

МІНІСТЕРСТВО ОХОРОНИ ЗДОРОВ'Я УКРАЇНИ  
ЗАПОРІЗЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ МЕДИКО-ФАРМАЦЕВТИЧНИЙ  
УНІВЕРСИТЕТ  
КАФЕДРА ФІЗКОЛОЇДНОЇ ТА АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ



Фізична та колоїдна хімія  
**ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ**

Методичний посібник з дисципліни для викладачів

Запоріжжя  
2026

УДК 544(072)

Ф50

*Затверджено на засіданні Центральної методичної Ради ЗДМФУ та  
рекомендовано для використання в освітньому процесі  
(протокол № 3 від «26» лютого 2026 р.)*

**Автори:**

*А.Г. Каплаушенко, А.І. Авраменко, Ю.Г. Самелюк, Д.В. Довбня,  
Д.Л. Усенко*

**Рецензенти:**

*Б.С. Бурлака* – професор кафедри технології ліків Запорізького державного медико-фармацевтичного університету, д-р фарм. наук, професор;

*Р.О. Щербина* – професор кафедри токсикологічної та неорганічної хімії Запорізького державного медико-фармацевтичного університету, д-р фарм. наук, професор.

**Фізична та колоїдна хімія. Електрохімічні методи аналізу:**

Ф50 методичний посібник для викладачів спеціальності І8 «Фармація» та «Технологія парфумерно-косметичних засобів» / А.Г. Каплаушенко, А.І. Авраменко, Ю.Г. Самелюк [та ін]. – Запоріжжя : [ЗДМФУ], 2026. – 91 с.

Навчально-методичний посібник складено відповідно до програми з фізичної та колоїдної хімії для проведення занять зі студентами вищих фармацевтичних навчальних закладів III-IV рівнів акредитації для спеціальностей І8 «Фармація» та «Технологія парфумерно-косметичних засобів» затвердженої наказом МОН. Методичний посібник побудовано виходячи із загальних тем фізичної та колоїдної хімії.

Методичний посібник призначений для використання при веденні занять з дисципліни «Фізична та колоїдна хімія»

**УДК 544(072)**

© Каплаушенко А.Г., Авраменко А.І.,  
Самелюк Ю.Г., Довбня Д.В., Усенко Д.Л.,  
2026

©Запорізький державний медико-фармацевтичний університет, 2026

## ЗМІСТ

<b>ПЕРЕДМОВА</b> .....	<b>5</b>
<b>АКТУАЛЬНІСТЬ ТЕМИ</b> .....	<b>8</b>
<b>НАВЧАЛЬНА МЕТА ЗАНЯТТЯ</b> .....	<b>10</b>
<b>ВИХОВНА МЕТА</b> .....	<b>12</b>
<b>МІЖПРЕДМЕТНА ІНТЕГРАЦІЯ</b> .....	<b>13</b>
<b>ЗМІСТ НАВЧАЛЬНОГО МАТЕРІАЛУ</b> .....	<b>14</b>
<b>ПЛАН ТА ОРГАНІЗАЦІЙНА СТРУКТУРА ЗАНЯТТЯ</b> .....	<b>15</b>
<b>РОЗДІЛ I. ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРІЯ</b> .....	<b>17</b>
Полярографія .....	20
Амперометричне (полярографічне) титрування .....	24
<b>РОЗДІЛ II. КУЛОНОМЕТРІЯ</b> .....	<b>31</b>
Класифікація кулонометричних методів аналізу.....	31
Теоретичні основи кулонометричного методу аналізу.....	33
Електроліз при контрольованому потенціалі.....	34
Знаходження кінцевої точки електрохімічної реакції.....	39
Електроліз при контрольованому струмі .....	40
Пряма кулонометрія.....	43
Пряма кулонометрія з контрольованим потенціалом .....	44
Пряма кулонометрія з контрольованим струмом .....	50
Непряма кулонометрія.....	51
Непряма кулонометрія з контрольованим потенціалом .....	54
Неправильна кулонометрія с контролювальним струмом .....	56
<b>РОЗДІЛ III. КОНДУКТОМЕТРІЯ</b> .....	<b>58</b>
Електричний опір .....	59
Контактні методи вимірювання електричної провідності розплавів .....	61

Кондуктометричне титрування .....	63
Методи кондуктометрії .....	65
<b>РОЗДІЛ ІV. ПОТЕНЦІОМЕТРІЯ.....</b>	<b>69</b>
Проблеми вибору електродів. Загальні зауваження.....	69
Пряма потенціометрія.....	72
Потенціометричне титрування .....	73
Методи добавок.....	74
Іонометрія. Особливості вибору і експлуатації електродів.....	74
pH–метрія. Особливості вибору електродів.....	79
Вимірювання pH.....	85
Електроди порівняння .....	86
<b>РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА .....</b>	<b>88</b>

## ПЕРЕДМОВА

*Електрохімічні методи аналізу (ЕМА)* засновані на процесах, що протікають на електродах або міжелектродному просторі. ЕМА є одними з найстаріших ФХМА (деякі описані в кінці 19 століття). Їх перевагою є висока точність і порівняльна простота як обладнання, так і методик аналізу. Висока точність визначається досить точними закономірностями, що використовують в ЕМА, наприклад закон Фарадея. Великою зручністю є те, що в ЕМА використовують електричний вплив, і те, що результат цього впливу (відгук) теж виходить у вигляді електричного сигналу. Це забезпечує високу швидкість і точність відліку, відкриває широкі можливості для автоматизації. ЕМА відрізняються гарною чутливістю і селективністю, в ряді випадків їх можна віднести до мікроаналізу, так як для аналізу іноді досить менше 1 мл розчину.

Інструментом для ЕМА служить електрохімічна комірка, що представляє собою посудину з розчином електроліту, в який занурені як мінімум два електроди. Залежно від розв'язуваної задачі різними можуть бути форма і матеріал судини, число і природа електродів, розчину, умови аналізу (додається напруга (струм) та реєструється аналітичний сигнал, температура, перемішування, продування інертним газом і т.п.). Обумовлена речовина може входити як до складу електроліту, що заповнює комірку, так і до складу одного з електродів. Якщо аналітична окислювально-відновна реакція протікає на електродах комірки мимовільно, тобто без прикладання напруги від зовнішнього джерела, а тільки за рахунок різниці потенціалів (ЕРС) її електродів, то таку комірку називають гальванічним елементом. При необхідності комірку можна під'єднати до зовнішнього джерела напруги. В цьому випадку, приклавши достатню напругу, можна змінити напрямок окисно-відновної реакції і струму на протилежне тому, що має місце в гальванічному елементі. Окислювально-відновну реакцію, що протікає на електродах під дією зовнішнього джерела напруги, називають електролізом,

а електрохімічна комірка, що є споживачем енергії, необхідної для протікання в ній хімічної реакції, називають електролітичною коміркою.

Повний електричний ланцюг приладу для ЕМА складається з внутрішнього ланцюга (електрохімічної комірки) і зовнішнього ланцюга, що включає провідники, регулятори струму (напруги) і вимірювальні прилади.

По різновидах аналітичного сигналу ЕМА поділяють на:

1) *вольтамперометрію* – вимірювання стаціонарних або нестаціонарних поляризаційних характеристик електродів в реакціях за участю досліджуваної речовини;

2) *потенціометрію* – вимірювання безструмового рівноважного потенціалу індикаторного електрода, для якого досліджувана речовина є потенціовизначальною;

3) *кулонометрію* – вимірювання кількості електричної енергії, необхідної для повного перетворення (окислення або відновлення) досліджуваної речовини;

4) *кондуктометрію* – вимірювання електропровідності досліджуваного розчину.

Авторами детально розглянуто теоретичні основи та класифікацію електрохімічних методів аналізу, принципи роботи електрохімічних комірок та інтерпретації аналітичних сигналів. Це дає змогу студентам правильно обирати метод дослідження та робити обґрунтовані висновки щодо якісного і кількісного складу розчинів. Окремо подано пояснення закономірностей протікання електродних процесів, що базуються на законах Фарадея та рівнянні Нернста, що має важливе значення для аналізу лікарських речовин, контролю якості води та харчових продуктів.

Матеріал посібника ілюстровано конкретними прикладами з фармацевтичної практики, зокрема використанням амперометричного титрування відповідно до вимог Державної фармакопеї України. Усі процеси, що супроводжують електрохімічні перетворення, наведено з фізико-хімічним обґрунтуванням і поясненням їх прикладного значення.

Даний навчально-методичний посібник призначений для викладачів і студентів спеціальностей «Фармація» та «Технологія парфумерно-косметичних засобів» і може бути використаний при вивченні дисципліни «Фізична та колоїдна хімія» під час аудиторних занять, самостійної роботи студентів і підготовки до підсумкового контролю.

## АКТУАЛЬНІСТЬ ТЕМИ

Вчення про електрохімічні методи аналізу (ЕМА) є одним із фундаментальних розділів фізичної та колоїдної хімії, який має важливе теоретичне та прикладне значення для сучасної фармації і технології парфумерно-косметичних засобів. Практично всі процеси, що відбуваються під час аналізу та контролю якості лікарських і косметичних препаратів, пов'язані з процесами, що протікають на електродах або в міжелектродному просторі, та перетворенням хімічної енергії в електричну (і навпаки).

Знання закономірностей ЕМА дозволяє глибше зрозуміти принципи якісного та кількісного аналізу, передбачати хід окисно-відновних реакцій на електродах, а також цілеспрямовано керувати ними шляхом вибору потенціалу або струму. Це є особливо важливим при виборі оптимальних умов визначення концентрації речовин, дослідженні кінетики реакцій, аналізі домішок та контролі чистоти розчинників.

Актуальність теми зумовлена також широким застосуванням вольтамперометричних кривих (полярограм), кривих титрування та електродних функцій у фармацевтичній практиці. Аналіз цих залежностей дає змогу оцінювати вміст інгредієнтів у складних лікарських формах, обґрунтовувати рН середовища для стабільності препаратів, а також проводити експрес-аналіз сировини та готової продукції.

Особливе значення вчення про електрохімічні методи має для контролю якості лікарських засобів. Потенціал напівхвилі, величина граничного дифузійного струму, електропровідність та електродний потенціал широко використовуються для ідентифікації речовин, визначення їх концентрації та встановлення відповідності фармакопейним вимогам.

Таким чином, вивчення теми «Електрохімічні методи аналізу» є необхідною складовою професійної підготовки майбутніх фахівців фармацевтичного та парфумерно-косметичного профілю. Засвоєння цього розділу формує у студентів системне розуміння фізико-хімічних методів, що

лежать в основі сучасного фармацевтичного аналізу, а також забезпечує наукове підґрунтя для подальшого вивчення спеціальних дисциплін.

## НАВЧАЛЬНА МЕТА ЗАНЯТТЯ

Метою заняття є формування у студентів системного уявлення про електрохімічні методи аналізу як один із фундаментальних розділів фізичної та колоїдної хімії, а також набуття теоретичних знань і практичних навичок, необхідних для професійної діяльності у галузі фармації та технології парфумерно-косметичних засобів.

*У процесі вивчення теми студенти повинні:*

- засвоїти основні поняття та терміни електрохімії, зокрема такі як електрохімічна комірка, електродний потенціал, поляризація, електроліз;
- опанувати теоретичні основи вольтамперометрії, кулонометрії, кондуктометрії та потенціометрії;
- навчитися застосовувати закони Фарадея, рівняння Нернста та закон Ома для аналізу стану систем та розв'язування розрахункових і ситуаційних задач;
- сформувати практичні навички роботи з лабораторним обладнанням, зокрема полярографами, кондуктометрами, рН-метрами та іоноселективними електродами, під час проведення фізико-хімічного аналізу;
- набути вмінь аналізувати експериментальні дані (полярограми, криві титрування) та оцінювати достовірність отриманих результатів вимірювань і розрахунків;
- закріпити навчальний матеріал шляхом виконання тестових завдань і практичних вправ за темою заняття.

*Студент повинен знати:*

- класифікацію та види електрохімічних методів аналізу (прямі методи та методи титрування);

- типи вольтамперометричних кривих, кривих амперометричного та кондуктометричного титрування та принципи їх аналізу;
- сутність і практичне значення визначення потенціалу напівхвилі, граничного струму та ізопотенціальної точки;
- фізико-хімічні основи процесів вимірювання електропровідності розчинів та виникнення потенціалу на межі поділу фаз.

*Студент повинен вміти:*

- аналізувати полярограми та визначати якісний і кількісний склад лікарських сумішей на їх основі;
- виконувати процес потенціометричного або кондуктометричного титрування з використанням відповідних електродних систем;
- визначати та розраховувати концентрацію речовини, кількість електрики або рН розчину за експериментальними даними;
- оцінювати точність і достовірність експериментальних результатів, робити обґрунтовані висновки за результатами досліджень.

## ВИХОВНА МЕТА

Виховна мета заняття полягає у формуванні в студентів наукового світогляду та відповідального ставлення до професійної діяльності шляхом усвідомлення ролі електрохімічних методів аналізу у галузі фармації та технології парфумерно-косметичних засобів.

*У процесі проведення заняття передбачається:*

- формування системного та логічного мислення щодо електрохімічних методів аналізу;
- розвиток уміння користуватися навчальною, довідковою та науковою літературою, працювати з діаграмами стану, таблицями та нормативними даними;
- виховання навичок самостійного розв'язання теоретичних, розрахункових і ситуаційних задач, пов'язаних із електрохімічними методами аналізу;
- формування відповідального ставлення до точності експериментальних досліджень, правильного ведення лабораторних записів;
- розвиток здатності грамотно аналізувати отримані експериментальні результати, робити науково обґрунтовані висновки та коректно оформляти результати досліджень відповідно до вимог навчального процесу.

## МІЖПРЕДМЕТНА ІНТЕГРАЦІЯ

Дисципліни	Знати	Вміти
<p><b>Попередні:</b> Фізика</p>	<p>Закони постійного струму, закон Ома, закони електролізу Фарадея, поняття про електричний опір та електропровідність матеріалів.</p>	<p>Виконувати розрахунки сили струму, напруги та опору, розуміти фізичну сутність процесів перенесення заряду в провідниках та розчинах.</p>
<p>Неорганічна хімія</p>	<p>Властивості розчинів електролітів, теорію окисно-відновних процесів, поняття електродного потенціалу, ряди напруг металів, добуток розчинності.</p>	<p>Складати рівняння окисно-відновних напірреакцій, що протікають на електродах, розраховувати концентрацію іонів у розчинах.</p>
<p><b>Подальші</b> Технологія лікарських та парфумерно-косметичних препаратів, Фармацевтична хімія</p>	<p>Теоретичні основи електрохімічних методів (вольтамперометрії, кулонометрії, кондуктометрії, потенціометрії). Принципи роботи іоноселективних електродів та рН-метрії. Вимоги ДФУ до електрохімічного аналізу.</p>	<p>Використовувати електрохімічні методи для визначення концентрації діючих речовин, контролю рН лікарських форм та косметичних засобів. Проводити амперометричне та потенціометричне титрування для аналізу препаратів.</p>

## ЗМІСТ НАВЧАЛЬНОГО МАТЕРІАЛУ

1. *Вольтамперометрія.* Сутність та класифікація вольтамперометричних методів. Умови проведення електролізу: мікро- та макроелектроди, поляризація електродів . Поляррографія: крапаючий ртутний електрод, поняття потенціалу напівхвилі та граничного дифузійного струму. Різновиди методу: диференціальна та інверсійна поляррографія .
2. *Амперометричне титрування.* Принципи методу та умови його проведення. Використання твердих обертових електродів. Типи кривих амперометричного титрування: за струмом речовини, що визначається, титранту або продукту реакції. Застосування амперометричних індикаторів та титрування з двома поляризованими електродами.
3. *Кулонометрія.* Теоретичні основи методу: об'єднаний закон Фарадея. Класифікація: пряма кулонометрія та кулонометричне титрування (непряма кулонометрія). Режими електролізу: потенціостатичний (при контрольованому потенціалі) та гальваностатичний (при контрольованому струмі). Способи визначення кількості електрики та фіксування кінцевої точки титрування.
4. *Кондуктометрія.* Фізико-хімічні основи: питома та еквівалентна електропровідність розчинів. Пряма кондуктометрія та її застосування (солеміри). Кондуктометричне титрування: типи кривих (кисотно-основне, осаджувальне) та їх інтерпретація. Високочастотне титрування: ємнісні та індуктивні комірки.
5. *Потенціометрія.* Теоретичні засади: електродний потенціал, рівняння Нернста. Класифікація електродів: електроди порівняння та індикаторні (іоноселективні) електроди. Пряма потенціометрія (рН-метрія, іонометрія) та методи добавок. Потенціометричне титрування: сутність методу, переваги та сфери застосування у фармацевтичному аналізі.

## ПЛАН ТА ОРГАНІЗАЦІЙНА СТРУКТУРА ЗАНЯТТЯ

№ з/п	Етапи заняття	Час	Види контролю	Способи навчання
1	Підготовчий етап	10%		Підручники, лекції, методичні посібники, тести, комп'ютери, лабораторне обладнання (полярографи, рН-метри, кондуктометри).
1а	Організаційні заходи	1 хв		
1б	Постановка навчальної мети та мотивацій	5 хв		
1в	Контроль початкового рівня знань	7 хв.	Усне опитування	
2	Основний етап	80%		Підручники, лекції, методичні посібники, протокол лабораторної роботи, комп'ютери, електрохімічні комірки, електроди.
2а	Проведення амперометричного титрування	20 хв.	Послідовність виконання лабораторної роботи, фіксування результатів дослідження (побудова кривих титрування).	
2б	Визначення рН розчину потенціометричним	20 хв.	Послідовність виконання лабораторної	

	методом		роботи, фіксування результатів (калібрування електроду, вимірювання ЕРС).	
2д	Вирішення задач (закони Фарадея, рівняння Нернста)	10 хв.	Усне опитування.	Підручники, лекції, навчально- методичні посібники, тести.
2е	Контроль кінцевих знань	22 хв.	Усне опитування.	Підручники, лекції, навчально- методичні посібники.
3	Заключний етап	10%		
3а	Перевірка та підпис протоколів лабораторних робіт	2 хв.		
3б	Аналіз успішності студента на занятті	5 хв.	Оголошується загальна оцінка студента.	
3в	Інформування студентів про тему наступного заняття. Завдання для	2 хв		

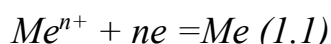
## РОЗДІЛ I. ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРІЯ

*Вольтамперометрія* — це група електрохімічних методів аналізу, в основі яких лежить електроліз аналізованого компонента (електровідновлення або електроокислення) в спеціальних умовах з подальшим вивченням отриманої при цьому залежності сили струму, що протікає через електродну комірку, від прикладеної до неї напруги.

Електродна комірка в вольтамперометрії містить два електроди в яких сильно розрізняються розміри поверхонь. Робочий електрод, на якому відбуваються процеси окислення або відновлення, називається мікроелектродом і має дуже малу поверхню  $S \sim 0,01 \dots 0,03 \text{ см}^2$ . Другий електрод має поверхню  $S$  в сотні разів більшу і називається макроелектродом.

