

**РОЗДІЛ: ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ
ФАРМАЦЕВТИЧНОГО АНАЛІЗУ**

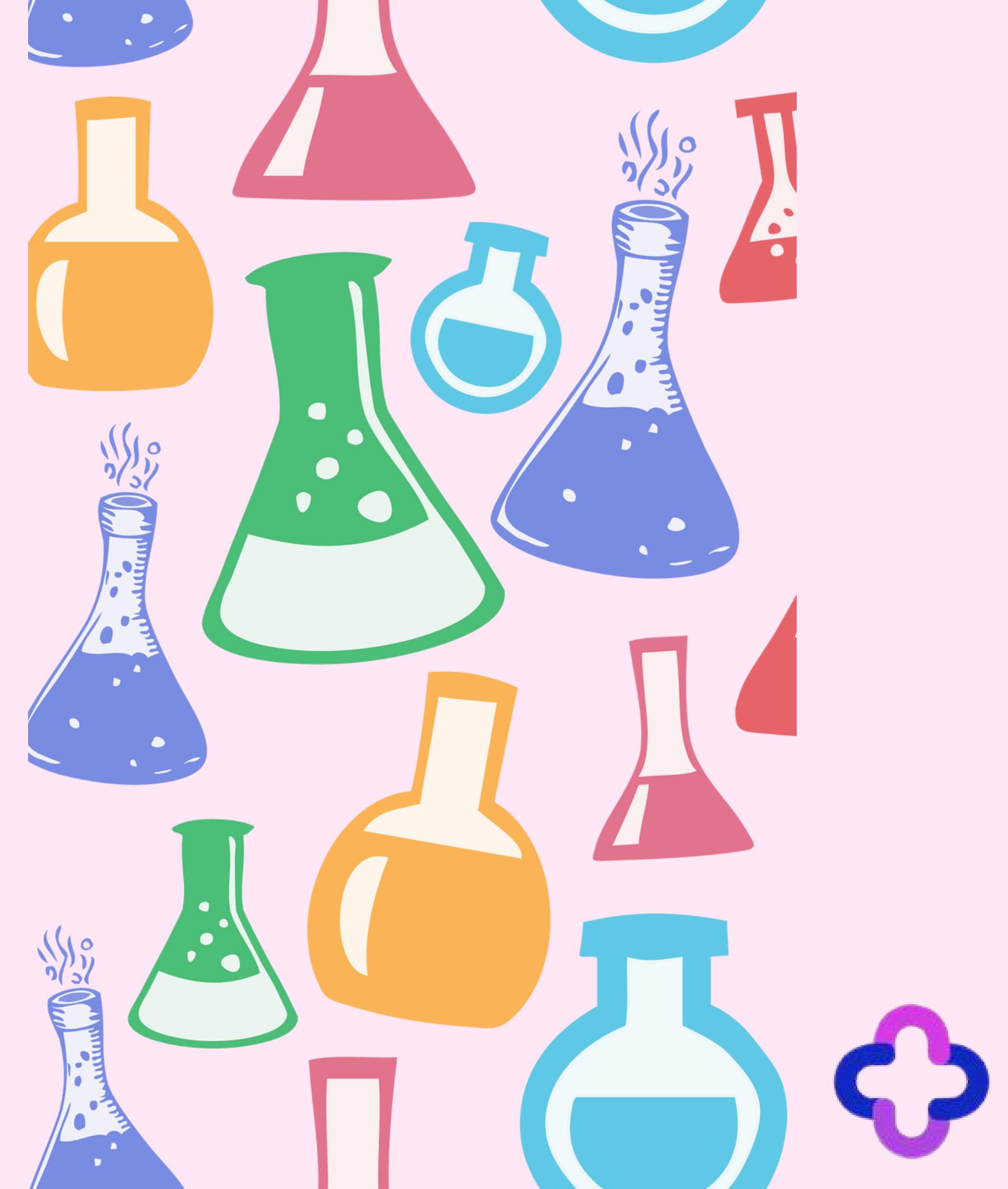
ПІДРОЗДІЛ:

Інструментальні методи дослідження

ТЕМА:

**Потенціометричні
методи аналізу.**

**Основні поняття та
принципи**



ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНИЙ АНАЛІЗ. КЛАСИФІКАЦІЯ ВАРІАНТІВ МЕТОДУ ПОТЕНЦІОМЕТРІЇ. ВИБІР ЕЛЕКТРОДІВ.

