

Лекція 13

Кондуктометричний метод аналізу

План

1. Класифікація провідників струму
2. Електропровідність
3. Питома електропровідність, як функція концентрації
4. Гранична рухливість
5. Вимірювання електропровідності
6. Пряма кондуктометрія
7. Кондуктометричне титрування
8. Кисотно-основне титрування
9. Метод осадження
10. Метод комплексоутворення
11. Окисно-відновне титрування.
12. Точність кондуктометричного титрування



Класифікація провідників струму

Кондуктометрія (від англ. conductivity – електропровідність і метрія – міряти) – електрохімічний метод аналізу, що ґрунтується на вимірюванні електропровідності розчинів. Електропровідність характеризує здатність речовин або їх розчинів проводити електричний струм під дією зовнішнього електричного поля.

Електричний струм – це спрямований рух заряджених частинок (**йонів чи електронів**).

Розрізняють 2 види провідників струму:

- провідники 1 роду – метали. Струм в них створюється вільними електронами, перенесення яких здійснюється в напрямку від негативного до позитивного джерела струму;
- провідники 2 роду – розчини електролітів (кислоти, солі, основи), струм в яких переноситься іонами, що утворюються в результаті дисоціації електролітів. Під дією зовнішнього електричного поля катіони рухаються до негативно зарядженого електроду – катода, аніони – до позитивно зарядженого електроду (анода).

Таким чином, **метали мають електронну провідність**, а розчини - іонну провідність.

Швидкість руху іонів в розчинах порівняно зі швидкостями руху електронів в металах мала, тому електрична провідність, наприклад, міді та срібла приблизно в 1000 000 разів більше провідності розчинів.

Електрична провідність розчинів залежить від природи та концентрації заряджених частинок

Кондуктометричний аналіз – найпростіший і найменш селективний метод, в якому вимірюють електропровідності розчинів. Кондуктометричні методи аналізу ґрунтуються на залежності електричної провідності (електропровідності) розчинів електролітів від їх складу.

Впроваджений в 1923 р. Ісааком Кольтгофом, є одним із найстаріших фізико-хімічних методів.

Електропровідність

У кондуктометричних методах аналізу **параметрами**, що вимірюються, є **питома електрична провідність** (χ , χ_1) або **електрична провідність** (W), виміряна при **незмінній константі електролітичної комірки** ($1/S$), які залежить тільки від **складу розчину електроліту**.

Аналітичний сигнал кондуктометрії (W або χ) є **одномірним і неселективним**, його величина залежить від **природи і концентрації всіх іонів**, які знаходяться в розчині.

Тому **якісний аналіз** цим методом проводити **не можна**.

Електрична провідність вимірюється як сила струму, яка проходить через розчин в розрахунку на одиницю прикладеної до електродів напруги

$$W = \frac{I}{U}$$

Одиницею електричної провідності є Сіменс (См) – це провідність провідника опором 1 Ом.

W – електрична провідність, См;
 I – сила струму, А;
 U – напруга, В.

Електрична провідність обернено пропорційна опорю: $W = \frac{1}{R}$

Електрична провідність розчинів електролітів залежить від розмірів і розташування електродів, температури, природи розчинника, властивостей іонів, їх концентрації. Вона прямопропорційна площі електродів (S) і обернено пропорційна відстані між електродами (l):

$$W = \chi \frac{S}{l}$$

Питома електропровідність

Коефіцієнт пропорційності χ називається **питомою електричною провідністю** і дорівнює електричній провідності 1 см³ розчину при вимірюванні з допомогою електродів площею 1 см² кожен, які розташовані паралельно на відстані 1 см один від одного:

Питома провідність вимірюється в См·см⁻¹ (См/см) або См·м⁻¹.

$$\chi = \frac{W \cdot l}{S}$$

Відношення l/S називають **константою електролітичної комірки**.

Питома електрична провідність, віднесена до числа молів еквівалентів іонів в 1 см³ розчину, називається **еквівалентною електричною провідністю** або **рухливістю** (λ):

де C – молярна концентрація еквівалентів чи нормальна концентрація, моль/л, моль-еквівалентів/л,

V – розведення – об'єм розчину в см³, який при відстані між електродами 1 см містить 1 моль еквівалентів іонів.

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

використовують **молярну електричну провідність**

$$\lambda_m = \frac{\chi \cdot 1000}{C} = \chi V$$

Вимірюються молярна і еквівалентна електропровідності у См·см²/моль.