При проходженні струму  $I$  через комірку його щільність на мікроелектроді, тобто відношення  $I/S$ , в сотні разів більше, ніж на макроелектроді. Тому мікроелектрод сильно поляризується, на ньому з великою швидкістю протікають процеси електровідновлення або електроокислення. Через малу щільність струму на макроелектроді він не поляризується, і його потенціал залишається постійним. Це перша умова електролізу в вольтамперометрії; друга умова електролізу – безперервне підвищення напруги на комірці з певною швидкістю, але не більше  $200 \text{ мВ} / \text{хв}$ .

Процес електролізу в зазначених умовах розглянемо на прикладі відновлення катіона металу в розчині:



Напруга  $E$ , прикладена до електродної комірки, в якій протікає цей процес, описують співвідношенням:

$$E = E_a - E_k + IR, \quad (1.2)$$

де  $E$  – прикладена напруга, В;  $I$  – сила струму, що проходить через розчин комірки, А;  $R$  – електричний опір розчину в комірці, Ом;  $E_a$  – потенціал анода, В;  $E_k$  – потенціал катода, В.

У вольтамперометрії для усунення третього доданка цього рівняння в розчин комірки вводять високопровідний фоновий індиферентний електроліт, який істотно знижує величину  $R$  (до 1000 Ом і менше). Оскільки електроліз проводять при струмах  $I \sim 10^{-5}$  А, величиною  $IR < 1 \cdot 10^{-3}$  стає можливим знехтувати, тобто прийняти  $IR = 0$ . А з огляду на те, що потенціал макроелектрода залишається величиною постійною, його також умовно можна прийняти рівним нулю, тобто  $E_a = 0$ .

В результаті рівняння (1.2) приймає вид:

$$E = -E_k.$$

Це означає, що прикладена напруга дорівнює потенціалу мікроелектрода.

Якщо напруга на електродах комірки буде менше потенціалу виділення катіонів  $E_{\text{вид}}$ , тобто потенціалу, при якому починає відновлюватися катіон, струм через розчин не йде, тому що не відбувається процес відновлення катіонів відповідно до рівняння (1.1). Після перевищення потенціалу виділення через розчин комірки починає йти струм (починається процес відновлення катіонів). Зі збільшенням напруги сила струму зростає, так як зростає швидкість відновлення катіонів на мікроелектроді. При цьому концентрація відновлювальних катіонів в приелектродному шарі мікроелектрода знижується. Однак сила струму при цьому не зменшується, оскільки в результаті дифузії з маси розчину в приелектродний шар надходять нові порції невідновлених катіонів. Цей процес буде продовжуватися до тих пір, поки швидкість відновлення катіонів не зрівняється зі швидкістю дифузії невідновлених катіонів в приелектродний простір мікроелектрода. Починаючи з цього моменту, зростання напруги не буде приводити до зростання сили струму.

Сила струму досягає максимально граничного значення і називається граничним дифузійним струмом.

Графічна залежність між напругою і силою струму отримала назву вольтамперометричної кривої, або полярограми.

Типовий вид її представлений на рис. 1.1.

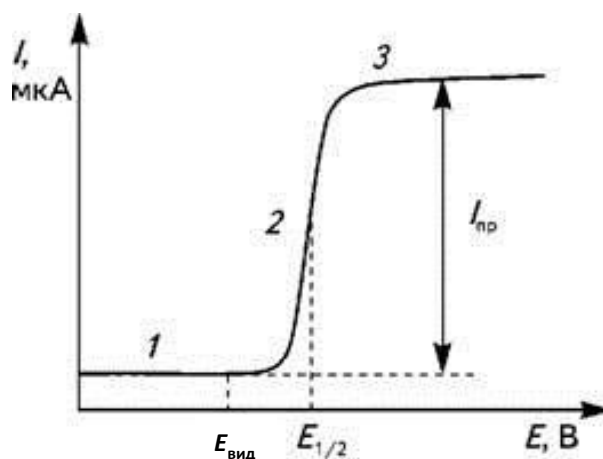


Рис. 1.1. Вольтамперометрична крива (полярограма) (Картель М. Т., Тананайко Ю. М., Ульберг З. Р. Фізична та колоїдна хімія: навчальний посібник для фармацевтичних спеціальностей. Київ: Академперіодика, 2014. 456 с.)

Ділянка 1 на полярограмі називається залишковим струмом. Його величина має порядок  $10^{-7}$  А і обумовлена процесами відновлення слідів домішків в розчині, в тому числі і розчиненого кисню, а також струмом заряджання, або конденсаторним струмом. Утворення струму заряджання пов'язано з тим, що при знятті полярограми між поверхнею мікроелектрода і розчином утворюється оболонка з невідновлювальних іонів фонового електроліту. Ця система веде себе як конденсатор. При зарядженні такого конденсатора і виникає струм заряджання.

Ділянка 2 на полярограмі – це ділянка дифузійного струму, а ділянка 3 – ділянка граничного дифузійного струму. Його значення визначається концентрацією відновлюваного катіона. Величина  $E_{\text{вид}}$  відповідає потенціалу

виділення катіону, після якого починає зростати дифузний струм при зростанні  $E$ .

Потенціал  $E_{1/2}$  називається потенціалом напівхвилі. Його величина не залежить від концентрації аналізованого компонента, а визначається тільки його природою.

### **Види вольтамперометричних методів аналізу:**

Вольтамперометричні методи аналізу поділяються на два види:

- 1) *полярографію;*
- 2) *полярографічне, або амперометричне титрування.*

### **Полярографія**

*Полярографія* — вольтамперометричний метод аналізу, в якому в якості мікроелектрода використовується крапаючий ртутний електрод. Її як метод аналізу, який знайшов широке застосування в хімії, запропонував в 1922 році чеський електрохімік Я. Гейровський. У 1959 році за це відкриття він отримав Нобелівську премію.

Полярографія з використанням крапаючого ртутного електрода отримала назву класичної полярографії. Крапаючий ртутний мікроелектрод являє собою скляний капіляр діаметром 0,03–0,05 мм і довжиною кілька сантиметрів, з якого зі швидкістю 1–10 крапель в 1с витікає ртуть в аналізований розчин. Швидкість витікання ртуті регулюється висотою стовпа ртуті, що знаходиться в спеціальному резервуарі, з'єднаному з капіляром гумовою трубкою.

Ртутний крапаючий електрод має ряд переваг: висока перенапруження виділення на ньому водню дозволяє працювати в широкій області потенціалів (від +0,3 до –2,0 В); безперервне відновлення поверхні електрода після відриву краплі; утворення нової краплі ртуті запобігає її забрудненню продуктами електролізу і отруєння. Єдиним недоліком такого електрода є токсичність парів ртуті, тому потрібно дотримання спеціальних правил техніки безпеки при роботі з ртутним електродом.

Незначне застосування в полярографії знаходять також тверді мікроелектроди, виготовлені з платини, золота, різних вуглецевих матеріалів (графітових стержнів, графітових паст і т. п.). Ці електроди дозволяють працювати в більш позитивній області потенціалів, ніж ртутні. Однак вони мають ряд серйозних недоліків: у таких електродів не відбувається постійного оновлення поверхні, як у ртутних, і на електродах накопичуються продукти електролізу, що робить їх потенціал погано відтвореним; матеріал електрода надає специфічний вплив на електродний процес.

В якості макроелектрода в класичній полярографії використовується шар ртуті на дні полярографічної комірки. Її зазвичай називають донною ртуттю.

В даний час розроблені численні варіанти класичної полярографії: диференціальна, інверсійна, разностная, амальгамна, зміннострумова і ін. При полярографічному аналізі водних розчинів найбільше застосування знаходить диференціальна і інверсійна полярографія.

Диференціальна полярографія заснована на диференціюванні звичайних полярограм і отриманні залежності  $dl/dE$ . На такій полярограмі з'являються чітко виражені максимуми, відповідні потенціалам напівхвиль окислювальних або відновлювальних іонів в аналізованій суміші. Диференціальну полярографію використовують при аналізі суміші іонів з близькими значеннями  $E_{1/2}$ .

Диференціальну полярограму отримують графічним диференціюванням звичайної полярограми або диференціюванням її самим полярограф з автоматичним записом на самописці приладу.

Типовий вид диференціальної полярограми наведено на рис. 1.2.

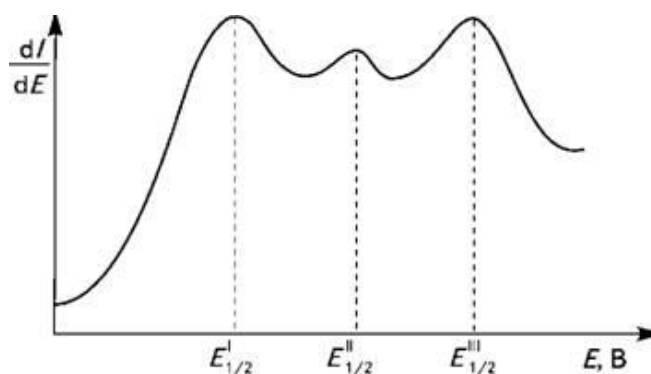


Рис. 1.2. Диференціальна полярограма трьохкомпонентного розчину (Картель М. Т., Тананайко Ю. М., Ульберг З. Р. Фізична та колоїдна хімія: навчальний посібник для фармацевтичних спеціальностей. Київ: Академперіодика, 2014. 456 с.)

Інверсійна полярографія катіонів або аніонів заснована на виділенні шляхом електролізу з розчину і концентрування аналізованих іонів в висячій краплі ртуті мікроелектрода або на поверхні твердого електрода з подальшим потім електролізним розчиненням утворившихся продуктів. На кривій залежності струму розчинення від напруги утворюється «перевернутий пік», глибина якого пропорційна концентрації аналізованого іона. Типовий вид такої кривої наведено на рис. 1.3.

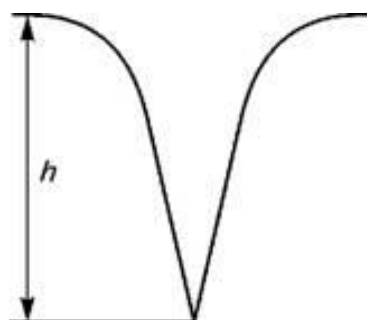


Рис. 1.3. Інверсійна полярограма (Картель М. Т., Тананайко Ю. М., Ульберг З. Р. Фізична та колоїдна хімія: навчальний посібник для фармацевтичних спеціальностей. Київ: Академперіодика, 2014. 456 с.)

Інверсійну полярографію застосовують при аналізі дуже розбавлених розчинів – до  $10^{-9}$  моль/дм<sup>3</sup>. Однак час аналізу при цьому різко зростає і становить кілька десятків хвилин.

## Застосування полярографії в аналітичній хімії

Важливою перевагою полярографії в порівнянні з іншими електрохімічними методами аналізу є можливість використання її як для якісного, так і для кількісного аналізу. При цьому, незалежно від виду виконуваного аналізу, обов'язковим є отримання полярограми аналізованого розчину. Полярограму отримують за допомогою полярографа, схема якого наведена на рис. 1.4.

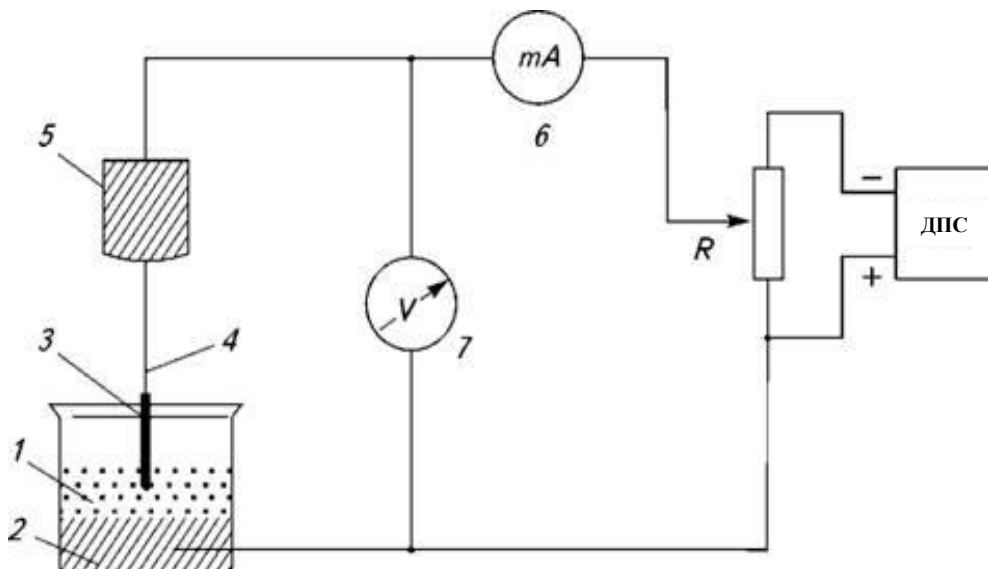


Рис. 1.4. *Схема полярографа* (Капуцький Ф. М., Судер Є. Є. Фізична хімія: підручник. Київ: Знання, 2011. 423 с.)

У полярографічну комірку 1 поміщають аналізований розчин і крапаючий ртутний мікроелектрод 3, з'єднаний гумовою трубкою 4 з резервуаром для ртуті 5. На дно полярографічної комірки заливають шар ртуті 2 (донна ртуть), яка грає роль макроелектрода (електрода порівняння). З резистора  $R$  на електроди комірки подається напруга від джерела постійного струму (ДПС), плавно змінюється за лінійним законом. Струм, що проходить через розчин осередки, і напруга на електродах вимірюють відповідно мікроамперметром 6 і вольтметром 7. За отриманими даними будують полярограму. Сучасні полярографи ці операції виконують в автоматичному

режимі і мають можливість в широких межах варіювати швидкість зміни напруги на електродах.

Слід зазначити, що метод полярографічного аналізу знаходить широке застосування на хімічних об'єктах, так як він дозволяє в одній і тій же пробі виконати якісний і кількісний аналізи з використанням однієї полярограми. Отже, метод досить експресивний, а його відносна похибка знаходиться в межах 2–3%. Межа виявлення цим методом – не менше  $10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>, а при поєднанні з хроматографією досягає  $10^{-9}$  моль/дм<sup>3</sup>.

### **Амперометричне (полярографічне) титрування**

Амперометричне титрування засноване на визначенні точки еквівалентності по різкій зміні в ній граничного дифузійного струму. Воно може бути виконане на звичайному полярографі з використанням в якості індикаторного ртутного крапаючого мікроелектрода. Однак установка може бути простіше, ніж полярограф, а в якості індикаторних електродів можливе використання твердих електродів з платини, золота, титану, вольфраму, графіту, вуглестіалла і інших матеріалів.

Електроди з твердих матеріалів повинні бути обов'язково обертаючимися зі швидкостями 300–600 об/хв. Це пов'язано з тим, що, на відміну від ртутного крапаючого електрода, їх поверхня не оновлюється і тому забруднюється продуктами електролізу. При обертанні електродів вони частково видаляються механічно. Крім того, при обертанні електродів, внаслідок перемішування розчину, зменшується товщина дифузійного шару, що призводить до підвищення його чутливості в 50–100 разів у порівнянні з крапаючим ртутним електродом.

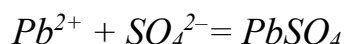
При виконанні амперометричного титрування на індикаторний електрод подають потенціал, відповідний плато граничного дифузійного струму. Тому перед початком титрування попередньо знімається полярограма аналізованого розчину, і по ній визначають потенціал плато дифузійного струму. Титрування виконується з використанням того ж полярографічного фону, що і при знятті полярограми.

Криві амперометричного титрування є прямі лінії, що перетинаються в точці еквівалентності. Такий вид їх необхідно визначати лінійною залежністю граничного дифузійного струму від концентрації електрохімічно активного іона.

У амперометричному титруванні можуть бути використані будь-які стехіометрично протікаючу хімічні реакції, що задовольняють загальні вимоги до титрометричних реакцій.

Вид кривої амперометричного титрування визначається тим, який з компонентів титрометричних реакцій є хімічно активним при обраному потенціалі індикаторного електрода.

*Тип 1.* Електрохімічно активним є аналізований іон. Прикладом може служити реакція титрування іонів свинцю сульфат-іонами при потенціалі 1 В в розчині  $KNO_3$ :



На початку титрування протікає досить великий дифузійний струм, так як концентрація іонів свинцю висока.

У міру осадження іонів свинцю сила струму зменшується, досягає мінімуму в точці еквівалентності  $T_{екв}$  і надалі при додаванні титранту не змінюється, тому що електрохімічних активної речовини в розчині більше немає. Крива такого типу титрування представлена на рис. 1.5.

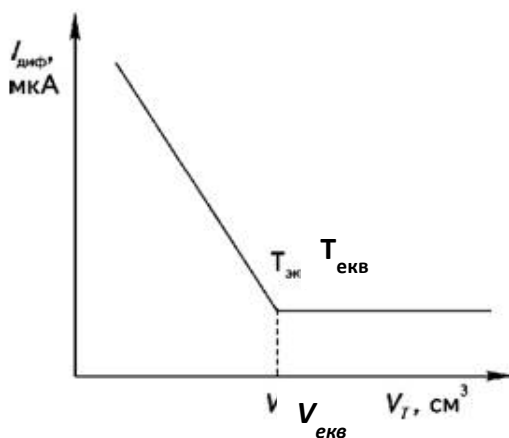
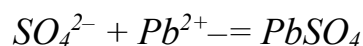


Рис. 1.5. Крива амперометричного титрування електрохімічних активного йона (Картель М. Т., Тананайко Ю. М., Ульберг З. Р. Фізична та

колоїдна хімія: навчальний посібник для фармацевтичних спеціальностей.

Київ: Академперіодика, 2014. 456 с.)

*Тип II.* Електрохімічний активним є іон титранту. Прикладом може служити реакція титрування сульфат-іонів іонами свинцю в розчині  $KNO_3$  при потенціалі 1 В:



На початку титрування і до точки еквівалентності дифузний струм має мінімальне значення, так як на електродах не протікає електрохімічна реакція через відсутність в розчині хімічно активного іона  $Pb^{2+}$ . Після досягнення точки еквівалентності сила струму різко зростає, оскільки в розчині збільшується концентрація іонів свинцю. Крива титрування представлена на рис. 1.6.

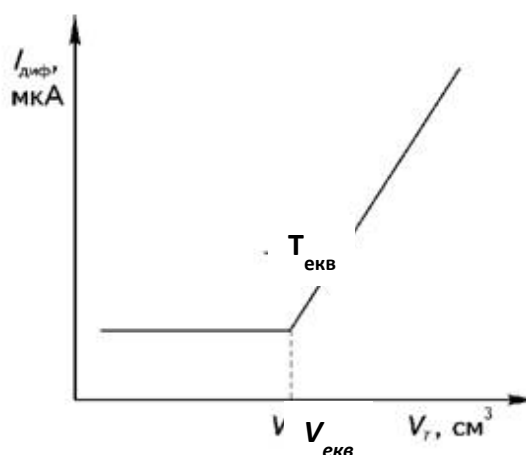
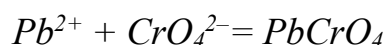


Рис. 1.6. Крива амперометричного титрування електрохімічних активним іоном титранту (Картель М. Т., Тананайко Ю. М., Ульберг З. Р. Фізична та колоїдна хімія: навчальний посібник для фармацевтичних спеціальностей.

Київ: Академперіодика, 2014. 456 с.)