Потенціометричний аналіз (потенціометрія) заснований на **вимірюванні ЕРС (електрорушійної сили)** і електродних потенціалів

Одержані дані використовують для визначення концентрації аналізованого розчину або для визначення к.т.т. (кінцевої точки титрування).

Для потенціометричних вимірювань використовують **два електроди**:

- **індикаторний електрод**, потенціал якого залежить від концентрації визначуваної речовини в аналізованому розчині, \
- і **електрод порівняння**, потенціал якого в умовах проведення аналізу залишається постійним. Тому величину ЕРС можна розрахувати як різницю реальних потенціалів цих двох електродів.



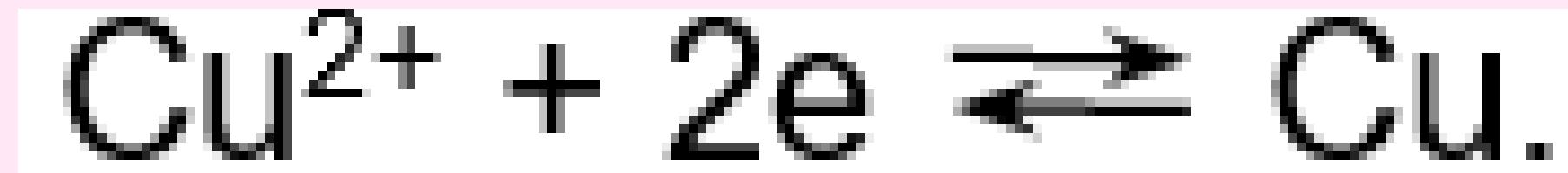
**У потенціометрії використовують
електроди наступних типів:**

- електроди першого,
- електроди другого роду,
- окисно-відновні електроди,
- мембрани електроди.



ЕЛЕКТРОДИ ПЕРШОГО РОДУ

Електроди першого роду – це електроди, оборотні за катіонами, містять такі ж катіони, які є в аналізованому розчині, при цьому між електродом і розчином відбувається оборотний процес обміну цими катіонами. Прикладом електрода першого роду може бути **метал мідь**, занурений у розчин солі того ж металу, наприклад CuSO_4 . На поверхні такого електрода протикає оборотна реакція:



Якщо узагальнено відповідний метал позначити M , тоді процес можна



Потенціал такого електрода першого роду залежить від активності катіонів металу $a(Mn^+)$.

Така залежність описується рівнянням Нернста:

де:

- R – універсальна газова стала, що дорівнює 8,314 Дж·моль \cdot К \cdot 1;
- T – абсолютна температура;
- n – число електронів, що віддаються атомом металу;
- F – константа Фарадея, рівна 96485 Кл \cdot моль \cdot 1;
- $\ln a(Mn^+)$ – натуральний логарифм (\ln) активності (активної молярної концентрації) іонів металу в розчині $a(Mn^+)$;
- E^o – стандартний електродний потенціал.

$$E = E^o + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln a(Mn^+)$$

Стандартний електродний потенціал E^o дорівнює потенціалу електрода, для якого активна молярна концентрація іонів металу в розчині $a(Mn^+)$ дорівнює 1 моль/л.

Стандартний електродний потенціал залежить тільки від хімічної активності металу.

Для малих концентрацій іонів металу в розчині, коли активність катіонів металу $a(Mn^+)$ з незначним наближенням дорівнює їх концентрації $c(Mn^+)$, у рівнянні Нернста можна замінити $a(Mn^+)$ на $c(Mn^+)$:

$$E = E^o + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln c(Mn^+)$$



ЕЛЕКТРОДИ ДРУГОГО РОДУ

Електроди другого роду оборотні відносно аніонів, це занурена у розчин солі металічна дротина, поверхня якої покрита малорозчинною сіллю цього ж металу, причому, і малорозчинна сіль, і розчин солі містять однакові аніони.