де C – молярна концентрація йонів, моль/л

При використанні значень λ_m важливо зазначити, молярну концентрацію яких частинок використовували. Наприклад, концентрацію сульфатної кислоти можна виразити через концентрацію іонів гідроксонію $[H_2SO_4]=1/2[H_3O^+]$.

Питома електропровідність

Між еквівалентної електропровідністю і концентрацією існує лінійна залежність. , що дозволяє використовувати кондуктометричний метод в якості прямого методу фізико-хімічного аналізу – за значенням електропровідності можна визначити концентрацію аналізованого розчину.

Метод широко застосовується в автоматичному контролі різних хімічних виробництв

Питома та еквівалентна електрична провідності розчинів залежать від природи іонів та їх концентрації, температури і розчинника.

Іони з різними розмірами і зарядами рухаються в електричному полі з різними швидкостями.

Для дисоціації $AB \leftrightarrow An^+ + Bn^-$: $\chi = \alpha CF(n^+ u^+ + n^- u^-)$,

де α – ступінь дисоціації електроліта. Для сильних електролітів $\alpha \sim 1$,

C – молярна концентрація електроліта,

F – число Фарадея,

n^+, n^- – заряд катіона та аніона,

u^+, u^- – швидкість руху катіона та аніона при напруженості електричного поля 1 В/см.

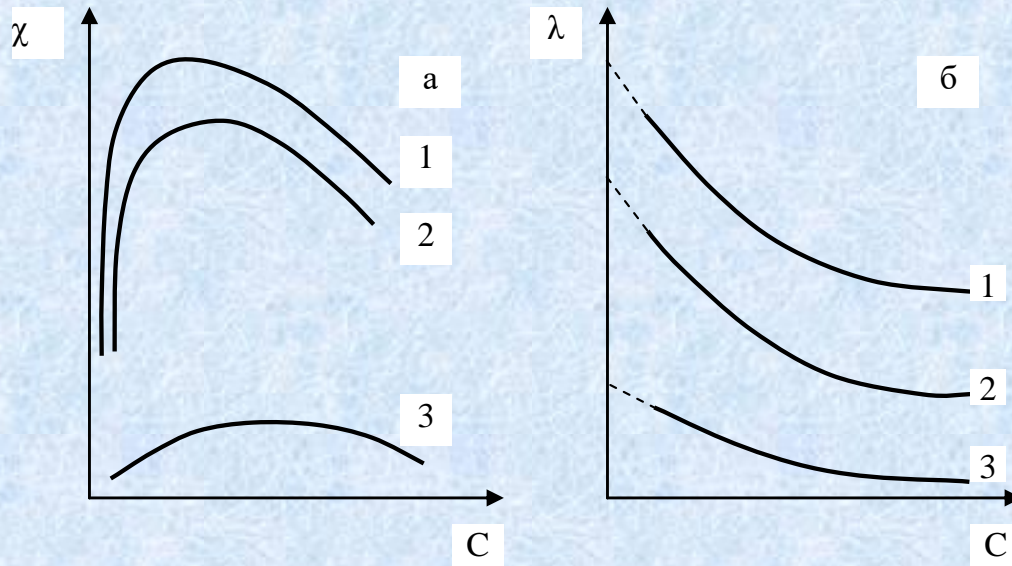
В ідеальних розчинах сильних електролітів немає міжіонної взаємодії, а рухливості іонів досягають максимального значення.

Питома електропровідність як функція концентрації

При **низьких концентраціях** електролітів **зростання концентрації** призводить до **збільшення кількості носіїв заряду**, що пропорційно **збільшує електропровідність** (рис. ,а).

Збільшення концентрації електролітів призводить до зменшення еквівалентної електропровідності розчину (рис. ,б).

Зі зменшенням концентрації електроліту питома електропровідність зменшується, а еквівалентна – зростає, досягаючи при безмежному розведенні граничного значення.



Залежність питомої електричної провідності (а) і еквівалентної електричної провідності (б) від концентрації електролітів (1 – HCl, 2 – KOH, 3 – CH₃COOH).

При збільшенні концентрації (більших від 3–5 М, більше 10-20 %) зростання електропровідності відстає від лінійної залежності, що для слабких електролітів зв'язано зі зменшенням ступеня дисоціації (α), а для сильних електролітів – із збільшенням іонної сили розчину (зростанням взаємного притягання іонів).