*Тип III.* Електрохімічно активними є і іон аналізованого компонента, і іон титранту. Прикладом може служити титрування іонів свинцю Дихромат-іонами в розчині  $KNO_3$  при потенціалі 1 В:



На початку титрування сила дифузійного струму висока, так як висока концентрація іонів  $Pb^{2+}$ . У міру титрування їх концентрація зменшується і досягає мінімуму в точці еквівалентності  $T_{екв}$ . Після цього сила струму знову починає зростати, оскільки в розчині з'являються нові електрохімічних активні іони  $CrO_2$ , відновлюються при цьому потенціал. Крива титрування представлена на рис. 1.7:

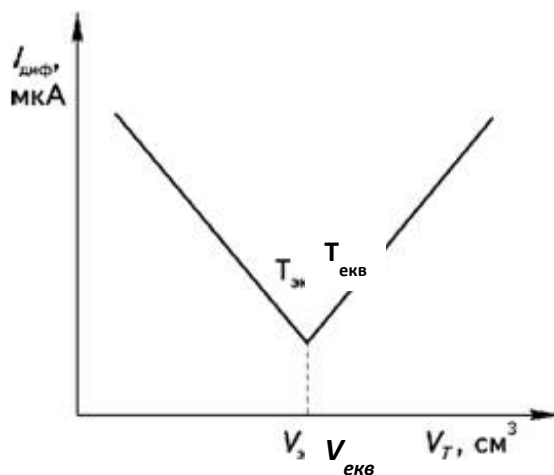
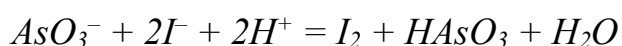


Рис. 1.7. Крива амперометричного титрування за участю електрохімічних активних іонів аналізованого розчину і титранту (Картель М. Т., Тананайко Ю. М., Ульберг З. Р. Фізична та колоїдна хімія: навчальний посібник для фармацевтичних спеціальностей. Київ: Академперіодика, 2014. 456 с.)

*Тип IV.* Електрохімічно активним є продукт реакції. Прикладом такого титрування є йодометрической визначення арсенат-іонів при потенціалі 0,15 В в розчині HCl:



З вищевикладеного випливає, що в цьому випадку крива титрування повинна мати вигляд, представлений на рис.1.8

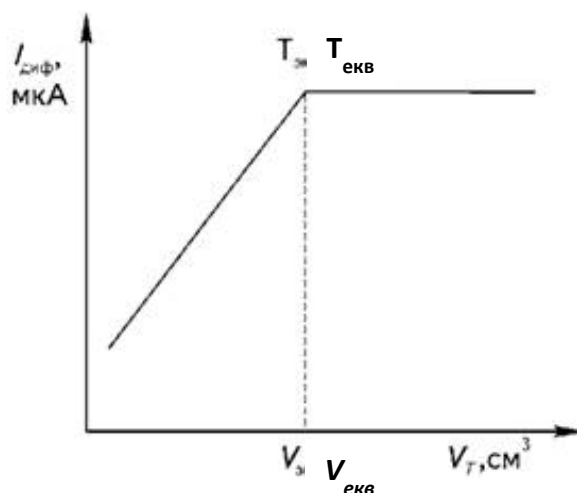


Рис. 1.8. Крива амперометричного титрування з утворенням хімічно активного продукту реакції (Картель М. Т., Тананайко Ю. М., Ульберг З. Р. Фізична та колоїдна хімія: навчальний посібник для фармацевтичних спеціальностей. Київ: Академперіодика, 2014. 456 с.)

*Тип V.* Електрохімічно активний компонент в реакції титрування відсутній.

Для амперометричного титрування в цих системах використовують полярографічні індикатори.

Полярографічний, або амперометричний індикатор, являє собою речовину, здатну електрохімічно окислюватися або відновлюватися, але воно взаємодіє з титрантом значно слабкіше аналізованої речовини. Це призводить до того, що концентрація полярографічного індикатора, а отже, і сила дифузійного струму почнуть зменшуватися тільки після точки еквівалентності.

Прикладом може служити амперометричне титрування іонів  $\text{Ca}^{2+}$  трилоном Б із застосуванням в якості полярографічного індикатора іонів  $\text{Zn}^{2+}$ . При виконанні такого титрування на індикаторному електроді встановлюється потенціал, при якому іони  $\text{Ca}^{2+}$  не відновлюються, а іони  $\text{Zn}^{2+}$  відновлюються. Тому до точки еквівалентності  $T_{\text{екв}}$  дифузійний струм визначається тільки концентрацією іонів  $\text{Zn}^{2+}$  та залишатиметься постійним,

так як іони цинку не титруються. Після точки еквівалентності починають титрувати іони цинку, і сила дифузійного струму буде зменшуватися. Крива амперометричного титрування із застосуванням полярографічного індикатора приведена на рис. 1.9.

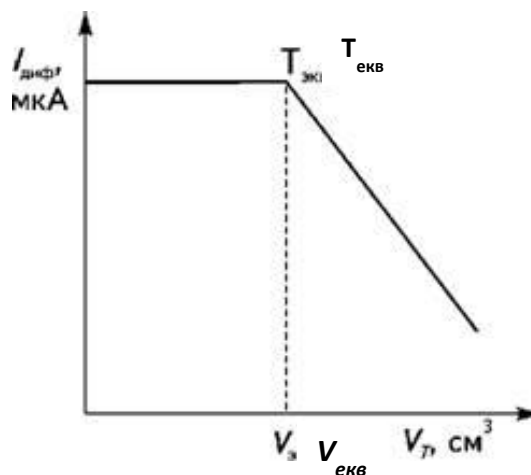


Рис. 1.9. Крива амперометричного титрування з полярографічним індикатором (Картель М. Т., Тананайко Ю. М., Ульберг З. Р. Фізична та колоїдна хімія: навчальний посібник для фармацевтичних спеціальностей. Київ: Академперіодика, 2014. 456 с.)

При амперометричному титруванні для виключення впливу ефекту розведення на вигляд кривих титрування концентрацію титранту беруть в 20–50 разів вище передбачуваної концентрації аналізованої речовини. Для відмірювання обсягів титранту в цьому випадку, як правило, використовують мікробюретки. Амперометричне титрування з двома поляризованими електродами

До цих пір мова йшла про амперометричне титрування з використанням одного індикаторного електрода, на який подавався певний поляризований потенціал.

Однак в аналітичній хімії знаходить застосування і більш простий амперометричний метод титрування – із застосуванням двох ідентичних індикаторних поляризованих електродів. На електроди подається незначне напруження (0,05–0,1 В), електроди мають невелику поверхню (до  $1 \text{ см}^2$ ), не обертаються, а перемішування розчину здійснюють звичайною

електромагнітної мішалкою. Для виконання такого титрування в розчині повинні бути присутніми одночасно як окислена, так і відновлена форми.

Наприклад, при титруванні іонів  $\text{Fe}^{2+}$  розчином  $\text{Ce(IV)}$  струм буде протікати і до, і після точки еквівалентності. Це пов'язано з тим, що іони заліза і церію утворюють рівноважну окислювально–відновну систему: на одному електроді може відновлюватися  $\text{Ce(IV)}$ , а на іншому – окислюватися  $\text{Fe}^{2+}$ . При титруванні настає момент, коли сила струму стає рівною нулю і відповідає стану, коли іони  $\text{Fe}^{2+}$  повністю відтитровані. Після введення надлишку титранту сила струму знову зростає. Вид кривої такого титрування наведено на рис. 1.10.

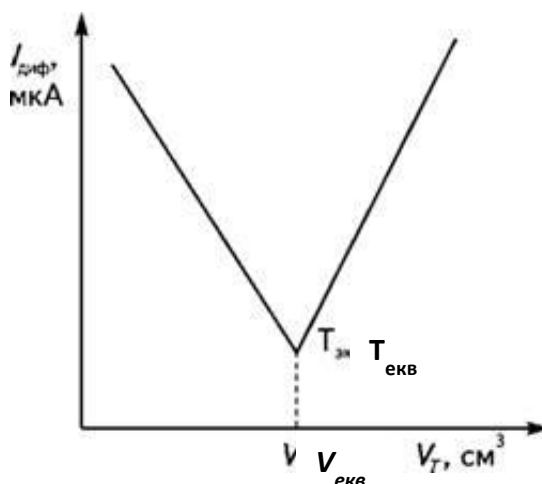


Рис. 1.10. Крива амперометричного титрування з двома поляризованими електродами (Картель М. Т., Тананайко Ю. М., Ульберг З. Р.

Фізична та колоїдна хімія: навчальний посібник для фармацевтичних спеціальностей. Київ: Академперіодика, 2014. 456 с.)

Амперометричне титрування застосовується у різних галузях хімічної промисловості, в тому числі і фармацевтичної. Воно рекомендується Державної фармакопеї України, а також Фармакопеями Великобританії та інших країн для фармацевтичного аналізу. Амперометричне титрування більш експресне, селективне і чутливе, ніж потенціометричне. Метод амперометричного титрування кращий при аналізі низьких концентрацій (до  $10^{-5}$  моль /  $\text{дм}^3$ ). Точність аналізу його може становити 0,1%.

## РОЗДІЛ II. КУЛОНОМЕТРІЯ

*Кулонометрія* є абсолютним методом, її застосовують не тільки для визначення маси речовини, що бере участь в електрохімічній і хімічній реакції, але і для вирішення інших завдань.

Наприклад, для дослідження стехіометрії, кінетики реакцій, що протікають в рідкій, твердій і газовій фазах, ідентифікації утворюються при цьому продуктів, а також для вивчення складу малорозчинних, комплексних сполук, поділу металів і, нарешті, в фазовому аналізі. Особливо важливим є використання цього методу в різних галузях промисловості, наприклад, для вивчення корозії металів або виробів з них.

В основі кулонометрического методу використаний об'єднаний закон Фарадея, який встановлює зв'язок між масою  $m$  (г) електроперевтілюваної (окисленого або відновленого) речовини і кількістю електрики  $Q$  (Кл).

$$m = QM/nF \quad (2.1)$$

Рівняння (2.1) крім аналітичних цілей – обчислення  $m$ , може бути використано для встановлення  $n$ ,  $Q$ ,  $M$  або  $F$ , якщо відомі всі інші параметри.

### **Класифікація кулонометричних методів аналізу**

Розрізняють *прямий (первинний)* кулонометричний метод аналізу і *непрямий (вторинний)*. Останній більш відомий як «кулонометричне титрування». Кожен з цих методів має свої обмеження, переваги, недоліки. Однак для всіх кулонометричних методів обов'язкові такі умови: електроперевтілювання аналізованої речовини має протікати практично з 100% – ою е. т. р. ; наявність надійного способу визначення моменту завершення процесу електрохімічної або хімічної (в непрямій кулонометрії) реакцій; точне визначення кількості електрики ( $Q$ ), що пройшов через комірку до моменту завершення контрольованої реакції.

За технікою виконання аналізу в обох варіантах кулонометрического методу електроліз може бути здійснений як в потенціостатичному (електроліз при контрольованому потенціалі робочого електроду  $E_p.e$ ), так і

в амперостатическом, гальваностатического режимі (електроліз при контрольованому струмі  $I_e$ ).

Аналіз методом прямої кулонометрії можна проводити або при контрольованому потенціалі робочого електроду – анода  $E_a$  або катода  $E_k$  (пряма потенціостатична кулонометрія – ППК), або при контрольованому струмі електролізу –  $I_e$  (щільності струму  $-I$ ) (пряма гальваностатична кулонометрія – ПГК).

Процес визначення методом непрямої кулонометрії складається з електрохімічного та хімічної реакцій, тоді як для визначення методом прямої кулонометрії використовують тільки електрохімічний реакцію.

Зміст речовини в аналізованому розчині розраховують по  $Q$ , витраченому на електроперетворенні визначеної речовини (якщо визначаєма речовина електроактивно), або на електроперетворення відповідного допоміжного реагенту, свідомо внесеного в електролізер в великих концентраціях, з якого генерують кулонометричний титрант. Титрант у відповідних кількостях можна отримати електрогенеруванням зі 100%-ою ефективністю струму з води, розчинів допоміжних реагентів, твердих електроактивних (робочих) електродів або амальгам металів при контрольованому  $I_e$  (непряма гальваностатична або амперостатична кулонометрія – НГК), або при контрольованому  $E_{p,e}$  (непряма потенціостатична кулонометрія – НПК).

Велика концентрація допоміжного реагенту в електролізері забезпечує високу максимально близьку до 100% е.п.р і служить свого роду кулонометричним буфером, що перешкоджає зрушенню  $E_{p,e}$  до значень, при яких можливі побічні електрохімічні реакції. Переваги НПК – селективність електродної реакції і можливість послідовного генерування кількох титрантів. В даному методі 100% –ва е.п.р забезпечується автоматично за рахунок правильного вибору  $E_{p,e}$ .

Задавати значення  $E_{p,e}$  і підтримувати його на певному рівні можна за допомогою або потенціостата, або гальванічних елементів. У НГК і НПК

електрогенерація титранту може бути здійснена безпосередньо в уже згадуваному розчині (кулонометричне титрування з внутрішньої генерацією) і поза ним (кулонометричне титрування з зовнішньої генерацією).

В останні роки основна увага дослідників направлена на розширення галузі застосування кулонометричного титрування до аналізу різних об'єктів, вивчення механізму електрохімічних реакцій і оцінці природи помилок.

В останні роки з'явилися нові варіанти кулонометрії. Вони в основному забезпечують поліпшення аналітичних характеристик (наприклад, зменшують похибку визначення, знижують тривалість аналізу). До нових варіантів розглянутого методу можна віднести диференціальну кулонометрію, субстехіометрическую (інверсійну) кулонометрію, хронокулонометрію, кулонопотенціографію, кулоностатичну і імпульсну гальваностатичну кулонометрію, диференціальну кулонометрію з використанням принципів субстехіометрії тощо.

### **33 Теоретичні основи кулонометричного методу аналізу**

Для всіх варіантів кулонометричного методу характерний процес електролізу, коли в електролізері відбувається на аноді окислення, а на катоді – відновлення якоїсь речовини. Електроліз, і відповідно кулонометричне визначення, можна проводити не тільки в розчинах, але і в розплавах і газах. У розчинах електроліз виникає при накладенні ззовні певної напруги на обидва електроди, внаслідок чого в ланцюзі виникає струм  $I_e$ . При цьому електроди набувають відповідні потенціали –  $E_a$  і  $E_k$ , характерні для задіяних в електролізі речовин.

Оскільки концентрація розчинника (зазвичай води) завжди набагато більше, ніж концентрація розчинених в ньому речовин, то його розкладання (окислення і відновлення) обмежує число розчинених речовин, здатних окислюватися і відновлюватися. Таким чином, електроактивними (деполяризаторами) є ті розчинені речовини, потенціали початку розкладання яких знаходяться в робочій області, обмеженою початком розкладання даного розчинника. Відзначимо, що електроактивність залежить не тільки

від природи розчинника і розчиненої речовини, але і в чималому ступені від стану поверхні матеріалу і електродів, що слід брати до уваги при кулонометрическом аналізі. Деполяризаторами можуть бути як самі матеріали електродів, наприклад, Ag, Cu, Hg, так і що знаходяться (або виділені) на електродах тверді фази.

### **Електроліз при контрольованому потенціалі**

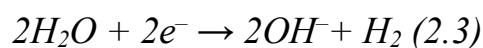
Для безперервного перебігу електролізу в розчинах. Щоб в ланцюзі протікав струм, необхідно, щоб накладалась ззовні на електроди напруга ( $U$ ) була більше, ніж виникає за рахунок анодних і катодних процесів в електролізері назад спрямована електрорушійна сила ( $U > E_{PC} = E_a - E_k$ ). Ці процеси забезпечуються масопереносом: дифузією, міграцією і конвекцією до поверхні електродів беруть участь в електролізі компонентів. Однак при цьому електроліз не може з достатньою строгістю забезпечити селективність електроперетворювання контрольованого компонента зі 100%-им виходом по струму, так як в залежності від  $U$  в електродних процесах можуть брати участь інші компоненти розчину (в тому числі розчинник) з самого початку, або ж після деякого зменшення концентрації контрольованого компонента.

При лінійній розгортці  $E_{p,e}$  і дифузійному режимі відповідно до теорії вольтамперометрії на кривих струм – потенціал ( $I-E$ ), званих також вольтамперні, або поляризаційними, з'являються хвилі з майданчиками, паралельними осі  $E$ , в межах яких струм практично постійний і являє собою граничний дифузійний струм  $I_{np}$  пропорційний концентрації електроактивної речовини:

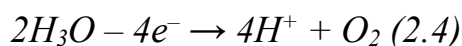
$$I_{np} = K_c (2.2)$$

де  $K$  — коефіцієнт пропорціональності.

При  $E_{p,e}$ , меншому потенціалу початку електроперетворювання або більшому області потенціалу граничного струму контрольованого компонента в електродній реакції можуть брати участь і інші електроактивні компоненти розчину, або при їх відсутності сам розчинник, наприклад вода, відновлюючись:



І окислюючись:



Струм під час відсутності електроактивних речовин в розчинах ніколи не буває рівним нулю через присутність неврахованих домішок і повільного розряду самого розчинника, тому цей струм називають фоновим ( $I_{\phi}$ ), він непостійний (флюктуує) і має досить малі значення. Забезпечення 100% – ої ефективності струму електроперетворення визначаємої речовини. Залежність  $I_{пр}$  від концентрації деполяризатора описується рівнянням (2.2), тобто ця залежність прямолінійна, і природно, що в процесі електролізу відповідно  $I_{пр}$  зменшуються. Однак  $I_{пр}$ , хоча і досягає досить малих значень, практично ніколи не знижується до рівня  $I_{\phi}$ , цей струм, званий залишковим, дуже часто ототожнюють з фоновим.

На підставі експериментальних даних показано, що при  $E_{p.e} = E_{пр}$  залежність  $E_{пр}$  от  $\check{\epsilon}_e$  носить експонентний характер для електродних реакцій першого порядку і описується рівнянням

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-K\check{\epsilon}_e} \quad (2.5)$$

Логарифмуючи рівняння (2.5) і відповідно перетворюючи його отримаємо

$$\lg I_0/I_t = K\check{\epsilon}_e \quad (2.6)$$

Це рівняння дозволяє врахувати ступінь електроперетворення деполяризатора при заданому значенні  $\check{\epsilon}_e$ , а також тривалість  $\check{\epsilon}_e$ , для заданого ступеня завершення електродного процесу. Відповідно до цього для досягнення значення  $I_t$ , рівного 0,01 или 0,001%, тобто для того, щоб відбулося електроперетворення 99 или 99,9 % кількості деполяризатора,  $K\check{\epsilon}_e$  має дорівнювати 2 або 3 відповідно. Тривалість електролізу не залежить від початкової концентрації  $c$  деполяризатора, але залежить від  $K$  рівняння [(2.2) і (2.6)]. Наприклад при  $K = 0,1$  або  $0,2$  для завершення електролізу з 99,9% – им виходом буде потрібно  $\check{\epsilon}_e = 3/0,01 = 30$  або  $3/0,02 = 15$  хв відповідно.

У процесі електролізу методом ППК, для якого справедливо рівняння (2.5),  $I_t$  можна подати в такому вигляді:

$$I_t = nF \cdot (dN_x/dt) \quad (2.7)$$

де  $dN_x/dt$  — число молей деполаризатора, що реагує на поверхні електрода в одиницю часу.

