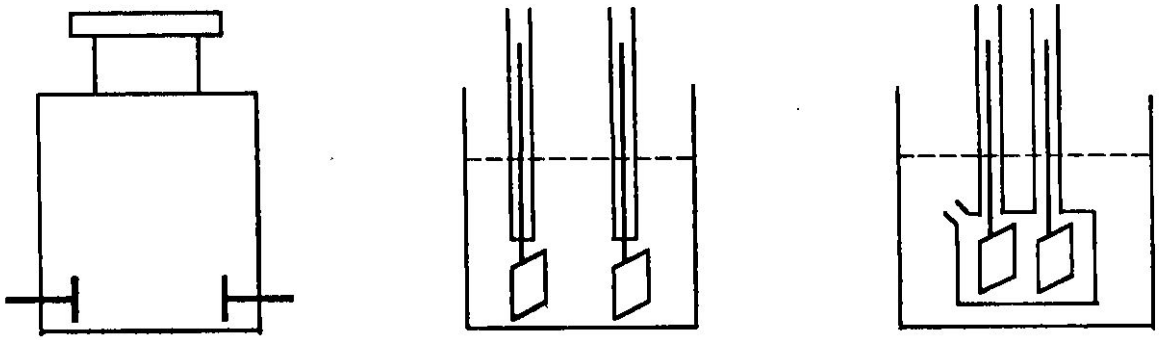


Рис. 5.3. Ячейки для измерения электропроводности растворов

а – с жестко закрепленными электродами; *б* – для кондуктометрического титрования; *в* – погружного типа

Константа сосуда

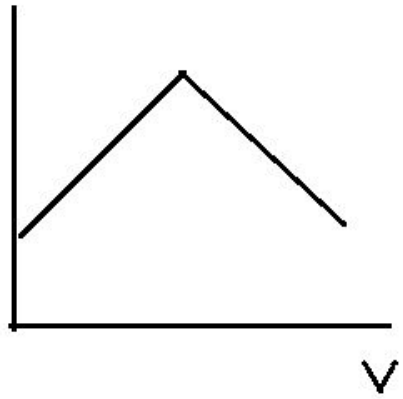
$$æ = k\frac{1}{R}$$

K- константа сосуда(см-1) , зависит от площади электродов и расстояния между ними , формы сосуда и объема раствора, проводящего ток.

Для каждой электролитической ячейки, используемой в аналитической кондуктометрии , предварительно проверяют постоянство константы сосуда.

Высокочастотное титрование

- Ячейку с анализируемым раствором помещают между металлическими пластинами (I) или внутрь индукционной катушки (II). Электроды подключают к сеточному или анодному контуру высокочастотного генератора (частота переменного тока достигает десятков мегагерц .(1мг=10^6 Гц)
- Кривые высокочастотного титрования могут иметь различный вид в зависимости от удельной электропроводности , диэлектрической проницаемости и частоты тока .



.В случае применения высокочастотных токов электрохимические процессы на электродах не протекают.

.Зависимость между силой тока напряжением определяется электрохимическими свойствами всей химической системы, заключённой между электродами.

.Возникающие в ходе титрования химические изменения влияют на диэлектрическую проницаемость и удельную электропроводность раствора , определяющей величину полной проводимости ячейки.

Преимущества

- Отсутствует контакт металлических электродов с исследуемым раствором, что исключает поляризационное и каталитическое влияние материалов электродов на химические реакции
- Осадки, выделяющиеся в ходе реакции на внутренних стенках ячейки, не препятствуют прохождению через раствор ВЧ-тока.

- Титрование можно проводить в неводных средах , что используют при контроле синтеза органических веществ