Питома електропровідність як функція концентрації

При великих концентраціях посилюється міжіонна взаємодія і швидкість руху іонів продовжує зменшуватися внаслідок **катафоретичного** і **релаксаційного** ефектів.

Обидва ефекти пов'язані з існуванням навколо іона оточення з протилежно заряджених іонів.

Катафоретичний ефект полягає в тому, що центральний іон під дією електричного поля рухається в одному напрямі, а протилежно заряджена іонна атмосфера – у протилежному, і гальмує рух іону.

Релаксаційний ефект пояснюється процесами руйнування та формування нової іонної атмосфери в процесі руху іона.

Ці ефекти призводять до того, що не тільки уповільнюється зростання електричної провідності, але інколи електрична провідність зменшується зі зростанням концентрації.

Пряма залежність електропровідності від концентрації зберігається лише в умовах великих розведень. За невеликих концентрацій сильних електролітів ($\leq 0,01$ М) залежність еквівалентної електропровідності від концентрації добре описується рівнянням Онзагера:

A – константа, яка залежить від температури, в'язкості розчину і діелектричної проникності розчинника,

μ – йонна сила розчину.

λ_0 – гранична еквівалентна електрична провідність (гранична рухливість)– еквівалентна електрична провідність електроліту при безмежному розведенні.

Гранична рухливість

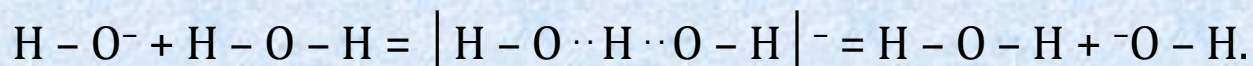
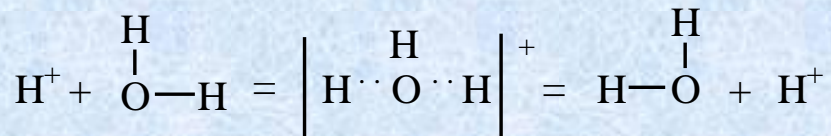
Гранична рухливість залежить від температури і природи розчинника і визначається екстраполяцією залежності еквівалентної електропровідності від концентрації електроліта до перетину з віссю ординат.

Кольрауш встановив, що *гранична еквівалентна електропровідність розчину електроліту є адитивною величиною і складається з граничних рухливостей катіонів і аніонів:*

$$\lambda_0 = \lambda_0^+ + \lambda_0^-$$

Гранична еквівалентна електрична провідність є фізико-хімічною константою іонів у певному розчиннику при певній температурі і наводиться у довідниках.

Граничні рухливості різних іонів у водних розчинах для більшості іонів знаходяться в межах 40–70 См·см². Граничні рухливості Н⁺ та ОН⁻ дорівнюють 362 і 205 См·см², відповідно, відрізняється від рухливості інших іонів. Ця аномалія пояснюється естафетним механізмом передавання заряду цими іонами, який полягає у серії послідовних актів розриву й утворення водневих зв'язків:



З адитивності рухливостей можна вивести формулу для питомої електричної провідності розчину, який містить декілька іонів:

$$\chi = \alpha C F (n^+ u^+ + n^- u^-), \quad \Rightarrow \quad \chi = \frac{1}{1000} \sum C_i \lambda_i$$
$$\lambda_0 = \lambda_0^+ + \lambda_0^-$$

Електрична провідність і рухливість збільшуються зі збільшенням температури (на 1-2% при підвищенні температури на 1°C), бо зменшується в'язкість розчинника і збільшується швидкість теплового руху іонів:

$$\lambda_t = \lambda_{25} [1 + a(t - 25)]$$

де a – температурний коефіцієнт електричної провідності, залежить від природи іонів і розчинника,
 t – температура розчину, °C.

Для водних рочинів цей коефіцієнт дорівнює 0,02–0,025. Для точних вимірювань, щоби виключити вплив температури, електрометричну комірку термостатують.

Електрична провідність і рухливість залежать від природи розчинника.

А.М. Шкодіним встановлена залежність граничної рухливості від діелектричної проникності і в'язкості розчинника:

$$\lambda_0 = \frac{A}{\eta} \cdot e^{\frac{B}{D}}$$

де A і B – константи,
 η – в'язкість розчинника,
 D – діелектрична проникність розчинника.

В неводних розчинах у більшості іонів рухливість менша, ніж у водних.

