

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.

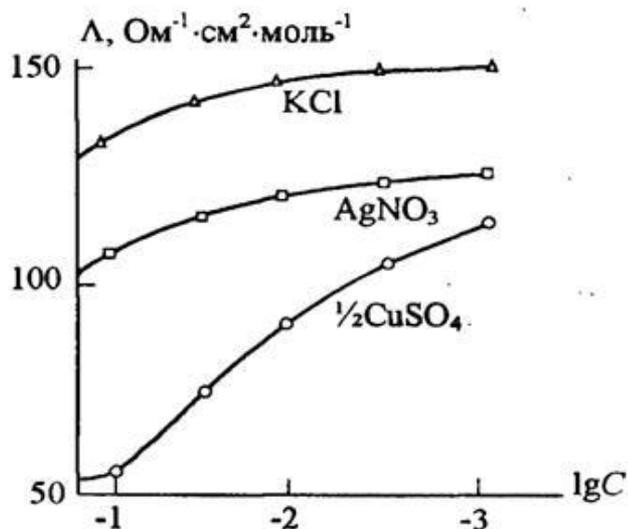


Рис. 1. Зависимость молярной электропроводности от концентрации электролита

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ

$W = \frac{1}{R}$ Электропроводностью раствора называется величина, обратная его сопротивлению.

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

$$W = kCu$$

$W = k(C_1 u_1 + \dots + C_n u_n)$. Электропроводность величина аддитивная

$\kappa = W \frac{l}{S}$ Удельная электропроводность представляет собой электропроводность раствора, заключенного между плоскими электродами площадью каждый в 1 см^2 , находящимися друг от друга на расстоянии в 1 см.

$$\lambda_{\infty} = u_+ + u_-$$
$$u_{\text{H}_2\text{O}} = 362$$
$$u_{\text{OH}} = 205$$



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.



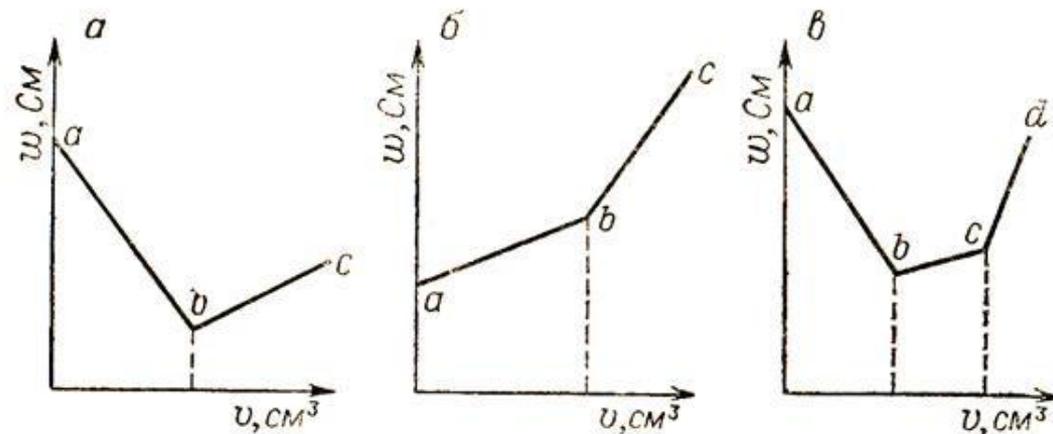
КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