На такому електроді протікає оборотна реакція:



Потенціал електрода другого роду залежить від активності аніонів. Залежність між потенціалом електрода й активністю

аніонів описується рівнянням Нернста:

$$E = E^o - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln a(A^{n-})$$

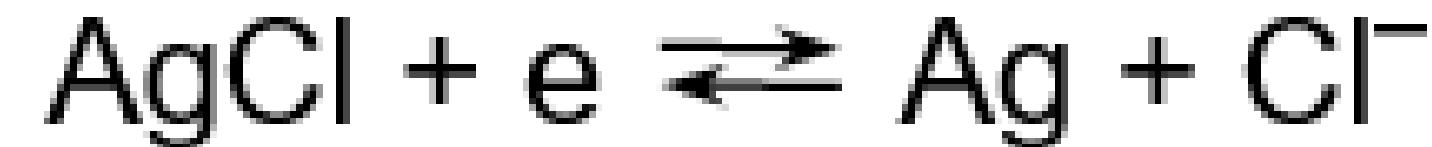
Якщо активність аніонів приблизно дорівнює їх концентрації $c(A^{n-})$, то рівняння Нернста буде мати такий

вигляд:

$$E = E^o - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln c(A^{n-})$$



Прикладом **електрода другого роду** може бути **хлоросрібний електрод**, який складається із зануреної у водний розчин хлориду калю срібної дротини, покритої малорозчинною у воді сіллю AgCl . На хлоросрібному електроді протікає оборотна реакція:



Електроди другого роду стабільні в роботі, тому їх часто використовують як електроди порівняння, здатні стійко підтримувати постійне значення потенціалу.
У лабораторній практиці для цього найчастіше використовують стандартний хлоросрібний електрод, який має точно відомий постійний потенціал



ОКИСНО-ВІДНОВНІ ЕЛЕКТРОДИ

Окисно-відновні електроди складаються з інертного матеріалу (платина, золото), зануреного в розчин, що містить окислену (Ox) і відновлену (Red) форми даної речовини.

На окисно-відновному електроді, потенціал якого не залежить від

активності іонів водню, протікає оборотна реакція: $Ox + ne^- \rightleftharpoons Red$

Потенціал такого окисно-відновного електрода залежить від активності окисленої і відновленої форм даної речовини і описується

таким рівнянням Нернста: $E = E^o + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{c(Ox)}{c(Re d)}$

Якщо в електродній реакції беруть участь також іони H^+ , то їх активність (концентрацію) вводять у рівняння Нернста, наприклад, для процесу: $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$

$$E = E^o + \frac{0,059}{n} \lg \frac{c(MnO_4^-) \cdot (c(H^+))^8}{c(Mn^{2+})}$$



МЕМБРАННІ (ІОН-СЕЛЕКТИВНІ) ЕЛЕКТРОДИ

Мембрани (іон-селективні) електроди – це електроди, оборотні відносно певних катіонів або аніонів, які сорбуються мембраною, потенціал таких електродів залежить від активності тих іонів у розчині, які сорбуються мембраною.

Теорія мембраних іон-селективних електродів розроблена досить докладно, визначення іонів із застосуванням мембраних іон-селективних електродів називається «іонометрія».



Електрохімічна комірка для потенціометричних вимірювань містить два електроди: індикаторний електрод і електрод порівняння.

Величина ЕРС, що генерується в електрохімічній комірці, дорівнює різниці між потенціалами електрода порівняння та індикаторного електрода. Оскільки потенціал електрода порівняння в умовах проведення потенціометричного визначення залишається постійним, то ЕРС залежить тільки від потенціалу індикаторного електрода, тобто від активності (концентрації) тих або інших іонів у розчині.

На цьому і засноване потенціометриче визначення концентрації даної речовини в аналізованому розчині (пряма потенціометрія).

Потенціометричні вимірюванні застосовують у титруванні для визначення кінцевої точки титрування (потенціометриче титрування).

При потенціометричному титруванні не потрібно використовувати індикатори, що змінюють забарвлення поблизу точки еквівалентності.



ПРЯМА ПОТЕНЦІОМЕТРІЯ

Метод застосовується для визначення концентрації катіонів,

аніонів (іонометрія), а також для визначення pH розчинів.

При визначенні pH розчинів у якості **індикаторних** використовують **електроди**, потенціал яких залежить від концентрації іонів водню:

- скляний електрод,
- водневий електрод,
- хінгідронний електрод.

Частіше застосовують скляний електрод, оборотний відносно іонів H⁺.

Скляний електрод дозволяє визначати pH в інтервалі від 0 до 10.