За умови, що швидкість дифузії частинок деполаризатора до поверхні електрода лімітує  $I_e$  можна, використовуючи закон Фіка, написати:

$$dN_x/dt = DS \cdot (dc/dx) \quad (2.8)$$

де  $dc/dx$  — градієнт концентрації деполаризатора у поверхні робочого електрода.

У процесі електролізу концентрація з деполаризатора в обсязі  $V$  розчину безперервно падає, тому зменшуються  $I_t$  і  $dc/dx$ . Приймаючи, що в дифузійному шарі ( $\delta$ ) дифузія лінійна, градієнт  $dc/dx$  можна виразити рівнянням:

$$dc/dx = (c - c_x)/\delta \quad (2.9)$$

де  $c_x$  — концентрація деполаризатора на поверхні електрода.

Вирішуючи спільно рівняння (2.7), (2.8) і (2.9), отримаємо:

$$I_t = nFDS \cdot (c - c_x)\delta \quad (2.10)$$

При електролізі з  $E_{p,e}$ , що відповідає області потенціалу граничного струму, значення  $c_x$  настільки мало, що ним можна знехтувати ( $c_x \ll c$ ), тобто фактично всі дифундуючі через шари частки повністю електроперетворюються, тому

$$I_t = nFSDc/\delta \quad (2.11)$$

Так як при кожних заданих умовах величина  $nFSD/\delta$  постійна, рівняння (2.11) уподібнюється до рівняння (2.2), тобто при контрольованому  $E_{p,e}$  рівному  $E_{np}$ , значення  $I_t$  пропорційно  $c$  деполаризатора в обсязі розчину і зменшується зі зменшенням  $c$ .

При досягненні стаціонарного стану дифузійного режиму число молей деполаризатора, що реагують на електроді в одиницю часу, дорівнює кількості молей, дифундуючих через дифузійний шар, отже в рівнянні (2.7), замінивши  $N_x$  на його еквівалент ( $N_x = cV$ ), отримаємо:

$$I_t = nFV (dc/dt) \quad (2.12)$$

З рівнянь (2.11) і (2.12) слідує:

$$dc/d\tilde{x} = - DSc/V\delta \quad (2.13)$$

Знак мінус введений для пояснення, що  $dc/d\tilde{x}$  величина негативна.

Інтегруючи рівняння (2.13) від 0 до  $\tilde{x}$ , отримаємо:

$$\ln (c\tilde{x}/c_{\tilde{x}=0}) = - DSc/V\delta \quad (2.14)$$

або

$$c_{\tilde{x}} = ce^{-DS\tilde{x}/V\delta} \quad (2.15)$$

Оскільки струм електролізу  $I_{\tilde{x}}$  пропорційний з (2.12), рівняння (2.15) можна представити у вигляді:

$$I_{\tilde{x}} = I_0 e^{-DS\tilde{x}/V\delta} \quad (2.16)$$

або

$$I_{\tilde{x}} = I_0 \cdot 10^{-0,43DS\tilde{x}/V\delta} \quad (2.17)$$

Порівнявши (2.17) з експериментально отриманим рівнянням (2.5), отримаємо вираз для  $K$ .

$$K = 0,43DS/V\delta \quad (2.18)$$

Таким чином,  $K$  тим більше, чим більше коефіцієнт дифузії  $D$  деполяризатора, площа поверхні  $S$  робочого електрода і менше об'єм  $V$  розчину деполяризатора в осередку і товщина дифузійного шару  $\delta$ . Найбільший вплив на  $K$  надає збільшення співвідношення  $S/V$ , ця обставина враховується при визначенні оптимальних параметрів електролізу.

Коефіцієнт  $D$  специфічний для кожного деполяризатора, але його внесок у швидкості протікання електролізу можна збільшити, зменшуючи в'язкість розчину, нагріванням і заміною розчинника на менш в'язкий (якщо це допустимо!). Температурний градієнт зміни  $D$  від  $t$  дорівнює приблизно 2% на 1°C. Енергійне, рівномірне перемішування електролізуемого розчину також дає позитивний ефект, так як помітно зменшує товщину дифузійного шару  $\delta$ .

За участю в електролізі двох або більше деполяризаторів з незалежними електродними реакціями, контрольованими дифузією з вибраною величиною  $E_{p-e}$ , через аддитивність струмів загальний струм  $I_e$  є сумою приватних

струмів окремих деполяризаторів, які описуються рівнянням (2.17). Значення  $K$  [рівняння (2.18)] специфічні, в зв'язку з тим, що  $D$  має характерні значення для індивідуальних деполяризаторів.

Експоненціальна залежність  $I_e - \eta$ , подібна залежності (2.16), справедлива і в тому випадку, коли  $I_e$  контролюється тільки швидкістю електродної реакції. При цьому  $K$  прямо пропорційна специфічній константі швидкості реакції. Коли ж дифузія і швидкість електродної реакції одночасно відповідальні за значення  $I_e$ , то  $K$  є більш складною функцією обох факторів – специфічної константи швидкості електродної реакції і коефіцієнта дифузії.

Отже, той факт, що отримується експериментально залежність описується рівнянням подібним до рівняння (2.16), зовсім не дає підстави стверджувати, що  $I_e$  контролюється виключно дифузією, хоча зазвичай дифузія і є лімітуючим фактором.

Обчислюючи  $K$  за відповідними оптимальним при даному процесі електролізу значенням  $D, S, V$  і  $\delta$  можна розрахувати  $\eta_e$  для заданого ступеня завершення електрохімічної реакції, і навпаки – обчислити ступінь завершення реакції по заданому значенню  $\eta_e$ .

Однак зазначені параметри (крім  $V$ ) не завжди відомі з достатньою достовірністю, тому надійніше встановити  $K$  за графіком, побудованим відповідно до рівняння (2.19):

$$\lg I_t = \lg I_o - K_t \quad (2.19)$$

де  $K$  — нахил прямої напівлогарифмічної залежності  $\lg I_t - \eta$ .

У методі ППК  $I_{np}$  пропорційний концентрації деполяризатора  $C_e$ , тому важливим є правильний вибір значення  $E_{p.e.}$  і збереження його сталості. Ця пропорційність дотримується під час відсутності побічних електродних реакцій аж до практично повного електроперетворення деполяризатора (коли  $I_{n-p}$  стане рівним  $I_f$  або  $I_{CT}$ ), що і забезпечує 100% –ву  $E_{p.e.}$  Вибір  $E_{p.e.}$  найбільш ефективний по вольтамперним кривим, для цього використовується будь-яке значення потенціалу в області граничного струму. У цих умовах процес електролізу протікає з максимальною швидкістю.

Потенціал робочого електрода можна також вибрати як будь-яку крапку на осі потенціалів, що відповідає хвилі на вольтамперограммі, до досягнення  $I_{n-p}$  ( $I_e < I_{n-p}$ ). Однак при цьому їе збільшується і експоненціальна залежність  $I_e$  – їе не дотримується до тих пір, поки не буде досягнуто значення  $I_{n-p}$ , відповідне неелектроперетворюваній кількості деполаризатора.

Ця обставина, однак, не порушує 100% –ої  $E_{p.e.}$  (обов'язкова умова відсутність побічних електрохімічних реакцій).

На рис. 2.1 наведені криві «струм–потенціал», що відповідають змінам  $I_e$ , в процесі електролізу при постійному  $E_{n-p}$ . У кожен момент електролізу  $i$  ( $i_0, i_1$  і т. д.) відповідає певній мірі електроперетворення речовини.

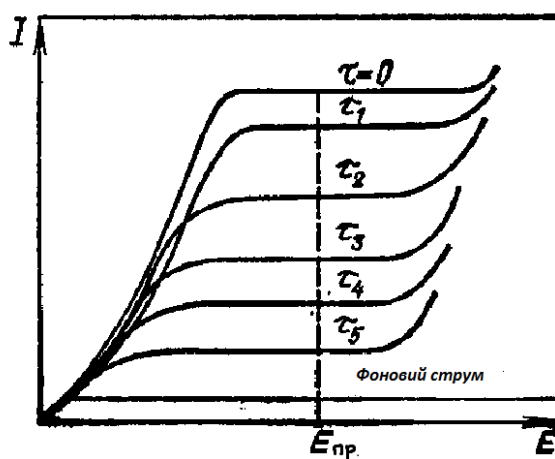


Рис. 2.1. Криві «струм – потенціал» при різній тривалості електролізу (Гомонай В. І. Фізична та колоїдна хімія: підручник для ВНЗ. Вінниця: Нова Книга, 2016. 496 с.)

### Знаходження кінцевої точки електрохімічної реакції

Найбільш поширеним і надійним способом виявлення кінцевої крапки електрохімічної реакції за участю визначення електроактивної речовини в ППК є встановлення моменту досягнення  $I_e$  значення  $I_f$  ( $I_{ост}$ ). Для цього знімають поляризаційні криві розчину під час відсутності визначеного деполаризатора і знаходять  $I_f$ .

Потім проводять електроліз випробуваного розчину до досягнення  $I_f$ . Якщо  $I_e$  не знижується до  $I_e$ , а залишається трохи вище (до  $I_{ост}$ ), то електроліз

продовжують і вважають його завершеним, коли зміна  $I_e$  стане постійним в одиницю часу, т. е.  $\Delta I_e / \Delta t$  стане практично постійною, однак ні в першому, ні в другому випадку  $I_f$  і  $I_{ост}$  не мають постійного значення, спостерігається помітна флуктуація їх значень, і тому враховують деяке середнє значення.

Можна також закінчити електроліз із заданою систематичною похибкою (1 або 0,1%), коли струм електролізу  $I_e$  стане рівним  $0,01 I_0$  або  $0,001 I_0$ . Однак в цьому випадку досить важко з достатньою надійністю визначати  $I_0$  через швидку зміну його в початковий момент електролізу (експоненціально залежно  $I - t$ ).

В принципі можливо використовувати індикаторну реакцію для деполяризатора, при цьому індикатор повинен бути специфічним і не брати участь в електродній реакції. Однак в більшості випадків індикатори електроактивні, і крім того, будучи органічними сполуками, вони нерідко адсорбуються на робочому електроді, порушуючи його нормальну роботу.

Можна застосовувати і електрохімічні методи індикації, наприклад потенціометрів, коли потенціал індикаторного електрода в кінцевій крапці електрохімічної реакції набуває з досить різким стрибком деяке значення, яке називається змішаним граничним потенціалом.

Міру або ступінь завершеності електрохімічного процесу можна оцінити, контролюючи  $E_{p,e}$  щодо електрода порівняння.

### **Електроліз при контрольованому струмі**

У прямому кулонометричному методі при контрольованому струмі електролізу в розчинах ПГК головною умовою є забезпечення 100% –ої ефективності струму електролізу і надійне визначення завершення основної електрохімічної реакції.

Вибору струму електролізу повинно передувати вивчення поляризаційних кривих  $I-E$ . Априорі, можна стверджувати, що до того моменту, поки струм електролізу менше граничного дифузійного струму визначається деполяризатора електродний процес буде протікати з 100% –ої

*E<sub>p.e.</sub>*. Це положення справедливо, якщо йде тільки одна електрохімічна реакція.

Граничний дифузійний струм для електроактивної речовини описується рівнянням (2.11). У процесі електролізу з контрольованим струмом, поки струм електролізу ( $I_e$ ) менше граничного струму  $I_{n-p}$  деполяризатора ( $I_{n-p} > I_e$ ) концентрація останнього поступово зменшується, відповідно зменшується і його граничний струм ( $I_{n-p}$ ). У таких випадках електроперетворення деполяризатора забезпечується з 100% –ою *E<sub>p.e.</sub>*.

При цьому, однак, криві поляризації деполяризатора поступово зміщуються вліво (в процесі електровідновлення) або вправо (в процесі окислення).

Як тільки граничний струм деполяризатора стане менше струму електролізу ( $I_{n-p} < I_e$ ) в електродний процес втягується інші електроактивні речовини, а якщо він відсутній – безпосередньо сам розчинник (розчин фону). Саме з моменту початку електроперетворення іншої електроактивної речовини, і тим більше з моменту залучення а електродний процес розчинника, зміна потенціалу робочого електрода (*E<sub>p.e.</sub>*) відбувається з помітним стрибком.

Після цього зрушення *E<sub>p.e.</sub>* знову сповільнюється (в разі розряду розчинника зрушення *E<sub>p.e.</sub>* практично припиняється). При цьому участь контрольованого деполяризатора в загальному електродному процесі, хоча і не припиняється, але поступово зменшується, відповідно зменшується *E<sub>p.e.</sub>* аж до практично повного його електроперетворення ( $I_{np} \approx I_{\phi}$ ).

Сказане пояснює чому нездійснено з 100% –ою *E<sub>p.e.</sub>* повне електроперетворення будь-яким деполяризатором, що знаходяться в розчиненому стані. Повний електроперетворення зі 100% –ої *E<sub>p.e.</sub>* тим більше неможливо, якщо з самого початку електролізу  $I_{np} < I_e$ .

На рис. 2.2 схематично показаний зсув вольтамперограмм контрольованого деполяризатора і зменшення його  $I_{np}$  в різні моменти електролізу *і*. Перпендикуляри, опущені з крапок перетину цих кривих з

горизонтальною лінією  $I_e$  (const) на вісь абсцис (вісь потенціалу) визначають значення  $E_{p.e.}$ , які відповідають різним моментам електролізу  $t_e$ , коли  $I_e < I_{np}$  і тому  $E_{p.e.}$  одно  $\sim 100\%$ , при  $I_e > I_{np}$  настає стрибок  $E_{p.e.}$  і  $E_{p.e.}$  стає  $< 100\%$  (наявність побічних електродних процесів). Зміна  $E_{p.e.}$  теоретично можна описати рівнянням Нернста

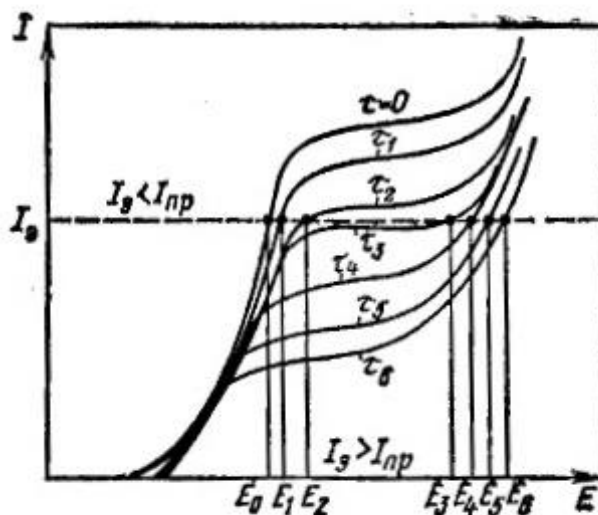


Рис. 2.2. Зрушення поляризаційних кривих ( $I-E$ ) в залежності від тривалості електролізу (Гомонай В. І. Фізична та колоїдна хімія: підручник для ВНЗ.

Вінниця: Нова Книга, 2016. 496 с.)

Пряма кулонометрія при контрольованому струмі електролізу менш селективна, ніж кулонометрія з контрольованим потенціалом, і знаходить застосування тільки для аналізу твердої фази, заздалегідь виділеної (або знаходиться) на робочому електроді.

У методі КГК електроліз проводять при постійному значенні струму, так само як і в методі ПГК. Відмінність полягає в тому, що електроліз проводять при великій концентрації електроактивного допоміжного реагенту, тобто допоміжний реагент виконує роль електрохімічного буфера, перешкоджаючи зрушення потенціалу робочого електрода в процесі електролізу. Оскільки концентрація допоміжного реагенту залишається практично незмінною,  $E_{p.e.}$  титранту при правильно обраних умовах залишається весь час постійної і близькою до  $100\%$ . Переваги цих методів

полягають в можливості визначення як електроактивних, так і електронеактивних розчинених речовин.

### Пряма кулонометрія

В даному методі зміст аналізованої речовини розраховують за кількістю електрики, витраченої на електроперетворення (окислення або відновлення) визначається електроактивного компонента. Електроліз може бути виконаний при контрольованому потенціалі робочого електрода або при контрольованому струмі електролізу.

У прямій кулонометрії з контрольованим потенціалом (ППК) в процесі електролізу концентрація електроактивної речовини зменшується, і відповідно змінюється струм. Електроліз зазвичай вважають закінченим, коли струм стає приблизно в 100 або 1000 разів менше початкового. Зупинивши електроліз при значенні струму  $0,01 I_0$  або  $0,001 I_0$ , можна завершити електрохімічне перетворення електроактивної вихідної речовини з похибкою 1,0 або 0,1% відповідно.

Витрачена на процес електролізу кількість електрики визначають інтегратором струму або яким-небудь іншим способом. Практично для визначення речовини методом прямої кулонометрії з контрольованим потенціалом необхідно встановити спосіб виявлення завершення контрольованої реакції і визначити кількість електрики, витрачений на процес електролізу.

У ППК струм підтримують постійним в процесі електролізу до розчинення електроактивної твердої фази з поверхнею електрода. При завершенні електророзчинності твердої фази спостерігається різка зміна потенціалу робочого електрода за рахунок початку іншої електрохімічної реакції, наприклад матеріалу основи покриття, або за рахунок розкладання фонового розчину. Після стрибка  $E_{p.e.}$  припиняють електроліз.

Для визначення речовин методом прямої кулонометрії з контрольованим струмом необхідно вибрати струм електролізу і підтримувати його постійним в процесі всього електролізу, встановити

спосіб реєстрації завершення розчинення з поверхні електрода електроактивної речовини, визначити кількість електрики, що пройшла через електрохімічне середовище від початку до завершення розчинення електроактивної речовини. За технікою виконання аналізу обидва варіанти прямої кулонометрії (ПГК і ППК) розрізняються в основному умовами проведення електролізу, способами реєстрації моменту завершення контрольованої електрохімічної реакції і методами визначення  $Q$ . В залежності від того, чи здійснюється процес електролізу при контрольованому потенціалі або контрольованому струмі, вибирають апаратуру для аналізу. Для ППК, виходячи з техніки виконання аналізу, необхідні потенціостата (прилади, що автоматично підтримують необхідне значення потенціалу робочого електрода) й інтегратори струму, а для ПГК – прості джерела струму, що дозволяють отримувати стабілізований струм в процесі електролізу. ППК в порівнянні з ПГК – більш селективний метод для аналізу розчинів.

Недоліком його є тривалість одного визначення. Нижня межа визначуваних концентрацій ППК і ПГК, так само як і похибка аналізу, в основному обумовлений значенням фонового струму, похибкою вимірювання кількості електрики і методом визначення завершення контрольованої реакції.

### **Пряма кулонометрія з контрольованим потенціалом**

Розглянемо визначення речовини  $A$  в розчині електроліту. Припустимо, що  $A$  електроактивні і єдиною протікає на електроді електрохімічного реакцією є відновлення  $A$  до  $B$  за схемою:



Для визначення змісту  $A$  необхідно правильно вибрати потенціал робочого електрода, щоб забезпечити протікання реакції (2.20) з 100% –ою ефективністю струму. Для цього треба вивчити електрохімічну поведінку  $A$  на інертному твердому електроді шляхом зняття кривих «струм – потенціал» в розчині електроліту без і в присутності деполяризатора.