- 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



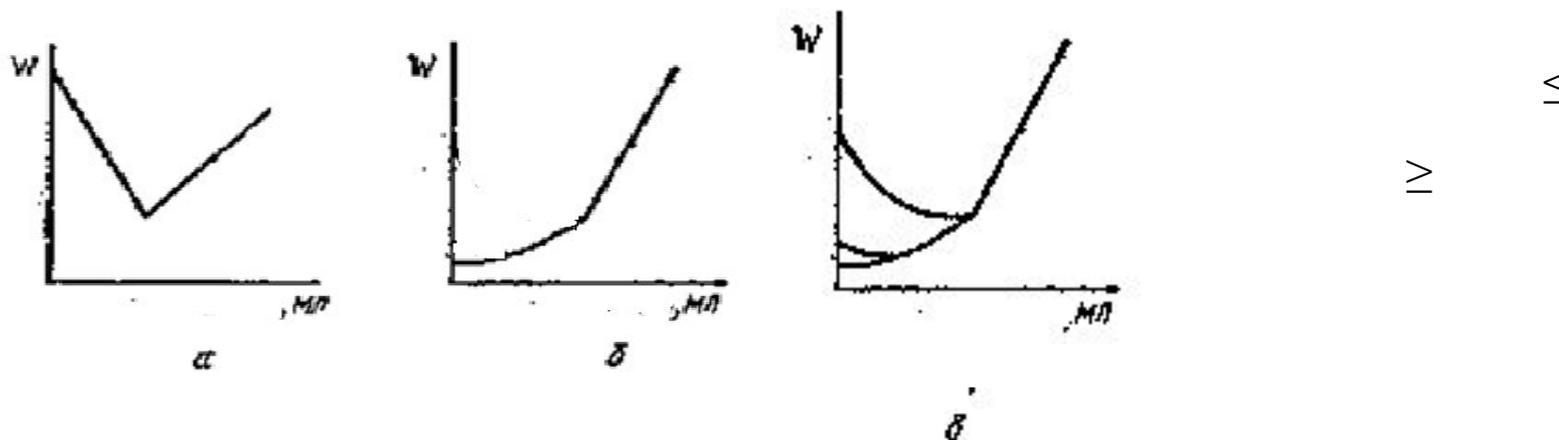
ХРОНОКОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

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



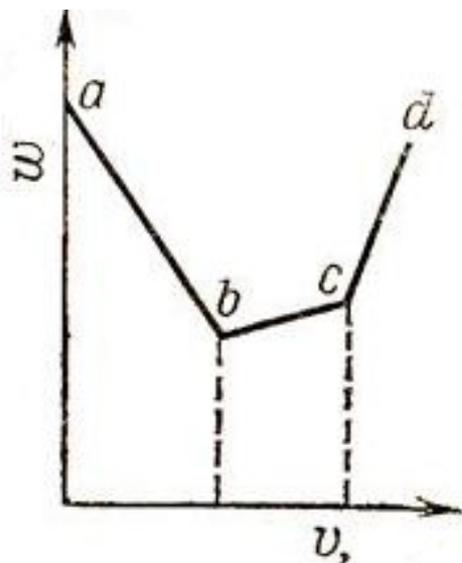
А) титрование сильной кислоты сильным основанием протекает согласно следующему уравнению $H^+ + An^- + Kt^+ + OH^- \leftrightarrow Kt^+ + An^- + H_2O$
 Электропроводность раствора при этом понижается.

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: $pK_1 = -1$ $pK_2 = 6,50$



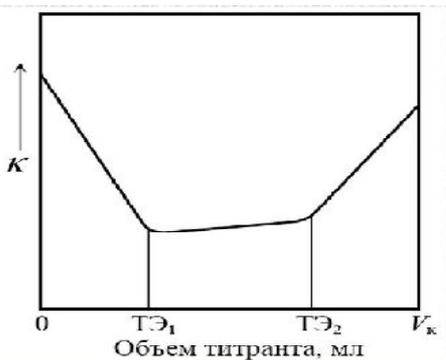
ТИТРОВАНИЕ ОСНОВАНИЙ

- 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 OH ионов меньше подвижности ионов H и наоборот избыток титранта вызывает более резкое увеличение электропроводности.



ТИТРОВАНИЕ СМЕСИ КИСЛОТ

- Возможности анализа смесей зависит от K 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:
$$:Kt^+ + A^- + H_2O \leftrightarrow KtOH + H^+ + A^-$$
- 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 ($pK_b = 13,8$)



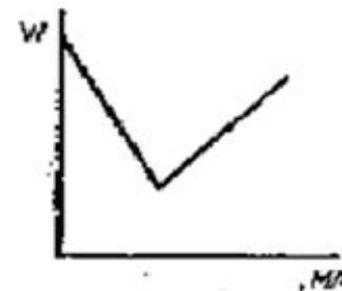
ТИТРОВАНИЕ , ОСНОВАННОЕ НА РЕАКЦИЯХ ОСАЖДЕНИЯ

- В методе кондуктометрического титрования могут применяться реакции осаждения , например , титрование AgNO_3 хлоридом натрия

$\text{Ag}^+ + \text{NO}_3^- + \text{Na}^+ + \text{Cl}^- \leftrightarrow \text{AgCl} \downarrow + \text{Na}^+ + \text{NO}_3^-$ - Характер изменения проводимости при титровании зависит от сравнительной подвижности Ag^+ , ионов натрия $\lambda_{\text{Ag}}=61,9$, $\lambda_{\text{Na}}=50,1$. Т.к $\lambda_{\text{Na}} < \lambda_{\text{Ag}}$, 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	$<2,5 \cdot 10^{-5}$	$<2,5 \cdot 10^{-7}$	$<2,5 \cdot 10^{-9}$

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 ($\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 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, PЗЭ, Th, урана и др.