Вимірювання електропровідності

У кондуктометрії використовують комірки, в яких положення електродів строго фіксується (відрізняються формою і об'ємом, площею електродів і відстанню між ними, способом перемішування розчинів).

Виділяють такі типи комірок для вимірювання електропровідності:

- комірки з жорстко закріпленими електродами, які заливають певний об'єм розчину;
- комірки з електродами, жорстко закріпленими один відносно одного, які занурюються у посудину перед вимірюванням електропровідності;
- протічні комірки, в яких розчин неперервно переміщається, а електроди залишаються нерухомими.

Електроди можуть бути плоскими чи у формі кілець, з нержавіючої сталі або графіту.

Питома електропровідність розчину χ пропорційна до $W = \frac{1}{R}$ експериментально виміряної величини W : $\chi = K \cdot W$

Властивості кондуктометричних комірок характеризують константою $K=1/S$, яку визначають у кожному конкретному випадку.

Константа комірки залежить від площі електродів, відстані між ними, від форми електролізера, об'єму розчину, який проводить струм.

Константу електролітичної комірки K розраховують вимірявши електричну провідність стандартного розчину електроліту з відомою питомою електричною провідністю.

$$\chi = \frac{W \cdot l}{S}$$

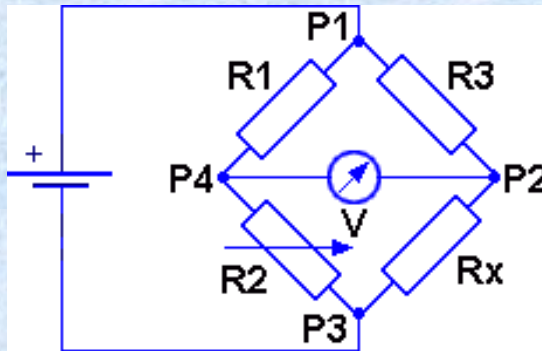
(типово для цього використовують стандартні розчини калій хлориду).

Вимірювання електропровідності

Електричну провідність вимірюють кондуктометрами або розраховують за вимірявши опір між електродами (R) реохордним містком. Комірку вмикають як одне з плечей компенсаційної електричної схеми вимірювання опору (місток Уітсона).

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

Для вимірювання електричної провідності створюється **електролітична (кондуктометрична) комірка** – в розчин занурюють два **індиферентних** електрода, до яких прикладають напругу від джерела електричного струму.



Якщо $U = 0$, то $R_x = R_3 \cdot R_2 / R_1$

місток Уітсона

Для запобігання зміни складу розчину через електроліз і зменшенню поляризації електродів (*поляризацією називають відхилення потенціалу електрода від його рівноважного значення у процесі протікання струму через цей електрод*) при вимірюванні електропровідності розчинів електролітів використовують змінний струм (змінюється в часі за напрямком і силою).

В обох випадках до електродів прикладається змінна напруга.

Пряма кондуктометрія

Метод прямої кондуктометрії ґрунтується на тому, що в розведених і помірно концентрованих розчинах електропровідність зростає зі збільшенням концентрації електроліту.

У практичній роботі використовують калібрувальний графік залежності електропровідності розчину від концентрації електроліту. Значення рухливостей іонів досить близькі, тому прямі кондуктометричні вимірювання дають інформацію про загальну концентрацію іонів у розчині. (пряма кондуктометрія володіє низькою селективністю і має обмежене застосування).

Кількісний аналіз методом прямої кондуктометрії проводиться в таких випадках:

- а) **аналіз бінарних розчинів.** Бінарні розчини складаються з двох компонентів – розчинника і одного розчиненого електроліта. Наприклад, вода- H_2SO_4 , вода- NaCl , H_2SO_4 - SO_3 (олеум).
 - б) **аналіз псевдобінарних розчинів.** Псевдобінарні розчини містять декілька електролітів, але за умовами їх використання змінюється концентрація одного електроліта, а концентрації інших електролітів постійні. Наприклад, водний розчин NaCl - NaOH .
 - в) **контроль чистоти розчинника.** Якщо чистий розчинник має низьку електричну провідність, наприклад, дистильована вода, а домішки електролітів електричну провідність різко збільшують, значення питомої електричної провідності характеризує чистоту розчинника.
-

У випадках а) і б) визначення концентрації електроліта проводять методом абсолютного калібрування, У випадку б) стандартні розчини готують з врахуванням постійних концентрацій інших електролітів.