На рис. 2.3 наведено приклади поляризаційних кривих вісмуту (III) на графітовому електроді. З цих кривих видно, що при  $E_1 = -0,3$  В відносно нас. к. е. починається електровідновлення вісмуту (III), а при  $E_2 = -0,7$  В (тобто  $E_1 < E_2$ ), паралельно починається інший процес (в даному прикладі – розряд фонового електроліту) і  $E_{p.e.}$  стає менше 100%. Потенціал, який необхідно повідомити робочому електроду для електролітичного покриття вісмуту (III) з 100% –ою ефективністю струму, доцільно вибрати між  $E_1$  і  $E_2$ , приблизно дорівнює  $-0,50$  В.

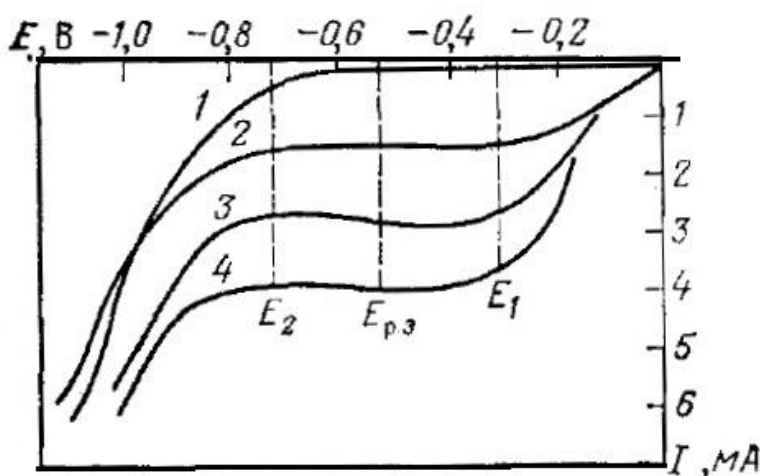


Рис. 2.3. Криві «струм – потенціал» на графітовому електроді в розчині  $0,05$  М по  $H_2SO_4$  і  $K_2SO_4$  (фон) при  $pH = 1,5$ ,  $S = 2,0$   $cm^2$ , електрод порівняння – нас. к. е. (Гомонай В. І. Фізична та колоїдна хімія: підручник для ВНЗ. Вінниця: Нова Книга, 2016. 496 с.)

За поляризаційними кривими можна розрахувати  $E_{p.e.}$  електролізу. Ефективність струму для кожної концентрації іона металу розраховують за формулою:

$$E_{p.e.} = (i_e - i_\phi) / i_y \quad (2.21)$$

Розрахована за формулою (2.21)  $E_{p.e.}$  відновлення в залежності від щільності струму електролізу для вісмуту (III) приведена на рис. 2.4. Підставляючи в це рівняння дані з кривих, наведених на рис. 2.3, можна розрахувати значення  $E_{p.e.}$  для даних умов. Вибране значення потенціалу, що дорівнює  $-0,50$  В для електролітичного покриття вісмуту (III) при те ж  $E_{p.e.}$

матиме інше значення при використанні робочих електродів з інших матеріалів та інших фонових розчинів.

Після зняття поляризаційних кривих з відомою концентрацією А необхідно створити модельний розчин, близький до аналізованого, і повторно зняти поляризаційні криві. Повторне зняття кривих дозволяє оцінити вплив інших компонентів на електрохімічну поведінку А. У присутності іонів, що заважають, що володіють здатністю брати участь в електрохімічній реакції в тій же області потенціалів, що і А, зменшується ефективність струму електролізу і спотворюються поляризаційні криві.

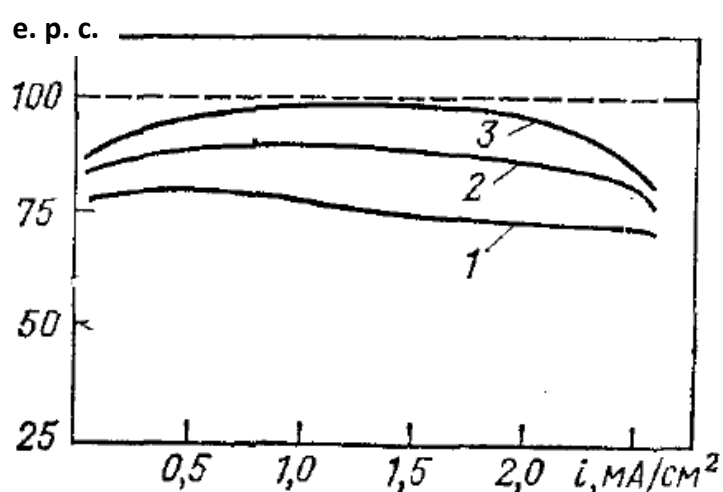


Рис. 2.4. Залежність  $E_{p.e.}$  (%) електровідновлення  $Vi$  (III) на графітовому електроді ( $S_{геом} = 2,0 \text{ см}^2$ ) від щільності струму електролізу (Гомонай В. І. Фізична та колоїдна хімія: підручник для ВНЗ. Вінниця: Нова Книга, 2016. 496 с.)

Якщо I–E криві А і заважають домішкам відстоять один від одного більш ніж на 0,20 В (природно, якщо домішки відновлюються першими, тобто до обумовленого компонента), то можна спочатку видалити домішки з розчину шляхом електролізу, потім встановити потенціал електрода на значення, відповідне електроосадження А, і приступити до визначення основного компонента, реєструючи при цьому Q, витрачений на його електровідновлення.

Якщо ж домішка відновлюється після обумовленого компонента і різниця між потенціалами електроперетворення домішки і А більше 0,20В, то домішка не може вплинути на похибку аналізу.

Можна усунути заважаючий вплив компонентів шляхом зв'язування їх в різні малорозчинні осади і міцні комплекси. Вивчення комплексних сполук призводить до зменшення рівноважних концентрацій домішок в розчині, і їх потенціали електроперетворення досить зміщуються щодо визначення компонента, створюючи необхідну різницю потенціалів. Для досягнення необхідної різниці потенціалів можна використовувати також різні за своєю природою робочі електроди, варіювати рН і склад фонового розчину. При визначенні моменту завершення основної контрольованої електрохімічної реакції необхідно мати на увазі, що концентрація електроактивної речовини в процесі електролізу експоненціально падає (рис. 2.5) до деякого залишкового або фонового струму. Він не має однозначної природи і часто набуває різні значення в залежності від складу фонового електроліту, природи, розміру і стану поверхні робочого електрода та ін.

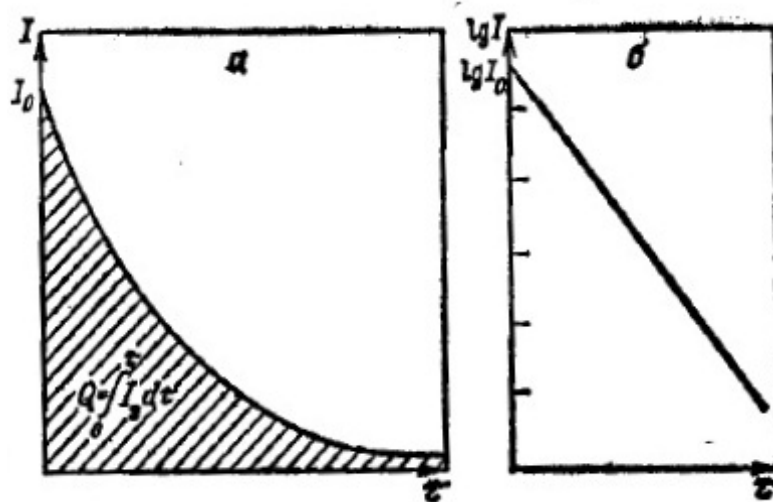


Рис. 2.5. Криві «струм–час» в процесі електролізу при контрольованому потенціалі робочого електрода (Гомонай В. І. Фізична та колоїдна хімія: підручник для ВНЗ. Вінниця: Нова Книга, 2016. 496 с.)

Однією з причин залишкового струму може бути участь в процесі електролізу розчинних в електроліті деполаризатором, наприклад, кисню.

Електроліз вважають закінченим в тому випадку, коли струм електролізу досягає деякого мінімального, стійкого значення, зазвичай 0,01 або 0,001  $I_0$ .

Залишковий струм може бути зменшений, якщо для приготування фонового електроліту використовувати очищені хімічними і фізичними методами розчини і солі. Сторонні деполіаризатори з фонового електроліту до додавання до нього аналізованого об'єкта можуть бути видалені також електролізом.

Електроліз проводять при тому ж або трохи більш негативному значенні потенціалу робочого електрода до досягнення постійного значення фонового струму в часі. Подібний прийом в кулонометрії називають переделектролізом. Після завершення переделектролізу до фонового розчину додають розчин, що аналізується і проводять електроліз в обраних оптимальних умовах.

Крім описаного способу визначення моменту завершення основної контрольованої електрохімічної реакції відомий розрахунковий метод. Так, якщо струм електролізу через певний час буде дорівнювати одній сотій від початкового струму електролізу, то в розчині залишається 1%, не прореагувавши електроактивної речовини, при досягненні струму електролізу, рівному 0,001 від початкового ( $I_0$ ), в розчині залишається 0,1% і т. д.

Природньо, це справедливо, якщо протягом всього процесу електролізу потенціал робочого електрода підтримується з допустимою похибкою на обраному (необхідному) рівні.

Кількість електрики, витраченої на завершення електролізу, можна визначити за допомогою інтегратора струму, а в окремих випадках обчислити за допомогою розрахункових способів для всіх варіантів кулонометрії. Розрахункові способи обчислення  $Q$  засновані на періодичному вимірі в процесі електролізу аналізованої речовини значення струму електролізу, побудова  $I_e - \dot{I}_e$  кривих, або планіметрична виміром площі, що обмежена цією кривою і осями координат (див. рис. 2.5а). З похибкою не

більше 1–2% можна визначити  $Q$  за відсутності вторинних реакцій і інших ускладнюючих факторів за графіком «логарифм струму – час».

Цей графік є прямою лінією з нахилом ( $K$ ) і початкової ординатою, що відповідає  $I_0$ . Маючи в своєму розпорядженні значеннями  $I_0$  можна обчислити  $Q$  за рівнянням  $Q = I_0 (2,303 K)$ .

Більш зручний і надійний спосіб знаходження  $Q$  – по кривим «струм – час», записаним швидкодіючим самопишучим потенціометром.

Спосіб вимірювання  $Q$  за допомогою хімічних, гравіметричних та інших заснованих на послідовному включенні його з електрохімічного середовища в електричний ланцюг. При цьому через кулонометр і електрохімічне середовище проходить в часі однаковий за величиною струм.

При проходженні струму через кулонометр в ньому протікає зі 100% – вої  $E_{p.e.}$  електрохімічна реакція. В результаті протікає в кулонометр, електрохімічна реакція відбувається з виділенням певного об'єму газу, зміна кольору розчину електроліту за рахунок присутності відповідного індикатора або виділення на одному з електродів кулонометра твердої фази. Вимірюючи виділився в результаті електролізу об'єм газу і фіксуюча зміна забарвлення розчину електроліту або збільшення маси робочого електрода в кулонометр, можна розрахувати кількість електрики, що пройшла через нього і відповідно через електрохімічне середовище з аналізованою речовиною.

Масу металу, що виділилася на електроді кулонометра у вигляді твердої фази, можна визначити електророзчинністю при постійному струмі електролізу. Після досягнення повного розчинення металу з поверхні електрода, яке реєструють за різкої зміни його потенціалу, фіксують час електролізу. Кількість електрики, витраченої на електророзчинність твердої фази, відповідає  $Q$ , що пройша через електрохімічне середовище. Подібні Кулонометри отримали назву кулонометричних кулонометрів.

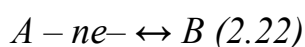
В останні роки з'явилися кулонометри з електронними інтеграторами, що включаються безпосередньо в електричний ланцюг. Ці інтегратори

струму дозволяють автоматично безперервно вимірювати кількість електрики, що пройшла через електрохімічне середовище.

### Пряма кулонометрія з контрольованим струмом

Пряма кулонометрія з контрольованим струмом не вимагає складного обладнання та знаходить застосування для визначення речовин у вигляді твердої фази (металу або оксиду металу). Обмежене застосування методу викликано тим, що при контрольованому струмі електролізу нездійсненне електроперетворення визначається компонентом в розчині протягом тривалого часу з 100% –ве  $E_{p.e}$ .

Розглянемо визначення речовини А, виділеного у вигляді твердої фази на електроді. При проходженні через електрохімічне середовище контрольованого струму на електроді, зануреного у відповідний фоновий розчин, протікає реакція



Завершення електророзчинника твердої фази реєструють по зміні  $E_{p.e}$  (стрибок потенціалу). Коли тверда фаза містить суміш декількох металів або оксид металу, що володіє здатністю переходити з вищого ступеня окислення в нижчий, на кривій електророзчинення спостерігається кілька стрибків потенціалів, відповідних завершення кожного процесу електророзчинення або відновлення оксиду металу через проміжну ступінь окислення до металу (рис. 2.6 і 2.7).

Тривалість електророзчинення може бути виміряна з точністю 0,01 або 0,001 за допомогою електричного секундоміра, включеного в електричний ланцюг. ПАК теоретично дозволяє визначити низькі концентрації металів або їх оксидів. Розрахунок показує, що при струмі 1 мА протягом 1 с з електрода розчиняється  $10^{-9}$  г речовини. На похибка методу впливає залишковий струм.

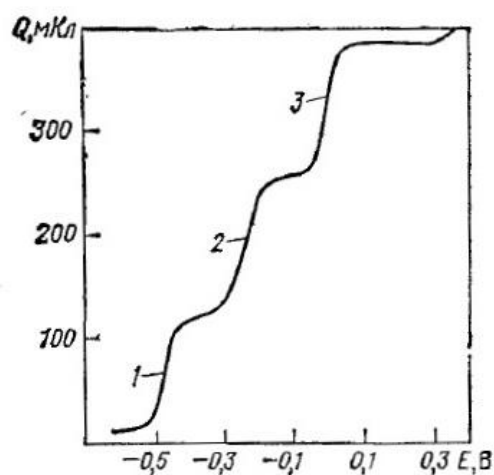


Рис. 2.6. Крива  $Q - E$  при анодному розчиненні вісмуту (1), міді (2) і срібла (3), виділених на платиновому електроді (Гомонай В. І. Фізична та колоїдна хімія: підручник для ВНЗ. Вінниця: Нова Книга, 2016. 496 с.)

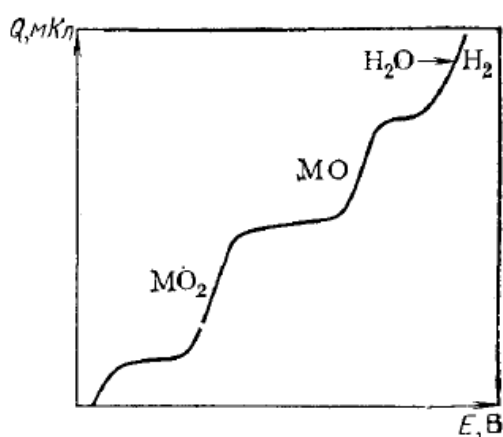


Рис. 2.7. Крива  $Q - E$  при катодному розчиненні з поверхні електрода діоксиду металу (Гомонай В. І. Фізична та колоїдна хімія: підручник для ВНЗ. Вінниця: Нова Книга, 2016. 496 с.)

### Непряма кулонометрія

Непряма кулонометрія, як було сказано вище, заснована на генерації титранту, стехіометрично реагує з обумовленою речовиною. Оскільки електроліз (генерацію титранту) здійснюють при сталості  $I_e$ , то завдання практично зводиться до вимірювання часу досягнення до т.т. Основна вимога кулонометричного титрування полягає в забезпеченні 100% –ного виходу за струмом при генерації титранту.

У кулонометричному титруванні не потрібні стандартні розчини і можливе визначення різноманітних речовин в широкому інтервалі концентрацій. Як титранти можна використовувати нестійкі й леткі сполуки, наприклад розчини галогенідів, срібла (II), титану (III), олова (II), хрому (II) та ін. При цьому з'являється можливість неодноразового титрування в одній і тій же пробі випробуваного розчину; відсутність розведення останнього в процесі титрування також є великою перевагою при індикації до т. т.

Метод дозволяє виконувати автоматичне визначення радіоактивних і отруйних речовин на відстані від оператора. У непрямій кулонометрії застосовують хімічні реакції всіх типів: окисно-відновні, нейтралізації, осадження і комплексоутворення. Методом кулонометричного титрування без специфічного допоміжного реагенту можна визначати речовини, які безпосередньо реагують на одному з електродів електрохімічної комірки.

На практиці таким реалізованим способом є титрування кислот, основ і ряду інших речовин при використанні активних електродів.

Методи, в яких генерується титрант, набагато більш поширені не тільки через широкий асортимент визначених речовин, але головним чином через простоту апаратного оформлення експерименту, забезпечення 100% –вої  $E_{p.e.}$

Основна вимога для досягнення 100% –вої  $E_{p.e.}$  полягає в забезпеченні відповідного потенціалу робочого електрода, що виключає протікання побічних реакцій. Забезпечити необхідний потенціал робочого електрода можна, як і в методі ППК, за допомогою потенціостата або ж створюючи в розчині велику концентрацію допоміжного електроактивного реагенту, з якого генерується титрант. Титрант може бути отриманий з води, розчину допоміжного реагенту, твердого активного електрода, амальгами. Переваги останнього способу – велика селективність обраній електродної реакцією і можливість послідовного генерування кількох титрантів.

Генерація титранту може бути здійснена безпосередньо у випробуваному розчині (кулонометричне титрування з внутрішньою

генерацією) і поза ним (кулонометричне титрування з зовнішньою генерацією). Останній спосіб застосовують в тих випадках, коли умови протікання електрохімічної і хімічної реакцій в одному і тому ж розчині несумісні.

При зовнішній генерації титранту продукт електродної реакції із середовища подається в титраційну посудину, де протікає хімічна реакція. До недоліків методу відноситься розведення аналізованого розчину. Момент завершення хімічної реакції встановлюють різними способами індикації до т. т.

Основна вимога забезпечення  $E_{p.e.}$  в цих методах відноситься до електроперетворенню допоміжного реагенту, незалежно електроактивного чи ні визначається компонент в розчині. Якщо при внутрішній генерації титранту електрохімічна взаємодія визначається компонентом з титрантом, що генерується з 100% –вою  $E_{p.e.}$ , протікає кількісно, то і ефективність кулонометричного титрування (е. к. т.) природньо також дорівнює 100%.

Разом з тим, якщо обумовлена речовина електроактивна, то, хоча титрант і утворюється з 100% –ним виходом за струмом, деяку частку контрольованого  $I_e$  становить  $I_{пр}$  визначається речовина компонента. Ця частка постійно зменшується зі зменшенням концентрації визначення речовини (отже зменшується і  $I_{пр}$ ) в процесі електролізу. Такі випадки не можуть відбиватися на результатах аналізу, т. Е. І в даному випадку е. к. т. дорівнює  $E_{p.e.}$

Але в тих випадках, коли  $E_{p.e.} < 100\%$ , е. к. т. може стати помітно більше  $E_{p.e.}$ , але не дорівнює 100%. Як приклад розглянемо наступний випадок. Якщо 80% визначається деполаризатора безпосередньо бере участь в електродній реакції, а е. к. м титранту одно 90%, то при завершенні титрування е. к. т. буде 98%, так як лише 20% визначається деполаризатора взаємодіє з титрантом, що генерується з 90% –вої  $E_{p.e.}$ . Таким чином, при  $E_{p.e.}$  менше 100% для завершення хімічної реакції буде потрібно якийсь

додатковий час генерації титранту, що внесе позитивну похибку, але не більше 2%.