СУТНІСТЬ ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНОГО ТИТРУВАННЯ

У потенціометричному титруванні визначають кінцеву точку титрування (к.т.т.) шляхом вимірювання ЕРС гальванічного елемента, складеного з індикаторного електрода й електрода порівняння. Для цього вибирають такий індикаторний електрод, потенціал якого залежить від концентрації визначуваної речовини або від концентрації титранта чи продукту реакції. Для електрода порівняння потенціал під час титрування повинен залишатися постійним.

Електроди у більшості випадків встановлюють безпосередньо в аналізований розчин. Під час потенціометричного титрування до аналізованого розчину додають титrant невеликими порціями, щораз вимірюючи ЕРС. Поблизу ТЕ титрант додають краплями, також вимірюючи ЕРС після додавання чергової порції титранта. ЕРС залежить від потенціалу індикаторного електрода і різко змінюється біля точки еквівалентності.

За отриманими даними будують криву потенціометричного титрування. З кривої потенціометричного титрування визначають к.т.т. (об'єм витраченого титранта в точці еквівалентності).



ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛЗУ

ПОТЕНЦІОМЕТРІЯ вивчає: 

електрорушійна сила (ЕРС)

- калій гідроксид (обернений метод)
- FeSO_4 (ферум (II) сульфат) – платиновий
- *якщо ферум (II) сульфат + титрант церій(IV) сульфату – платиновий, хлорсрібний
- $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (ферум (III) сульфат) – платиновий
- pH (за ДФУ) – насичений каломельний
- pH – скляний-хлорсрібний або скляний

Іоноселективні електроди (потенціал яких залежить від концентрації активності певного виду іонів)

електроди часто називають мембраними і класифікують за типом мембрани: скляні, кристалічні, рідкі та плівкові

- скляний електрод для вимірювання pH

- аміак і натрій гідроксид – скляний
- ацетатна кислота – скляний
- електрод повіряння – хлорсрібний (електрод II роду)

Електроди другого роду (з металу, покритого нерозчинним осадом його сполуки (солі або гідроксиду) і зануреного у розчин, який містить такі ж аніони, як і осад)

- каломельний електрод і хлорсрібний електрод (електроди порівняння)

- калій йодид (KI) (перманганатометрично) – платиновий або платиновий-хлорсрібний
- окисно-відновне титрування – платиновий
- хлоридна кислота розчином калій гідроксиду – скляний

***Потенціометрія** – це метод аналізу, заснована на вимірі (визначені): *потенціалу індикаторного електрода (коли неможливо використати візуальні індикатори!)*

***Висота полярографічної хвилі** залежить: від концентрації відновлюваного іона.



ТЕСТИ-КРОК

Концентрацію **стрептоциду** в стрептоцидовій мазі визначають методом потенціометричного титрування, титрант - стандартний розчин натрію нітрату. Виберіть необхідну **пару електродів для титрування**.

- **Платиновий, хлорсрібний**
- Скляний, каломельний
- Водневий, хлорсрібний
- Срібний, цинковий



КУЛОНОМЕТРИЧНИЙ АНАЛІЗ

Кулонометричний аналіз використовує закони Фарадея, який виражає зв'язок між кількістю речовини, що виділилась на електроді при електролізі, кількістю електрики, що пройшла через розчин і часом, протягом якого проводили електроліз:

$$m(X) = \frac{M(\frac{1}{z} X) \cdot I \cdot t}{F}$$

де

$m(X)$ – маса речовини X , що виділяється на електроді;

$M(\frac{1}{z} X)$ – молярна маса еквівалента речовини X , що виділяється на електроді;

I – сила струму;

t – час електролізу;

F – стала Фарадея.



ПРЯМІЙ КУЛОНОМЕТРИЧНИЙ АНАЛІЗ ТА КУЛОНОМЕТРИЧНЕ ТИТРУВАННЯ

За методикою проведення кулонометричних визначень розрізняють пряму кулонометрію та кулонометричне титрування.

Прикладом використання кулонометричного титрування є кількісне визначення K₂Cr₂O₇ у розчині, в якому використовують реакцію K₂Cr₂O₇ з FeSO₄ у кислому середовищі. Проте в аналізованій розчині, що містить K₂Cr₂O₇, додають для створення кислого середовища H₂SO₄, а також надлишок Fe₂(SO₄)₃.