У випадку в) заздалегідь визначають, яка питома електрична провідність відповідає необхідній чистоті розчинника. Очистку проводять доти, поки питома електрична провідність очищеного зразка стане меншою визначеного значення. Цей варіант можна використати для контролю очистки стічних вод або для приблизного визначення загальної мінералізації технологічних і природних вод.

Пряма кондуктометрія

Метод прямої кондуктометрії має практичне значення для визначення фізико-хімічних властивостей і характеристик речовин. Дані про електропровідність розведених розчинів стали експериментальним фундаментом теорії електролітичної дисоціації Арреніуса.

Дані про електропровідність розчинів використовують для визначення розчинності малорозчинних сполук.

Концентрацію насиченого розчину малорозчинної сполуки складу 1:1 (розчинність) розраховують за формулою

$$S = \frac{1000\chi_{\text{нас}}}{\lambda_0},$$

де $\chi_{\text{нас}}$ – питома електропровідність насиченого розчину малорозчинної сполуки,

λ_0 – гранична еквівалентна електропровідність, яку можна обчислити за табличними даними як суму рухливостей іонів.

Пряма кондуктометрія – простий, ефективний і експресний метод контролю хіміко-технологічних процесів. Пряму кондуктометрію активно використовують для контролю процесів очищення води, у контролі стічних і технічних вод, для визначення зальної кількості солей у природних водах, фізіологічних рідинах (сироватці крові, слині, шлунковому соці), для контролю якості вин, молока, різних напоїв і харчових продуктів, для характеристики чистоти органічних розчинників (ацетону, дихлоретану), в деяких галузях хімічної, текстильної, харчової промисловості, гідроелектрометалургії, для детектування у рідинній і газовій хроматографії.

Переваги : простота, надійність, достатня точність результатів (1-2 %), доступне обладнання.

Недоліки: обмеженість об'єктів аналізу, вплив на результати забруднення сторонніми електролітами; при високих концентраціях результати можуть бути не однозначними.

Кондуктометричне титрування

Метод кондуктометричного титрування полягає в побудові залежності електричної провідності розчину від об'єму титранта (кривої титрування) $\chi-V_{\text{титранта}}$ і визначенні точки еквівалентності за зламом на кривій титрування.

*При титруванні суміші речовин кількість зламів дорівнює кількості компонентів суміші.
Необхідною умовою використання реакції в кондуктометрії для визначення точки еквівалентності є заміна іонів з малою рухливістю на іони з більшою рухливістю (або навпаки), а також зміна кількості іонів у процесі титрування.*

Злам на кривій титрування спостерігається, якщо:

- одним з продуктів реакції титрування є малодисоційована сполука;
- відбувається перетворення іонів в молекулярну форму і навпаки.

Розчин, який аналізують, вміщують в кондуктометричну комірку з перемішувачем (магнітною мішалкою). Розчин титранта однаковими порціями додають в комірку і через деякий час записують електричну провідність розчину. Якщо титрування триває декілька хвилин, комірку можна не термостатувати. Для одержання точніших результатів і при тривалому титруванні електрометричну комірку термостатують. Щоб зменшити зміну електричної провідності розчину за рахунок розбавлення його титрантом, бажано використовувати титрант з більшою концентрацією, який подають з мікробюретки.



Кислотно-основне титрування

Методи кислотно-основного кондуктометричного титрування дозволяють визначити концентрацію високорухливих іонів - гідроксид-іонів і протонів.

При титруванні сильних і слабких кислот та основ малодисоціюючим продуктом є вода. Наприклад, для сильної кислоти:



У процесі титрування у розчині в будь-який момент є іони H^+ , An^- , Kt^+ , OH^- .

Електропровідність розчину визначається їхньою концентрацією та рухливістю.

До точки еквівалентності в розчині відбувається заміна рухливих іонів водню на малорухливі іони Kt^+ і електрична провідність зменшується. Після точки еквівалентності продовжується збільшення концентрації іонів Kt^+ і з'являється надлишок іонів гідроксилу, що призводить до збільшення електричної провідності. Після точки еквівалентності електропровідність різко зростає, оскільки в розчині зростає концентрація іонів Na^+ і OH^- . Нахил цього відрізка пологіший, ніж до т.е, що пов'язано з меншою рухливістю іонів OH^- , порівняно з H^+ .