Якщо ж визначається речовина електронеактивно, а  $E_{p.e.}$  менше 100%, е. т. може бути, рівним тільки  $E_{p.e.}$ . Природньо, що при цьому похибка буде значною, в наведеному вище прикладі вона складе 10%, тобто буде в 5 разів більше. Селективність і можливість диференційованого титрування визначених речовин диктується хімічними процесами. В обох непрямах методи завершення хімічної реакції встановлюють, використовуючи прийняті в титриметрії методи.

### **Непряма кулонометрія з контрольованим потенціалом**

В даному методі титрант отримують при контрольованому потенціалі робочого електроду. Переваги методу – селективність проведеної електродної реакції при отриманні титранту, невеликі концентрації допоміжного реагенту.

Якщо хімічні процеси засновані на окисно–відновних реакціях в розчині можливе виключення індикаційного ланцюга внаслідок регенерації допоміжного реагенту. Завершеність хімічної реакції відповідає зміні струму в ланцюзі, за яким і визначають т. т. Кулонометричне титрування з контрольованим потенціалом добре використовується при автоматичному безперервному визначенні газоподібних речовин в проточних електролізерах.

При правильно обраному  $E_{p.e.}$  спад титранту в розчині електроліту буде залежати від швидкості хімічної реакції титранту з аналізованих газоподібною речовиною. Якщо титрант, що генерується буде в кожному одиницю часу реагувати кількісно з обумовленою речовиною, що надходять в розчин разом з газовим потоком, то вимірюваний струм буде пропорційний концентрації аналізованого компонента в газовому потоці.

При сталій рівновазі маси реагуючих речовин повинні бути еквівалентні. Досягнення рівноваги процесу (при сталості інших умов експерименту) обумовлюється швидкістю абсорбції аналізованого газу розчином електроліту. Можна прийняти, що аналізований газ добре розчиняється в

розчині електроліту і швидкість хімічної реакції досить велика. Абсорбція аналізованого газу розчином електроліту відбувається внаслідок градієнта концентрації на кордоні розділу фаз. Рівняння матеріального балансу за обумовленим компонентом для одиниці об'єму газу, що виділяється з потоку перерізом  $x+dx$  в стаціонарному режимі, визначається рівнянням:

$$f_n (dc_\Gamma/dx) = -\beta c_\Gamma(x) K_s (dS_a/dx) \quad (2.23)$$

де  $f_n$  — коефіцієнт адсорбції;  $c_\Gamma(x)$  концентрація визначеного компонента в перерізі  $x$  газового потоку;  $\beta$  — температурний коефіцієнт;  $K_s (dS_a / dx)$  — питоме значення площі масопереносу;  $dS_a$  — площа перетину масопереносу на одиницю об'єму.

Вирішуючи рівняння (2.23) з урахуванням граничної умови  $c_\Gamma(0) = c'_\Gamma$ , де  $c'_\Gamma$  — концентрація газу в газовому потоці, отримаємо:

$$c_\Gamma(x) = c'_\Gamma e^{-\beta K_s x / f_n} \quad (2.24)$$

Якщо концентрація поглиненого газу  $c_2$  однакова у всьому об'ємі розчину, то швидкість абсорбції ( $dm_{абс} / d\tilde{t}$ ) можна описати таким рівнянням:

$$dm_{абс} / d\tilde{t} = \beta S_a c_\Gamma$$

де  $c_2$  — усереднене значення концентрації обумовленого компонента в газовому потоці по довжині шляху потоку ( $l$ ) газу в газоаналізаторі.

$c_\Gamma$  в рівнянні (2.25) в свою чергу дорівнює

$$c_\Gamma = \int c_\Gamma(x) dx / l \quad (2.26)$$

Спільним рішенням рівнянь (2.24) – (2.26) отримаємо:

$$dm_{абс} / d\tilde{t} = c'_\Gamma f_n (1 - e^{-\beta K_s l / f_n}) \quad (2.27)$$

Звідси вимірюваний струм ( $I$ ) пов'язаний з концентрацією визначеного газоподібного компонента наступним рівнянням

$$I = K c_2 \quad (2.28)$$

де

$$K = (f_n n F / M t) (1 - e^{-\beta K_s l / f_n}) = const \quad (2.29)$$

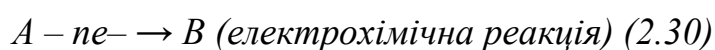
тобто ток електролізу при генерації титранту з контрольованим потенціалом робочого електрода прямо пропорційний концентрації газоподібного компонента в газовому потоці.

### **Неправильна кулонометрія с контролювальним струмом**

У кулонометричному титруванні для визначення речовин можна використовувати і титранти, одержувані з  $E_{p.e.}$  менше 100%, якщо обумовлена речовина саме електроактивна.

У цьому випадку прийнято говорити про е. к. т. ( $\gamma$  %), яку знаходять безпосередньо, проводячи кулонометричне титрування відомих кількостей визначених компонентів в різних умовах. З таким же успіхом можна використовувати титранти, у яких  $E_{p.e.}$  хоча і  $< 100\%$ , але постійна в певних межах щільність струму електрогенерації. При цьому для розрахунку  $Q$ , витраченого на отримання титранту, використовують відповідний поправочний коефіцієнт.

Розглянемо  $E_{p.e.}$  і ефективність кулонометричного титрування (е. к. т.) на прикладі. Визначення електроннеактивної речовини D кулонометричним титруванням з контрольованим  $I_e$ . D реагує з B (кулонометричний титрант), отриманим електрогенерацією з A (допоміжний реагент):



Визначення D складається з наступних етапів: отримання B зі 100% –вої е. п. р, встановлення моменту завершення хімічної реакції і знаходження  $Q$ , витраченого на генерацію B. Слід зазначити, що операції, що передують визначенню D, ті ж самі, що і при визначенні D титриметричним методом. Отримання B за рахунок проходження  $I_e$  певного значення через розчин допоміжного реагенту відповідає приготування стандартного розчину титранту необхідної концентрації. Вимірювання тривалості електрогенерації до моменту завершення хімічної реакції відповідає вимірюванню об'єму стандартного розчину, витраченого на титрування до досягнення до т. т.

У кулонометричному титруванні, так само як і в титриметрії, необхідно встановити момент завершення хімічної реакції. Це можна зробити або візуально за допомогою індикаторів, або інструментальними методами, які будуть розглянуті нижче.

Ефективність струму генерації титранту знаходять з графіка залежності потенціалу робочого електрода від щільності струму ( $i_e$ ) в розчині під час відсутності ( $i_\phi$ ) і в присутності ( $i_{заг}$ ) допоміжного реагенту, з якого генерується титрант. За поляризаційними кривими знаходять значення  $I_0$  і  $i_{заг}$  при одному і тому ж значенні  $E_{p.e.}$  і обчислюють ефективність струму (в%) за формулою

$$e.c.g. = [(i_{заг} - i_\phi)/i_{заг}]100 \quad (2.32)$$

Змінюючи концентрацію допоміжного реагенту і складу фонового розчину, рН середовища, температуру розчину і матеріал електрода, отримують серії залежностей  $E_{p.e.}$  від  $i_{заг}$  у вигляді графіків, які дозволяють знайти оптимальні умови забезпечення 100% –вої  $E_{p.e.}$

Після зняття поляризаційних кривих і отримання по ним необхідної інформації (щільність струму електролізу, склад і концентрація фонового розчину електроліту, концентрація електроактивного допоміжного реагенту, матеріал робочого електрода і ін.) Вибирають оптимальні умови і проводять кулонометричне титрування відомих кількостей речовини при різній щільності струму електролізу, встановлюючи таким чином е. к. т. Цю величину розраховують по  $Q_{експ}$ , витраченому на кулонометричне титрування відомої кількості речовини, і по  $Q_{теор}$ , розрахованому для титрування цієї ж кількості речовини, з рівняння:

$$e.k.t. = (Q_{теор}/Q_{експ})100 \quad (2.33)$$

Якщо е.к.т. дорівнює 100%, то можна бути повністю впевненим у правильності обраних умов. Вплив побічних реакцій на ефективність струму генерації може бути помітно зменшено, якщо у фоновому розчині з допоміжним реагентом відсутні домішки і генерацію титранту проводять в атмосфері інертного газу.

### РОЗДІЛ III. КОНДУКТОМЕТРІЯ

Кондуктометрія – сукупність електрохімічних методів аналізу, заснованих на вимірі електропровідності розчинів.

Кондуктометрія застосовується для визначення концентрації розчинів солей, кислот, основ, для контролю складу деяких промислових розчинів.

Переваги кондуктометрії: висока чутливість (ниж. межа визначуваних концентрацій  $\sim 10^{-4}$ – $10^{-5}$  М), досить висока точність (відносить, похибка визначення 0,1–2%), простота методик, доступність апаратури, можливість дослідження забарвлених і каламутних розчинів, а також автоматизації аналізу.

Кондуктометричний аналіз заснований на зміні концентрації речовини або хімічного складу середовища в міжелектродному просторі; він не пов'язаний із потенціалом електрода, який зазвичай близький до рівноважного значення. Кондуктометрія включає прямі методи аналізу (використовувані, наприклад, в солемірах) і непрямі (наприклад, в газовому аналізі) із застосуванням постійного або змінного струму (низької і високої частоти), а також хронокондуктометрію, низькочастотне і високочастотне титрування.

Існує кілька методів кондуктометричного аналізу:

*пряма кондуктометрія* – метод, що дозволяє безпосередньо визначати концентрацію електроліту шляхом вимірювання електропровідності розчину з відомим якісним складом;

*кондуктометричне титрування* – метод аналізу, заснований на визначенні змісту речовини по зламу кривої титрування. Криву будують за вимірюваннями питомої електропровідності аналізованого розчину, мінливої в результаті хімічних реакцій в процесі титрування;

*хронокондуктометричне титрування* – засноване на визначенні змісту речовини по витраченому на титрування часу, автоматично фіксується на діаграмній стрічці реєстратора кривої титрування.

Провідними прийнято умовно з  $\approx 10^{-7}$  Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup> і вище;

помірно провідними з  $\kappa$ :  $10^{-7} - 10^{-11} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ ;

непровідними –  $\kappa$  нижче  $10^{-11} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ .

Дана класифікація умовна.

У ФХА прийнято користуватися діаграмами «питома електропровідність  $\kappa$  – склад». Оскільки електропровідність відноситься до свідомо не адитивним властивостям, спосіб вираження концентрації при цьому може бути довільним, проте для наочності найчастіше вибирають молярні частки. Діаграми «молекулярна електропровідність  $\lambda$  – склад» використовуються рідше.

### Електричний опір

Основною константою, що характеризує електричні властивості речовини, є питомий електричний опір, залежний від природи речовини і від температури.

Відповідно до закону Ома питомий електричний опір ( $\rho$ ) [ $\text{Ом} \cdot \text{м}$ ]:

$$\rho = RS/l,$$

де  $R$  – електричний опір, Ом;  $S$  – площа поперечного перерізу,  $\text{м}^2$ ;  $l$  – довжина, м.

Температурна залежність електричного опору металів підкоряється закону:

$$\rho_t = \rho_0 (1 + \alpha t),$$

де  $\alpha$  – температурний коефіцієнт.

Електрична провідність обумовлена рухом заряджених частинок і залежить від кількості носіїв заряду і їх рухливості.

Для розбавлених твердих розчинів, їх питомий електричний опір за правилом Маттіссе представлено з двох складових:

$$\rho = \rho(t) + \rho(x),$$

де  $\rho(t)$  – електричний опір чистого металу, залежний від температури металу;  $\rho(x)$  залишковий електричний опір, що не залежить від температури і визначається типом домішки і її концентрацією.

Ця формула може бути застосована при утриманні домішки до 1 ат.%. Згідно з правилом Лінде, додатковий електричний опір, що викликається вмістом домішки 1 ат.%, Пропорційно квадрату різниці валентностей чистого металу і домішки ( $\Delta z$ ):

$$\Delta\rho(x) = a + b(\Delta z)^2,$$

де  $a$ ,  $b$  – величини, що визначають властивості металу – розчинника.

Правило Маттіссе досить добре виконується для більшості розбавлених металічних розплавів, правилу Лінде багато розплавів не підкоряються.

Механізм електричної провідності в металевих розплавах і твердих металах принципово не відрізняється.

Перехід металу з твердого в рідкий стан супроводжується деякою зміною електричних властивостей: при плавленні питомий електроопір більшості металів збільшується в 1,5– 2 рази. Для деяких металів (Bi, Sb, As) характерно аномальна поведінка: при плавленні їх питомий електроопір зменшується.

Електрична провідність оксидних розплавів близька до електропровідності типових електролітів (галогеніди лужних металів) і залежить від складу шлаку і температури. Це є одним із доказів іонної теорії будови шлакових розплавів.

Їх іонна структура визначає переважно іонну провідність в розплавленому стані. Електропровідність визначається, в першу чергу, розмірами катіонів та аніонів і силами взаємодії між ними.

Підвищення температури збільшує електропровідність оксидних розплавів. При переході з твердого стану в рідкий електропровідність різко зростає.

Рівняння Я.І. Френкеля характеризує температурну залежність електропровідності йонних кристалів:

$$\delta = A_{exp} (= E_{\delta}/RT)$$

Рівняння можна застосувати і для оксидних розплавів, в яких перенесення струму здійснюється тільки катіонами (які багато менше за

розміром, ніж аніони), тобто якщо радіуси аніонів великі в порівнянні з катіонами, і аніони залишаються майже нерухомими в електричному полі.

При дотриманні рівняння Я.І. Френкеля експертні дані укладаються в пряму лінійну залежність.  $\lg \delta = f(1/T)$ . Відхилення свідчать про структурні зміни, які можуть бути пов'язані з розкладанням комплексних аніонів на прості.

$$\chi = \frac{e^2 d^2 n}{6 \pi_0 k T} e^{-\frac{E_x}{k T}}$$

### **Контактні методи вимірювання електричної провідності розплавів**

В основі лежить закон Ома: на фіксованій ділянці провідника з рідкого металу, що має довжину  $l$  і площу поперечного перерізу  $S$ , визначається електроопір  $R_x$ .

Зі співвідношення  $\rho = 1/\delta = SR_x/l$  встановлюють значення питомої електропровідності металу.

Для визначення електроопору провідника застосовують такі електричні вимірювальні схеми: схема вольтметра–амперметра, в якій за допомогою вольтметра вимірюють падіння напруги на кінцях провідника  $V_x$ , а амперметром – силу струму  $I$ . У цьому випадку значення  $R_x$  визначають за законом Ома:  $R_x = V_x/I$

Точність методу невисока ( $\leq 1\%$ ) і визначається класом точності приладів.

Компенсаційний метод: в ланцюг включають еталонний опір  $R_e$  і за допомогою потенціометра вимірюють падіння напруги на провіднику  $V_x$  й ідеалі  $V_e$ . Розрахунок за формулою:  $R_x = V_x R_e / V_e$  більш точний метод.

З використанням моста Уїтстона або подвійного моста Томсона. Точність 0,2–0,3%, але необхідно враховувати контактні опори і опір дротів.

Визначення електропровідності розплавів пов'язане з технічними труднощами: контакт розплаву з електродами, підбір матеріалів.

Конструкції вимірювальних вічок з різним розташуванням каналу, що калібрується, в якому провідник з рідкого металу, електроди струмові і потенційні.

Для розрахунку питомого електричного опору (або електричній провідності) з виміряному (методом моста або методом вольтметра–амперметра) значенню електричного опору розплаву необхідно знати константу вічка. Градування вічка зазвичай виробляють водним розчином (при кімнатній температурі) або розплавом NaCl або KCl (при 700–900°C).

Значення константи вічка визначають по формулі:

$$\rho = l/\delta = (R_x - r)/K$$

де  $r$  – опір провідних дротів і електродів при відповідних температурах дослідження;  $R_x$  – вимірюваний опір.

Одним із способів визначення  $r$  є попереднє визначення.

Частіше використовують інший метод, що полягає у вимірі електроопору при двох послідовних зануреннях електродів на різну глибину. Цей спосіб дозволяє виключити поправку на опір дротів ( $r$ ), оскільки розрахунок питомого електричного опору ведуть по різниці виміряних опорів:

$$\rho = (R_1 - R_2)/(K_1 - K_2)$$

де  $K_1$  і  $K_2$  – константи вічка при двох послідовних зануреннях електродів.

Регулювання глибини занурення електродів виробляється обертанням стержня (#), при цьому відбувається підйом або опускання тигля при нерухомих електродах.

Середнє значення константи вічка встановлюють градуванням по 0,1 н розчину KCl. Цей метод використовується для визначення електричної провідності подвійних шлакових систем. Схема моста дозволяє вимірювати опір розплавів з точністю до 0,01 Ом. Відносна помилка визначення питомої електричної провідності подвійних шлакових систем. Схема моста дозволяє

вимірювати опір розплавів з точністю до 0,01 Ом. Відносна помилка визначення питомої електричної провідності досягає 11,8%.

### Кондуктометричне титрування

Поза сумнівом, великими аналітичними можливостями володіє кондуктометричне титрування. Титрування дозволяє заповнити недолік селективності визначення вживанням селективного до аналізованого іона титранта. Відомі приклади кислотно-основного, осаджуючого, комплексометричного титрувань. Точність кондуктометричного титрування складає 1%, але якщо прийняти заходи по термостатуванню аналізованого розчину, то точність визначення можна у декілька разів збільшити.

Типовий вигляд кривої кондуктометричного титрування представлений на рисунку 3.1.

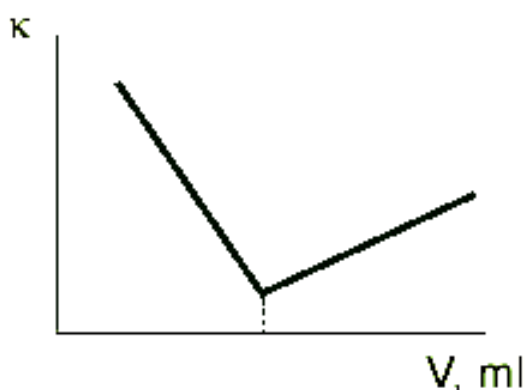


Рис. 3.1. Крива кондуктометричного титрування (Атрощенко В. І., Мельник О. М. Фізична хімія: навчальний посібник. Львів: Світ, 2008. 528 с.)

Крапка еквівалентності на графіці знаходиться пересіченням двох прямих. Одна пряма (до крапки еквівалентності) відображає зміну концентрації аналізованого іона і йонів титрата, а інша (після крапки еквівалентності) є наслідком збільшення концентрації іонів титрата.

Проте не завжди крива титрування має такий вигляд. На рис. 3.2 приведені як приклад криві титрування, отримані в результаті різних аналітичних визначень.