Зрозуміло, що Fe₂(SO₄)₃ не може реагувати з K₂Cr₂O₇.

Коли через таку суміш пропускати постійний електричний струм з точно регульованою силою струму, то в катодному просторі відбувається електрохімічне відновлення Fe₂(SO₄)₃ до FeSO₄.



КОНДУКТОМЕТРІЯ вивчає: —————→ **електропровідність**

КУЛОНOMETРІЯ вивчає: → **електрика**

- закон Фарадея

ЕЛЕКТРОДИ І РОДУ:

- метал-іонні: цинковий, мідний, залізний оборотні відносно катіону
- напівметал-іонні електроди: селеновий електрод, оборотний відносно катіону

- Au^{3+}/Au

- належить: водневий газовий



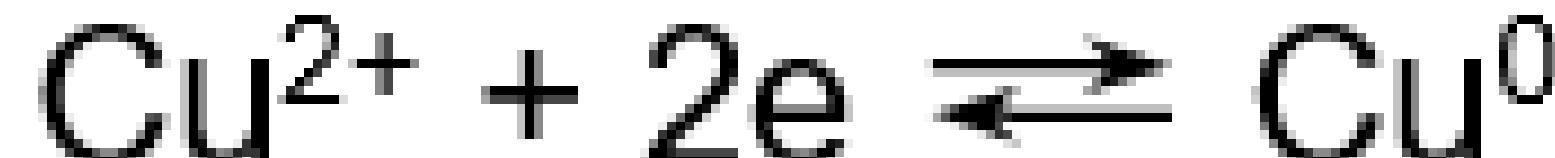
ПОЛЯРОГРАФІЯ

Поляризація і напруга розкладання.

Відомо, що проходження струму через розчин електроліту істотно відрізняється від проходження струму через метал. Якщо до кінців металевого провідника приєднати проводи від джерела постійного струму, то навіть при дуже малій прикладеній напрузі через цей провідник буде проходити електричний струм (потік електронів).

Речовина металу при цьому не змінюється.

Якщо ж проводи від джерела постійного струму (такі проводи у розчині називають електродами) занурити в розчин електроліту, то проходження струму в цьому випадку зумовлене рухом іонів у розчині. На електродах відбуваються електрохімічні процеси, які призводять до зміни складу розчину та електродів. Такі процеси потребують затрати енергії. Тому струм від зовнішнього джерела буде проходити через електроліт за умови, що прикладена напруга буде достатньою для здійснення відповідного електрохімічного процесу. Так, наприклад, при пропусканні струму через розчин купрум сульфату іони Cu^{2+} рухаються до катода (негативного полюса) приєднують електрони від катода, перетворюючись у металічну мідь, яка осаджується на катоді:



Суть методу

Метод електрохімічного аналізу, що ґрунтуються на вимірюванні сили струму, який протикає через розчин при зміні прикладеної напруги на краплинному ртутному електроді (КРЕ).

Принцип

При поляризації КРЕ на певному потенціалі відбувається відновлення або окиснення іонів.

Сила струму залежить від концентрації цих іонів.

Будують полярограму (залежність сили струму від потенціалу).

Основні характеристики

Півхвильовий потенціал ($E^{1/2}$): індивідуальна характеристика речовини → дозволяє якісно її визначити.

Дифузійний струм (I_d): пропорційний концентрації речовини → використовується для кількісного аналізу.

ПОЛЯРОГРАФІЙ визначають:

- потенціал напівхвилі або висота полярографічної напівхвилі
- характеристика: величина граничного дифузного струму



Що визначають?

Іони важких металів (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+}).

Органічні сполуки, що відновлюються (нітросполуки, вітаміни).

Домішки токсичних елементів у лікарських субстанціях.

Переваги

Висока чутливість.

Можна працювати зі складними сумішами.

Дас одноважно якісну і кількісну інформацію.

В тестах КРОК часто підкреслюють:

Метод базується на залежності сили дифузійного струму від концентрації.

Якісна характеристика – півхвильовий потенціал.

Використовують краплинний ртутний електрод.

ПОЛЯРОГРАФЧНИЙ визначають:

- потенціал напівхвилі або висота полярографічної напівхвилі
- характеристика: величина граничного дифузного струму