Кислотно-основне титрування

При титруванні слабких кислот зменшення електричної провідності до точки еквівалентності буде не таким різким, як для сильних кислот, але після точки еквівалентності зростання кривої буде таким самим (рис. (а, б, в)). Концентрація іонів H^+ у розчині слабкої кислоти і її солі мала і зменшення $[H^+]$ в ході титрування не зумовлює такого різкого падіння електропровідності як у випадку сильної кислоти. Після т.е. електропровідність зростає за рахунок збільшення концентрації рухливих гідроксид-іонів.

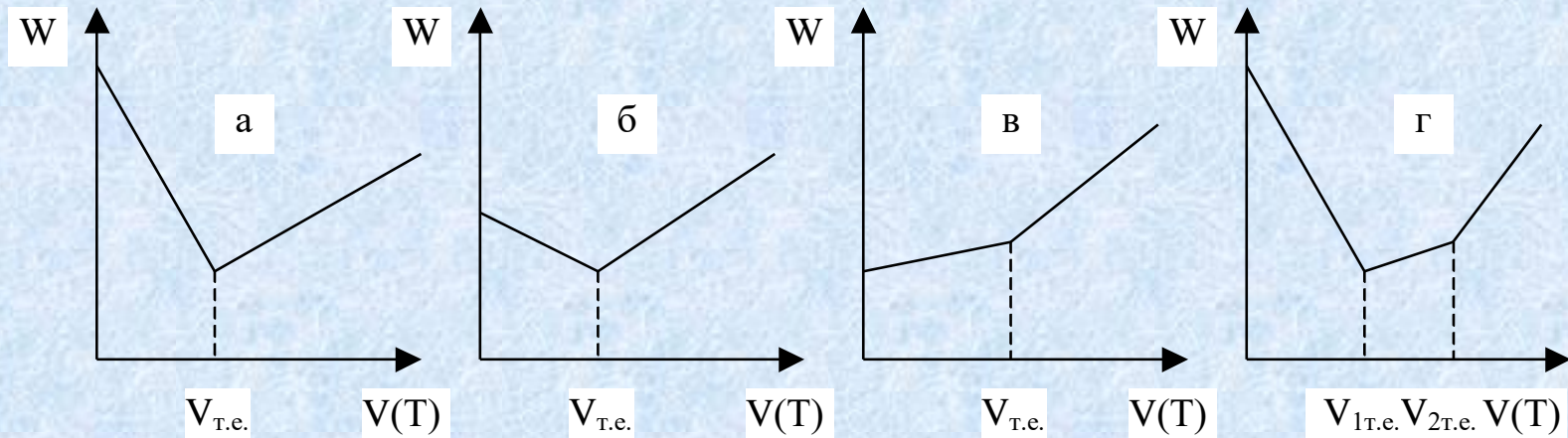


Рис. Криві кондуктометричного титрування сильної кислоти (а), кислоти середньої сили (б), слабкої кислоти (в), суміші сильної і слабкої кислоти (г).

Використовуючи графічний спосіб визначення т.е., методом кондуктометричного титрування можна визначати 0,1 моль/л розчини слабких кислот (основ) з $pK < 10$.

При титруванні суміші слабкої і сильної кислоти можливе фіксування двох точок еквівалентності, якщо різниця силових показників кислот перевищує 4 (рис. г).

Спочатку титрується сильна кислота до першої точки еквівалентності. Витрата титранта між першою і другою точкою еквівалентності відповідає титруванню слабкої кислоти.

При утворенні малорозчинних сполук до точки еквівалентності теж відбувається заміна одних іонів іншими при однаковій їх концентрації:

Наприклад: $Na^+ + Cl^- + Ag^+ + NO_3^- = AgCl\downarrow + Na^+ + NO_3^-$

До точки еквівалентності іони хлору замінюються на іони нітрату, які мають меншу рухливість, і електропровідність буде зменшуватись. Після точки еквівалентності, завдяки збільшенню концентрації іонів срібла і нітрату, електропровідність буде збільшуватись.

Якщо в розчині присутні 2 іони, які утворюють малорозчинні сполуки з титрантом і відношення добутоків розчинності цих іонів більше 10^4 , то при суттєвій відмінності рухливостей протиіонів теж можлива фіксація двох точок еквівалентності.

Вигляд кривих кондуктометричного титрування методом осадження залежить від концентрації та рухливості визначуваних іонів і титранту, розчинності осаду, швидкості осадження.

Злам на кривих у т. е. тим гостріший, чим менше значення константи розчинності осаду.