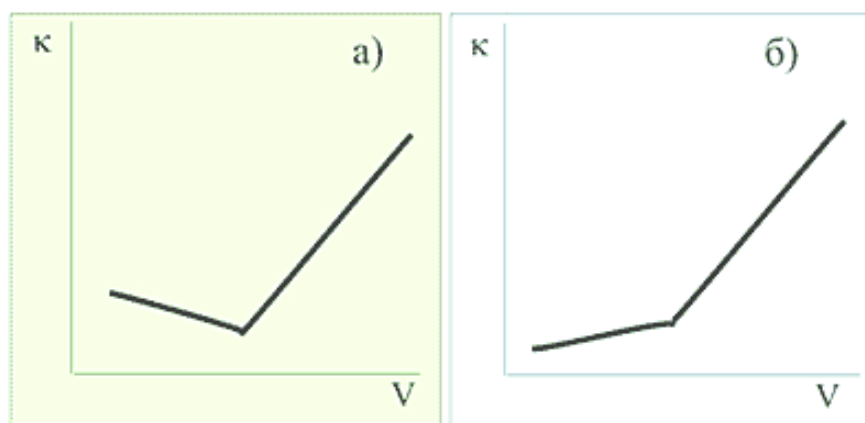
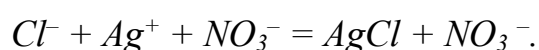


Рис. 3.2. Криві кондуктометричного титрування: а) визначення хлоридів за допомогою осадчущої реакції з нітратом срібла; б) титрування ацетату натрію соляною кислотою (Атрощенко В. І., Мельник О. М. Фізична хімія: навчальний посібник. Львів: Світ, 2008. 528 с.)

Вигляд кривих очевидно різний. У зв'язку з цим виникає закономірне питання про причини відмінностей і можливості прогнозування вигляду кривої на підставі даних про властивості аналізованого іона і речовини титрата. В більшості випадків прогноз можливий, оскільки вигляд кривої титрування визначається різницею еквівалентних електропровідностей аналізованого іона і йонів, складових речовин титрата.

Розглянемо нескладний розрахунок, що дозволяє прогнозувати вигляд кривої титрування. Перш за все, потрібно ясно уявити собі перелік йонів, що беруть участь в процесі титрування. Хай нам належить визначити хлорид за допомогою осаджущої реакції з нітратом срібла (рис. 3.2а):



Не викликає сумніву, що в процесі титрування до крапки еквівалентності відбувається зменшення іонів  $\text{Cl}^-$  і  $\text{NO}_3^-$ . Збільшення концентрації іонів  $\text{Ag}^+$  практично не відбувається, оскільки срібло осідає іоном  $\text{Cl}^-$ . У зв'язку з цим можна стверджувати, що динаміка електропровідності відбувається зі швидкістю, пропорційній сумі

$$l_0\text{Cl} + l_0\text{NO}_3 = -0,00655 + 0,00617 = -0,00038 \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^2 \text{ з-екв}^{-1}.$$

Знак "-" перед електропровідністю  $l_0Cl$  говорить про те, що концентрація Cl в результаті титрування зменшується. Знак "+" перед  $l_0NO_3$  свідчить про збільшення концентрації  $NO_3$ .

Отримане в результаті негативне число  $-0,00038 \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^2 \text{ г-екв}^{-1}$  вказує на те, що при титруванні до крапки еквівалентності електропровідність розчину зменшується.

Після крапки еквівалентності електропровідність підвищуватиметься, оскільки цю гілку титрування повністю визначає титрат, тобто іони Ag і  $NO_3$ :  $l_0Ag + l_0NO_3 = 0,005436 + 0,00617 = 0,011606 \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^2 \text{ г-екв}^{-1}$ .

Прошу звернути увагу на те, що отримане число позитивне, що говорить про збільшення електропровідності розчину з кожною порцією титрата.

Крива титрування (рис. 3.2б) може відповідати титруванню ацетату натрію соляною кислотою. Чому? Тому, що до крапки еквівалентності електропровідність розчину зростатиме, а не зменшуватись як у попередньому випадку:

$$l_{\text{ацетат}} + l_0Cl = -0,0034 + 0,00655 = 0,00315 \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^2 \text{ г-екв}^{-1}.$$

В ув'язненні хочу попередити про те, що будь-яке відхилення кривої титрування від описаних вище видів, повинно насторожувати, оскільки при цьому збільшується вірогідність появи великих систематичних помилок.

### Методи кондуктометрії

*Контактні методи.* Виміри проводять за допомогою контактних вічок (рис. 3.3а). При цьому використовують електроди з Pt, Ti, неіржавіючої сталі та ін. Для виміру розчинів з високою концентрацією електроліту ( $10^{-2}$ – $10^{-3}$  М) застосовують платиновані електроди з розвиненою поверхнею.

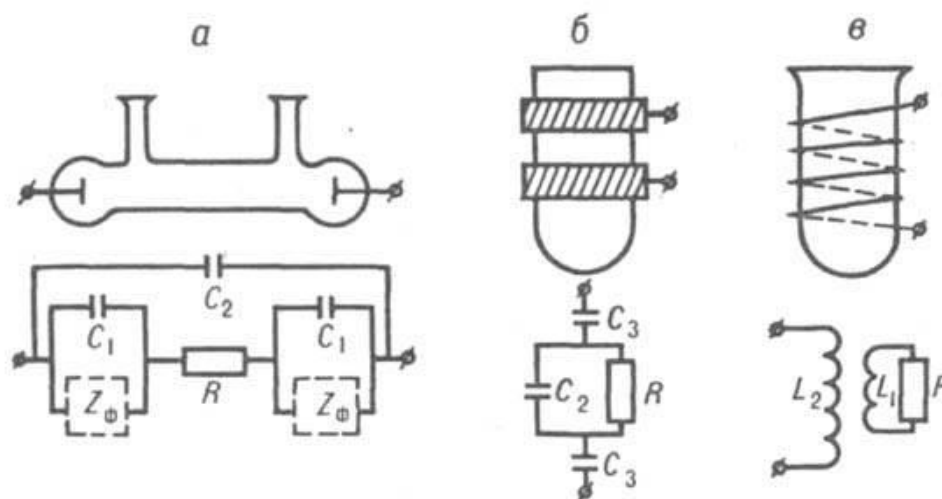


Рис. 3.3. Кондуктометричні вічка і їх еквівалентні електричні схеми, де *a* – контактне вічко; *б* – ємкісне вічко; *в* – індуктивне вічко; *R* – опір електроліту; *C*<sub>1</sub> – ємкість подвійного електричного шару на міжфазному кордоні електрод – електроліт; *C*<sub>2</sub> – ємкість розчину; *C*<sub>3</sub> – ємкість конденсатора, утвореного розчином, стінкою вічка і зовнішнім електродом; *Z*<sub>φ</sub> – фарадеевський імпеданс, пов'язаний з тією, що протікає на кордоні електрод–електроліт електрохімічною реакцією; *L*<sub>1</sub> і *L*<sub>2</sub> – індуктивності співвідн. електроліту і катушки (Атрощенко В. І., Мельник О. М. Фізична хімія: навчальний посібник. Львів: Світ, 2008. 528 с.)

У прямій кондуктометрії безпосередньо визначають концентрацію електроліту по  $\chi$  його розчину (якщо між цими величинами є лінійна залежність). Метод застосовується головним чином для аналізу розбавлених розчинів. В разі концентрованих розчинів необхідно будувати градувальні графіки. Визначення речовин у присутності інших електролітів можливо, якщо концентрації останніх постійні. На методі прямої кондуктометрії засновані конструкції солемірів і ін. кондуктометричних пристроїв, що дозволяють визначати олеум, а також різні солі в мінеральній, річковій і морській водах, фізіологічних рідинах і ін.

Пряму кондуктометрію застосовують при контролі регенерації іонітів, очищення води, промивання осадів, при оцінці якості вин, соків й інших напоїв, чистоти органічних розчинників, газів, твердих солей, текстильних

матеріалів, паперу, зерна, ґрунту і так далі. Часто аналізовані зразки заздалегідь спалюють, а гази, що виділяються, поглинають відповідними розчинами. По електропровідності поглиначів визначають кількості газів (зокрема,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ), отже – вміст відповідних елементів, наприклад С, N, S, в металах, сплавах і органічних сполуках.

У непрямій кондуктометрії, дозволяючій досліджувати суміші електролітів, поряд з електропровідністю розчинів вимірюють рефракцію, в'язкість, рН, щільність або ін. величини. Наприклад, при аналізі промислових нітруючих сумішей,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , що містять,  $\text{HNO}_3$  і  $\text{H}_2\text{O}$ , додатково вимірюють щільність. По сукупності всіх експериментальних даних визначають кількості, склад суміші.

*Безконтактні методи.* Застосовуються для відносних вимірів електропровідності, головним чином для високочастотного титрування. Виміри проводять із застосуванням ємкісних ( $\text{C}^-$ ) або індуктивних ( $\text{L}^-$ ) вічок, що є судинами з діелектрика, які відповідно мають з внутр. сторони не менше двох металевих електродів (рис. 3.3б) або поміщені в магнітному полі котушки індуктивності (рис. 3.3в). Електроди з-вічка або котушка індуктивності з'єднуються з високочастотним генератором.

Електропровідність електроліту при струмі високої частоти обумовлена не лише реальним переміщенням зарядів, але більшою мірою втратами електричної енергії в ємкісній і індуктивних вічках. Це відбивається на тій, що реактивній становить  $X$  повного опору (імпедансу) ланцюгу  $Z_2 = R_2 + X_2$ , де  $r$  – активний опір,  $X = x_l - X_c$ ,  $X_L$  і  $X_c$  – відповідний індуктивний і ємкісний опір ланцюгу. Індуктивні вічка використовують зазвичай для виміру порівняно високої електропровідності, а ємкісні – для виміру низької електропровідності. Чутливість виміру підвищується в з-вічках при використанні діелектриків з високою діелектричною проникністю, зменшенні товщини стінок судини і збільшенні площі електродів, а в l-вічках – із збільшенням об'єму проби.

Застосовуються також комбіновані  $lc$ -вічка,  $RC$ - і  $rl$ -вічка з підвищеною чутливістю, а також багатоланкові вічка з різним числом електродів, включених у фазодвигальні контури автоколивальних генераторів. При високочастотному титруванні необхідно заздалегідь вибирати умови з урахуванням характеристичного кривого вічка, тобто залежності  $1/x_l$  або  $1/X_c$  від  $x$  (рис. 3.4).

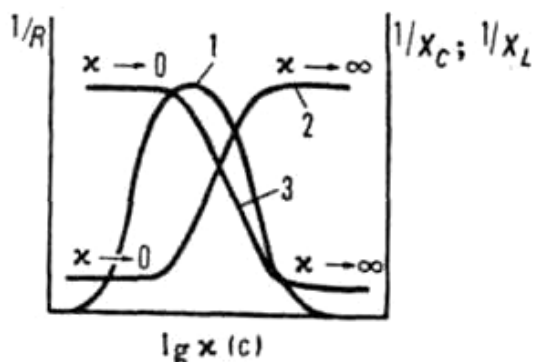


Рис. 3.4. Характеристичні криві безконтактних високочастотних вічок: 1,2,3 – залежності зворотних величин відпов. активною, ємкісною і індуктивною складових  $Z$  від  $lg$  (Атрощенко В. І., Мельник О. М. Фізична хімія: навчальний посібник. Львів: Світ, 2008. 528 с.)

Криві високочастотного титрування мають мінімум або максимум, а також можуть бути образними для  $M$  – коду кривими. Безконтактні методи поступаються контактним по точності, але перевершують їх по чутливості. Крім того, через відсутність взаємодії матеріалу електроду з досліджуванним середовищем ці методи дозволяють проводити виміри при високих і низьких температурах, в агресивних середовищах, в замкнених об'ємах.

Вони застосовуються для кислотно-основних титрувань на тлі диференціюючих розчинників ( $CH_3COOH$ , ацетон, діоксан та ін.), детектування речовин в хроматографії, експреса-аналізу органічних сполук, повітря і промислових газів, аналізу хім. реактивів, контролю якості лікарських засобів в запаяних ампулах, для вивчення комплексосприйняття, гідролізу, сольватації, фазових переходів.

## РОЗДІЛ IV. ПОТЕНЦІОМЕТРІЯ

*Метод потенціометричного аналізу заснований на використанні залежності електричного сигналу (потенціалу) спеціального датчика, званого вимірювальним електродом, від складу аналізованого розчину. У ідеальному випадку вимірювальний електрод вибірково (селективно) реагує на певний іон (або групу іонів), а його потенціал залежить від вмісту цих іонів в розчині і підкоряється рівнянню Нернсту.*

$$E = E^0 + S \lg a$$

*де:  $a$  – активність аналізованих іонів в розчині*

*$S$  – крутість електродної функції ( $2.3 R t / n f$ )*

На практиці ж спостерігається деяке недотримання цих положень, що виражається у впливі деяких іонів (для кожного типу електроду своїх), що заважає, а також у відхиленні реальної крутості електродної функції ( $S$ ) від теоретичного значення.

Вимірювальні електроди зазвичай підрозділяють на дві групи: рН-електроди, тобто електроди селективні до іона водню, і електроди селективні до інших іонів, які називають іоноселективними електродами. Абсолютну величину потенціалу в даний час виміряти неможливо, проте можна виміряти потенціал відносно іншого електроду, потенціал якого не залежить від складу розчину і умовно приймається рівним нулю. Такий електрод називається електродом порівняння. Таким чином, виміри завжди проводяться за допомогою двох електродів: вимірника і електроду порівняння (електродна пара). Датчик, об'єднуючий в одному корпусі вимірювальний електрод і електрод порівняння, називається комбінованим електродом.

### **Проблеми вибору електродів. Загальні зауваження**

1. Оптимальний підбір електродів для виконання конкретного завдання досить складна проблема. Необхідно врахувати безліч чинників, таких як:
  - a. Параметри аналізованого середовища
  - b. Діапазон концентрацій аналізованого іона

- c. Температура і діапазон її зміни, якщо вона змінна
  - d. Наявність іонів, що заважають
2. Наявність речовин, агресивних до матеріалу електроду
  3. Обмеження на об'єм проби
  4. Фізичний стан аналізованого матеріалу
  5. Методика аналізу
  6. Метод – пряма потенціометрія, титрування потенціометра або методи добавок
  7. Режим вимірів – безперервний або періодичний
  8. Точність вимірів
  9. Вимоги і обмеження з боку вживаних вимірювальних приладів й іншого устаткування
    - a. Габаритні розміри електродів
    - b. Конфігурація електродів і форма чутливої мембрани
    - c. Довжина сполучного кабелю і тип роз'єму

Таким чином, завдання вибору електродів зводиться до пошуку електродів, параметри яких задовольняють перерахованим вимогам і умовам. Завдання ускладнене тим, що деякі з них взаємозв'язані. В тому випадку, якщо таких електродів немає, доведеться шукати компромісний варіант або інший метод виміру.

Основною характеристикою вимірювального електроду є діапазон визначення. За діапазон визначення приймають таку область електродної функції, в якій відхилення від лінійності не перевищують деяку задану величину, наприклад  $pX = 0,2$ . Причини виникнення відхилень від лінійності в області високих і низьких концентрацій визначуваних іонів для різних електродів можуть бути різними.

У ідеальному випадку діапазон виміру електроду повинен охоплювати діапазон можливих концентрацій аналізованих розчинів. Якщо ж потрібний аналіз розчинів більш концентрований, ніж це дозволяє електрод, то пробу можна розбавити. Проте це легко реалізується лише при періодичних

вимірах. Складніше виконати аналіз розчинів, що містять досліджувану речовину на рівні нижче за межу визначення електроду, але і ця проблема в деяких випадках може бути вирішена. Варіанти рішення будуть викладені нижче.

Наступним по важливості параметром йде температурний діапазон роботи електроду. По цьому параметр існує широкий вибір лише для рН-електродів, для них доступна область вимірів в межах від 0 до 150°C. Для іоноселективних електродів модифікацій з різними температурними діапазонами практично не буває. В тому випадку, якщо не вдається підібрати електроди з потрібним температурним діапазоном, то проблема може бути вирішена нагрівом або охолодженням аналізованого розчину. Це досить просто реалізується, у тому числі і для безперервних вимірів.

Слід пам'ятати, що електродна функція залежить від температури (рис. 4.1).

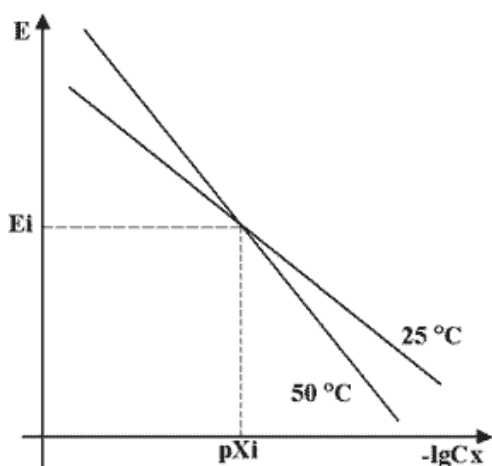


Рис. 4.1. Залежність електродної функції від температури:

$C_x$  – концентрація іонів  $X$ ;  $pX_i = -\lg(C_x)$  – в ізопотенціальній крапці;  $E_i$  – потенціал електроду в ізопотенціальній крапці (Атрощенко В. І., Мельник О. М. Фізична хімія: навчальний посібник. Львів: Світ, 2008. 528 с.)

Зі збільшенням температури збільшується нахил (крутість  $S_i$ ) електродної характеристики. Концентрація аналізованих іонів, при якій потенціал електроду не залежить від температури, називається ізопотенціальною крапкою. Значення концентрації розчину і потенціалу

електроду в цій крапці називають координатами ізопотенціальної крапки ( $pX_i$  і  $E_i$ ).

Для скляних електродів ( $pH$  і  $pN_a$ ) координати ізопотенціальної крапки нормуються (вказується виготівником), а для інших вимірників електродів зазвичай немає. Сучасні вимірювальні прилади дозволяють автоматично враховувати температурні зміни електродної характеристики (термокомпенсація), для цього в прилад мають бути введені координати ізопотенціальної крапки і поточна температура. Остання може вводитися або вручну, або за допомогою термодатчика, підключеного до приладу. Якщо є варіанти, то рекомендується вибирати електрод, що має ізопотенціальну крапку, лежачу поблизу середньої концентрації аналізованих розчинів. Це дозволить понизити погрішність вимірів, пов'язану із зміною температури розчину.

Дуже уважно слід віднестися до питання присутності йонів, що заважають, і речовин, агресивних до матеріалів електроду в аналізуючому розчині. Якщо вони є, то їх видалення зажадає спеціальної методики, а проведення безперервних вимірів буде, швидше за все, неможливим.

Аналіз потенціометра поширюється лише на речовини, що знаходяться в йонному стані, тобто основний об'єкт досліджень це розчини (зазвичай водні), проте при цьому розчини можуть містити суспензії твердих часток, емульсії, бути гелевидними і так далі. Тверді матеріали також можуть бути досліджені цим методом за наявності спеціальної методики (розчинення, екстрагування і т. д.). Для дослідження деяких матеріалів може вимагати електрод з певною формою чутливої мембрани, наприклад конічної для аналізу гелів або в'язких речовин. Метод потенціометричного аналізу існує в декількох варіантах:

### **Пряма потенціометрія**

Метод заснований на встановленні залежності потенціалу вимірювального електроду від концентрації розчину (побудова

калібрувального графіка або налаштування вимірювального приладу) і у подальшому її використанні для аналізу розчинів невідомої концентрації. Метод досить простий і експресивний. Найширше застосовується для виміру рН. Точність методу залежить, в першу чергу, від типу вимірювального електроду. Так для рН-електродів досяжна точність 0,01 рН і вище, а для іоноселективних електродів прийнято оцінювати погрішність величиною 4% для однозарядних іонів і 8% для двохзарядних. Точність вимірів так само помітно залежить від міри відхилення крутості електродної функції від теоретичного значення. Тому крутість електродної функції є показником якості електроду. Реальна крутість електродної функції зазвичай рівна або декілька нижче за теоретичне значення, перевищення її над теоретичною величиною найчастіше говорить про помилку експерименту.