- После т.экв. , вследствие 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 рН среды.



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

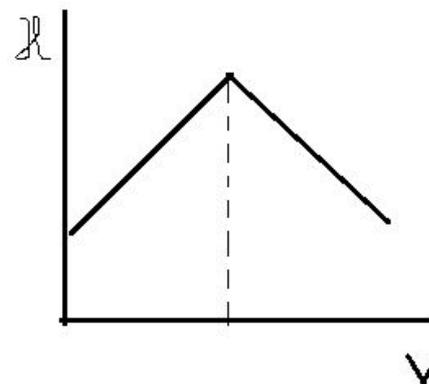
Cu , - Pb рН=2 Ni , Zn, Cd, Co, Al

Mn , Fe, La рН=5

Ba , Ca , Sr, Mg рН=10

Последовательное титрование

Fe^{3+} - Th(IV) , Zn, Co, Fe^{2+} , La

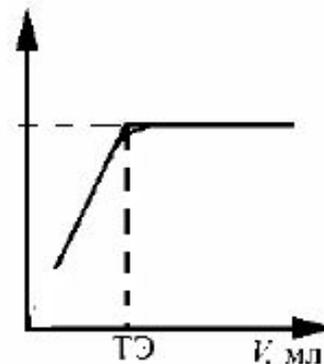


ТИТРОВАНИЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕДОКС РЕАКЦИЙ

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
- $\text{AsO}_3^{3-} + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}^+ + 2\text{I}^-$
Определение проводят в присутствии NaHCO_3 .

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 $\pm 1\%$

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.

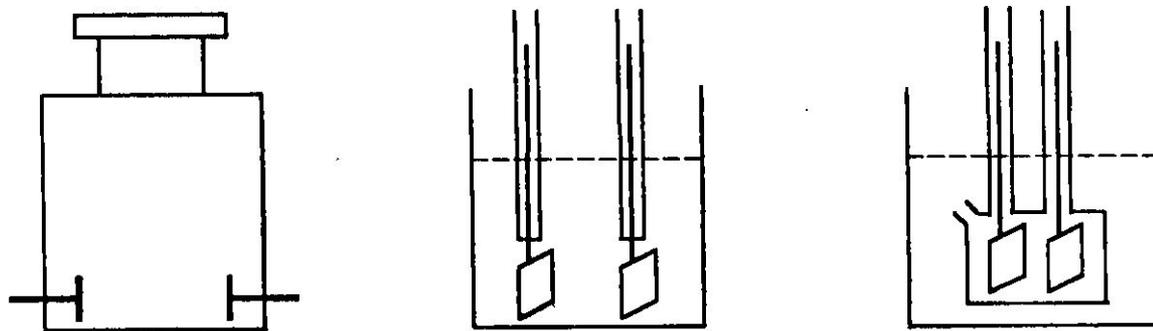


Рис. 5.3. Ячейки для измерения электропроводности растворов
a – с жестко закрепленными электродами; *б* – для кондуктометрического титрования; *в* – погружного типа



КОНСТАНТА СОСУДА

$$\kappa = k \frac{1}{R}$$

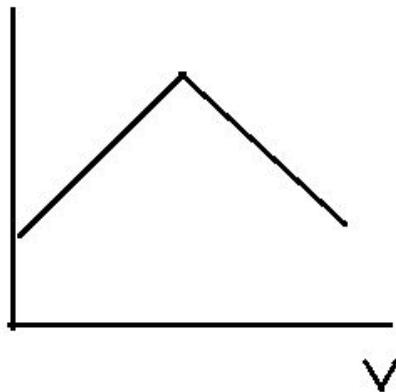
k - константа сосуда(см-1) , зависит от площади электродов и расстояния между ними , формы сосуда и объема раствора, проводящего ток.

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 $(1\text{МГц}=10^6\text{ Гц})$)
- 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