Задовільно титруються 0,1М розчини, якщо утворюється осад з $KTS \leq 10^{-5}$, у випадку 0,001М розчинів значення $KTS \leq 10^{-9}$. В органічних розчинниках розчинність осадів зменшується і злам на кривій титрування стає чіткішим.

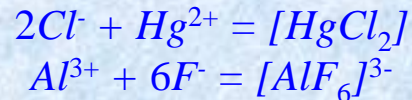
Кондуктометричне титрування за методом осадження має недоліки класичної титриметрії: це явища співосадження та адсорбції.

Метод комплексоутворення

Для кондуктометричного титрування катіонів як титранти можна використати розчини різних кислот та оксикислот (оксалатної, тартратної, цитратної тощо), комплексонів та інших лігандів.

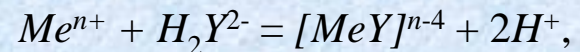
Утворення комплексних сполук супроводжується зменшенням кількості іонів у розчині і, відповідно, зменшенням електропровідності

Наприклад

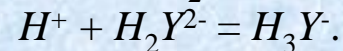


Після точки еквівалентності електрична провідність збільшується через збільшення надлишку титранта. Найбільше практичне застосування має кондуктометричне титрування катіонів розчином ЕДТА. При використанні цього найбільш широковживаного метода комплексонометрії відбуваються такі реакції:

до т.е.



після т.е.



До т.е. кількість зарядів не змінюється, але з'являються більш рухливі іони водню і електрична провідність збільшується. Після т.е. іони водню зв'язуються з надлишком комплексону і електрична провідність зменшується.

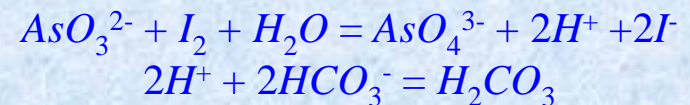
Якщо комплексонометричне титрування проводять у присутності буферних розчинів, точку еквівалентності можна визначати при відмінності рухливостей іонів, які зв'язуються в комплекс і які накопичуються після точки еквівалентності. Якщо іони реагують з комплексоном при різних значеннях рН, вони можуть бути окремо визначені в одному розчині.

Окисно-відновне кондуктометричне титрування практично неможливе, якщо реакція проводиться в сильноокислому або в сильнолужному середовищі (перманганатометрія, біхроматометрія). У цих випадках розчин має велику електричну провідність, яка в процесі титрування мало змінюється. Якщо ж реакція відбувається з достатньою швидкістю в середовищі близькому до нейтрального, зміна електричної провідності в точці еквівалентності стає достатньою для її фіксування.

Наприклад

при йодометричному визначенні арсенітів в присутності соди проходять такі реакції:

В результаті першої реакції утворюються рухливі іони I^- ($\lambda_0 = 79$), а іони H^+ зв'язують малорухливі іони HCO_3^- ($\lambda_0 = 44$) і до точки еквівалентності електропровідність розчину збільшується. Після точки еквівалентності надлишок титранту (спиртовий розчин I_2) не змінює електропровідності.



Точність кондуктометричного титрування

Точність кондуктометричного титрування залежить від характеру зламу кривої титрування в точці еквівалентності.

При титруванні сильних кислот та основ до і після точки еквівалентності електрична провідність змінюється практично лінійно, і точка еквівалентності точно визначається за перетином цих прямих.

В інших випадках поблизу точки еквівалентності спостерігається більш-менш плавний перехід зумовлений недостатньо великим значенням константи рівноваги реакції титрування. В цьому випадку точку еквівалентності визначають за перетином прямих, проведених через точки досить віддалені від точки еквівалентності.

Кондуктометричне титрування легко піддається автоматизації. Зазвичай використовується подача титранта з постійною витратою і фіксуванням кривої титрування на діаграмній стрічці реєстратора. Точка еквівалентності титрування фіксується за часом, який пройшов від початку титруванні до зламу на кривій титрування. Такий варіант аналізу називається **хронокондуктометричним титруванням**.

Перевагою кондуктометричного титрування є можливість проведення аналізу каламутних та забарвлених розчинів, використання різних титриметричних методів, визначення органічних і неорганічних сполук, диференційованого титрування сумішей декількох компонентів без розділення.

Нижня межа визначуваних концентрацій – 10^{-4} моль/л при точності не менше 2

Дякую за увагу!