Слід пам'ятати, що з часом, в міру вироблення ресурсу електроду, крутість знижується, і погрішності вимірів зростають. Гідністю і недоліком методу одночасно є те, що вимірюваний потенціал залежить від активності. Це єдиний метод прямого визначення активності йонів в розчинах. Але з іншого боку аналітиків частіше цікавить концентрація, а перерахунок активності йонів в концентрацію із застосуванням емпіричних коефіцієнтів активності викликає деяку додаткову погрішність. Існує варіант методу, в якому в калібрувальні і аналізовані розчини вводиться індиферентний електроліт. Це дозволяє проводити калібрування і подальший аналіз в одиницях концентрації.

### **Потенціометричне титрування**

Метод існує в безлічі варіантів. Він заснований на проведенні специфічної хімічної реакції під контролем іоноселективного або редокс-електроду. Можуть застосовуватися наступні реакції: нейтралізації, осадження, комплексоутворення або окислення-відновлення. Калібрування електроду зазвичай не потрібне, він служить лише для встановлення крапки еквівалентності. Розрахунок концентрації аналізованої речовини

виробляється на підставі об'ємів і концентрацій, що беруть участь в реакції розчинів.

Метод складніший і трудомісткий в порівнянні з попереднім, але має ряд переваг.

Результати, отримані цим методом, зазвичай точніші і відтворювані (< 1%). Титрування дозволяє визначати речовини, на які не існує іоноселективних електродів (непряме визначення). Від вживаного електроду не вимагається високої лінійності і стабільності характеристики. Правильний підбір реактивів дозволяє проводити аналіз у присутності іонів, що заважають.

До недоліків методу слід віднести неможливість його вживання для безперервного контролю, а так саме те, що у ряді випадків їм не можна визначати малі концентрації.

### **Методи добавок**

Близький до титрування метод. Існує в безлічі варіантів, деякі з яких володіють перевагами, що істотно розширюють сферу застосування потенціометрії. Це, наприклад, можливість аналізу малих концентрацій, лежачих на межі лінійності електродної характеристики, а інколи і нижче («метод добавок з подальшим розбавленням»). У присутності надлишку комплексоутворюваних агентів метод стандартних добавок є єдиним методом, придатним для визначення загальної концентрації іонів, що входять до складу комплексів.

### **Іонометрія. Особливості вибору і експлуатації електродів**

Іонометрія має досить обмежену сферу застосування і в основному в лабораторній практиці. Пояснюється це в першу чергу тим, що більшість іоноселективних електродів не володіють високою вибірковістю (селективністю). З іншого боку найпривабливіший метод – пряма потенціометрія не дозволяє проводити аналіз з високою точністю, інші ж методи потенціометрів складніші і трудомісткі, а головне вони не отримали широкої популярності серед аналітиків. І третя особливість, що обмежує

вживання методу це досить вузький діапазон визначення, для більшості іоноселективних електродів що становить 4–6 порядків концентрації.

Основна доля досліджень в області іоноселективних електродів була проведена в 40–х...60–х роках 20–го століття. З тих пір були відібрані найкращі електрохімічні системи, на базі яких будують електроди.

Все це пояснює те, що переважна більшість іоноселективних електродів випускаються в єдиній модифікації. Тому проблем з вибором електродів зазвичай не виникає.

Проблеми зазвичай виникають у новачків із–за недостатнього розуміння специфіки методу потенціометра аналізу. В першу чергу, перш ніж підбирати електроди, слід переконатися в застосовності цього методу до конкретних умов. В разі скрути рекомендується звернутися за консультацією до фахівців–аналітиків і розробників методик. У завершальній главі цих рекомендацій приведений список літератури, яка може допомогти розібратися в питаннях потенціометрії.

Сучасні іоноселективні електроди можна розділити на декілька класів відповідно до матеріалу чутливої мембрани: скляні, з кристалічною і ПВХ–мембранами.

**Скляні іоноселективні електроди** володіють найкращими експлуатаційними характеристиками. Вживання скляних електродів неможливе в розчинах, що містять плавикову кислоту або її солі.

Найбільш часто вживаними електродами з цієї групи є Na – селективні. Модифікації ЕЛІС–112NA і ЕЛІС–142NA мають однакові основні характеристиками, а відрізняються пристроєм. Електрод ЕЛІС–142NA має твердий внутрішній контакт. Електроди з твердим внутрішнім контактом забезпечують найбільш стабільні параметри, особливо при експлуатації їх в тяжких умовах. Проте вони володіють вищими потенціалами в порівнянні з традиційними електродами. Тому для роботи з цими електродами потрібні вимірювальні прилади за шкалою до 3000 мВ і більш. ЕЛІС–112NA і ЕЛІС–142NA призначені для лабораторного аналізу розчинів, що містять досить

високі концентрації іонів  $\text{Na}^+$ . Основним іоном, що заважає, є іон водню ( $\text{H}^+$ ), тому при вимірі повинно дотримуватися співвідношення  $\text{pH}-\text{pNa} > 3,5$ .

Електрод ЕЛІС-212NA призначений для визначення малих концентрацій іонів Na в розчинах. Виміри зазвичай проводяться у спеціальних проточних вічках, з дотриманням обережностей від випадкового забруднення проби. Для аналізованого розчину також повинно дотримуватися співвідношення величин  $\text{pH}-\text{pNa} > 3,5$ .

Скляний Li-селективний електрод має обмежену сферу застосування, оскільки він володіє рівною чутливістю до іонів Na.

**Електроди з кристалічною мембраною.** Електроди виготовляються в пластикових корпусах. Не допускається експлуатація цих електродів в розчинах, що містять сильні окислювачі й органічні розчинники, руйнівні або розчинювальні матеріали корпусів (ПВХ). При втраті чутливості електроди цього типу (все окрім фторидного) можуть бути відновлені зачисткою робочої поверхні на дрібній шкурі.

**F-селективний електрод** є одним з самих високоселективних електродів – єдиним іоном, що заважає, є іон  $\text{OH}^-$ , тому виміри рекомендується проводити при  $\text{pH} 5,5\text{...}6,5$ . Матеріал чутливої мембрани – монокристал  $\text{LaF}_3$  володіє високою хімічною стійкістю і довговічністю, що забезпечує значний ресурс роботи електроду. Зачистка робочої поверхні електроду абразивними матеріалами не допускається.

**Cl-, Br-, I-селективні електроди** виконані за стандартною технологією. Матеріалом мембрани є пресований порошок  $\text{Ag}_2\text{S}$  з додаванням відповідного галогеніду срібла. Нижня межа діапазону виміру визначається розчинністю матеріалу мембрани. Наприклад, добуток розчинності  $\text{AgCl}$  дорівнює  $1,8 \times 10^{-10}$ , отже, в приелектродному шарі концентрація іонів  $\text{Cl}^-$  складає величину  $\text{PP} = 1,3 \times 10^{-5}$  моль/л, це і є природна межа виявлення.

Декілька розширити діапазон визначення можна прийомами, що знижують розчинність мембрани: охолодження розчину, введення органічних розчинників (не розчинних ПВХ) або вживання методу добавок.

Дією, що заважає, володіють всі йони, які можуть взаємодіяти з матеріалом мембрани з утворенням менш розчинних солей, зокрема це іони  $\text{Hg}^{2+}$  і  $\text{S}^{2-}$ . Селективність електродів зростає у ряді  $\text{Cl}^- - \text{Br}^- - \text{I}^-$ . Так для селективного хлориду електроду  $\text{Br}^- - \text{I}^-$  є іонами, що заважають, а для визначення йоду за допомогою відповідного електроду іони  $\text{Cl}^-$  і  $\text{Br}^-$  не заважають. Джерелом погрешностей і помилок при аналізі низьких концентрацій галогенідів може бути електроліт, що витікає з електроду порівняння, звичайно це насичений розчин  $\text{KCl}$ . В першу чергу цей ефект спостерігається при аналізі хлоридів, проте він може виявлятися і при аналізі  $\text{Br}^-$  і  $\text{I}^-$ , оскільки сіль  $\text{KCl}$ , з якої готується електроліт для заправки електроду порівняння може містити помітні кількості інших галогенідів. Тому при визначенні хлоридів обов'язково, а бромідів і йодидів бажано застосовувати двохключовий електрод порівняння, заправлений розчином  $\text{KNO}_3$ , наприклад ЕСр-10101.

Електроди володіють деякою фоточутливістю, тому не рекомендується їх експлуатація і зберігання під впливом прямого сонячного світла. Так само небажана присутність в аналізованих розчинах сильних окислювачів або відновників.

**Cd-, Pb-, Cu-** селективні електроди також виконані за загальноприйнятою технологією. Матеріал мембрани – пресований порошок  $\text{Ag}_2\text{S}$  з додаванням сульфідів відповідного металу. Межа виявлення визначається розчинністю сульфідів металу. Рекомендації по розширенню діапазону виміру ті ж, що і при визначенні галогенідів.

Дією, що заважає, володіють всі йони, які можуть взаємодіяти з матеріалом мембрани з утворенням менш розчинних солей. При визначенні свинцю слід застосовувати двохключовий електрод порівняння, заправлений

розчином  $\text{KNO}_3$  замість  $\text{KCl}$ , для запобігання засміченню електролітичного ключа малорозчинною сіллю  $\text{PbCl}_2$ .

Для **Ag-селективного електроду** матеріалом мембрани служить пресований порошок  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Іон  $\text{Hg}^{2+}$ , що заважає. При визначенні срібла слід застосовувати двохключовий електрод порівняння, заправлений розчином  $\text{KNO}_3$  замість  $\text{KCl}$ , оскільки малорозчинна сіль  $\text{AgCl}$  може забивати електролітичний ключ.

**Електроди з ПВХ-мембраною.** Матеріал мембрани ПВХ з додаванням спеціальних розчинів– переносників. Мембрана вимагає дбайливого звернення, її не можна терти або механічно чистити. Матеріал корпусу теж ПВХ. При роботі з цими електродами не допускається присутність речовин розчинювальних або руйнівних ПВХ.

**K-селективний електрод.** При визначенні  $\text{K}^+$  повинен застосовуватися двохключовий електрод порівняння, заправлений розчином або  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  чи  $\text{NH}_4\text{Cl}$  замість  $\text{KCl}$ .

**$\text{NO}_3$ -селективний електрод.** Вимір нітратів достатньо широкий застосовується в аналітичній практиці для аналізу сільськогосподарської продукції, природних вод і ґрунтів при екологічному моніторингу. Слід мати на увазі те, що для кожного об'єкту досліджень потрібна своя методика аналізу. Методика аналізу твердих матеріалів, наприклад, овочевої продукції, зазвичай включає: подрібнення, екстракцію розчином квасців і дослідження потенціометра отриманого розчину. При остаточному розрахунку вмісту нітратів застосовуються спеціальні коефіцієнти, що враховують масу проби, об'єм екстрагуючого розчину, розбавлення, повноту витягання і так далі. Ці коефіцієнти встановлюються на етапі розробки методики.

**Ca-,  $\text{NH}_4$ -селективні електроди** не мають яких-небудь особливостей при експлуатації.

Для комфортної роботи з іоноселективними електродами, особливо при прямій потенціометрії, як вимірювальний прилад потрібний іономер. Звичайно, може застосовуватися і рН-метр зі шкалою мілівольта. В цьому

випадку калібрувальний графік будується на папері й завдяки йому визначається концентрація аналізованих іонів в розчині. Проте в даний час це практикується рідко. Крім того, з розвитком мікропроцесорної техніки з'явилися вимірювальні прилади, що реалізують різні методики виміру. Наприклад, існують прилади в програми, яких закладені методи добавок або титрування по методу Грана. І хоча вітчизняне приладобудування значно відстає від західного, у нас легко знайти виробника, який за дуже помірну плату розробить і закладе в свій прилад потрібну споживачеві методику вимірів.

### **pH–метрія. Особливості вибору електродів**

Визначення потенціометра кислотності розчинів – pH–метрія, один з самих поширених видів аналізу. Випускається величезна кількість модифікацій pH–електродів. За матеріалом робочої мембрани серійні pH–електроди підрозділяються на скляні, металлоксидні і плівкові з ПВХ–мембраною (водневий і хингідронний електроди розглядатися тут не будуть). Металлоксидні і плівкові електроди мають обмежену сферу застосування, оскільки програють скляним по всіх основних параметрах. Металлоксидні електроди, наприклад сурм'яні, допускають механічне очищення робочої поверхні, тому основна сфера їх застосування – сильно забруднені розчини і пульпи. Плівкові електроди застосовуються для аналізу фтортримаючих розчинів. Найбільшого поширення набули скляні pH–електроди. Слід підкреслити, що назва «Скляний електрод» вказує лише на матеріал робочої мембрани, корпус же електроду може бути пластмасовий.

Всі pH–електроди можна розділити на два класи: електроди загального призначення (загальнолабораторного і загальнопромислового) і спеціальні. Електроди загального призначення дозволяють вирішити більшість широко поширених аналітичних завдань. До спеціальних електродів можна віднести електроди, що стерилізуються, високотемпературні, мікроелектроди і так далі.

Одним з основних параметрів рН-електроду є крутість його характеристики, точніше її відхилення від теоретичного значення. Цей параметр є показником якості електроду при випуску його з виробництва і мірою вироблення його ресурсу в процесі експлуатації. Складні електроди загального призначення зазвичай мають крутість дуже близьку до теоретичної. Свіжовиготовлений електрод має крутість відповідну 99–100% від теоретичної, а експлуатацію електроду припиняють зазвичай при зниженні її до 96–97%.

Для спеціальних електродів ці вимоги можуть бути менш жорсткими. При виробленні ресурсу окрім крутості електродної характеристики змінюються й інші параметри електроду, такі як час відгуку, координати ізопотенціальної крапки і так далі. Ресурс роботи електроду сильно залежить від умов експлуатації. Дія високої температури, вагання її в широких межах, наявність вібрації і так далі значно скорочують термін служби електроду. Найбільш стабільними характеристиками при експлуатації в тяжких умовах володіють твердоконтактні електроди типу ЕСТ. Проте слід зазначити, що ці електроди володіють вищими потенціалами, і тому не всі вимірювальні прилади можуть працювати з ними.

Розділення електродів на промислові і лабораторні досить умовне. Відмінності для електродів нашого виробництва полягають лише у виконанні. Промислові електроди розраховані на установку в спеціальну арматуру – ДПг–4М або ДМ–5М. Це означає, що вони мають відповідні габаритні розміри, оснащені кабелем потрібної довжини (є можливість вибору в межах від 80 до 260 см) з роз'ємами (наконечники), що забезпечують можливість їх підключення до вимірювального перетворювача. Кабель, що встановлюється на промислові електроди може бути як екранований (код До ХХХ.1), так і неекранований (код До ХХХ.2). У комплект постачання всіх промислових електродів входить кільце ущільнювача для установки електроду в арматуру (ДПг–4М або ДМ–5М).

Для лабораторних електродів застосовується лише екранований кабель з роз'ємом для підключення до вимірювального приладу.

Виняток становлять електроди ЕС–10307 і ЕС–10607, які мають роз'єм на корпусі для підключення до приладу рН–150. Для забезпечення можливості підключення до різних приладів споживачеві надається можливість вибору роз'ємів. Слід враховувати, що лабораторні електроди можуть вимагати досить частого обслуговування, наприклад заправки електролітом.

Такі характеристики як діапазон виміру, температурний діапазон і електричний опір для скляних рН–електродів тісно зв'язані між собою і визначаються мазкою електродного скла. Електричний опір рН–електродів при 20°C зазвичай лежить в області від 5 до 1000 МОм. По цьому параметру електроди можна підрозділити на низькоомні (5 ... 150 МОм) і високоомні (> 300 МОм).

Низькоомні електроди забезпечують високу швидкість відгуку і малочутливі до електростатичних наведень, проте найчастіше мають вузький діапазон виміру (0...12рН). Прикладом низькоомних електродів є електроди «600»–ої серії (ЕС–106XX, ЕСЬК–106XX), а високоомних – електроди «300»–ої серії (ЕС–103XX, ЕСЬК–103XX).

При підборі електродів під певний вимірювальний прилад слід звертати увагу на їх електричний опір. Не всі прилади можуть працювати з електродами, що мають опір більше 100 МОм.

Температурний діапазон експлуатації електроду тісно пов'язаний з його електричним опором. Опір скляного електроду зростає зі зменшенням температури. Нижня температурна межа вибирається з умови, що опір електроду не повинен перевищити величину 1 ГОм, максимально допустиму для сучасних приладів. Верхня температурна межа визначається різними міркуваннями, у тому числі і термостійкістю конструктивних матеріалів.

Діапазон виміру для скляних рН–електродів поняття вельми умовне. Відхилення від лінійності в «кислої» області для сучасних електродів

зазвичай виникають при таких величинах рН, коли високоточні виміри вже неможливі, тобто при  $pH < 1$ . У цій області, спостережувана нелінійність характеристики найчастіше пов'язана з дифузійним потенціалом, що виникає на електроді порівняння. Відхилення від лінійності при високих значеннях рН виникають через вплив іонів лужних металів, що заважає, в першу чергу натрію. Тому ця помилка зазвичай називається «натрієвою» (інша назва «Лужна помилка»). Слід зазначити, що скляні рН-електроди є найвисокоселективнішими (виборчими), оскільки вплив іонів, що заважають, виникає при перевищенні їх концентрації над визначуваними ( $H^+$ ) на 11–15 порядків (тобто в  $10^{11} \dots 10^{15}$  раз). Високоомні електроди, як правило, мають вищий коефіцієнт селективності по відношенню до іонів лужних металів і, отже, ширший діапазон виміру. Впливом, що заважає, володіють іони лужних металів, а також іон амонія. У відсутності цих іонів більшість скляних рН-електродів матимуть лінійну функцію аж до  $pH=14$ , зі збільшенням же їх концентрації спостерігатимуться відхилення електродної функції від лінійності при усе більш низьких значеннях рН.

На підставі вищесказаного можна зробити наступні висновки:

– Якщо є можливість вибору – перевагу слід віддавати електродам з найменшим електричним опором, оскільки це дозволить понизити електростатичні наведення і зробити виміри точнішими, швидшими і комфортнішими.

– При аналізі лужних розчинів з високим вмістом іонів натрію слід застосовувати високоомні електроди.

– Для аналізу розчинів що мають підвищену температуру ( $>50^\circ C$ ) переважні високоомні електроди, оскільки в цих умовах їх опір значно знижується, і вони набувають всіх позитивних властивостей низькоомних електродів, але при цьому мають ширший діапазон вимірів і більший ресурс роботи.

Координати ізопотенціальної крапки для скляних рН-електродів нормуються. На зорі розвитку рН-метрії багато виготівників електродів

експериментували з положенням ізопотенціальної крапки, але з накопиченням досвіду більшість з них прийшла до висновку, що найбільш універсальним є електрод з  $pH_i=7$ . Тому в даний час основні західні фірми–виробники устаткування потенціометра випускають рН–електроди лише з  $pH_i=7$ . Це стало настільки звичним, що даний параметр навіть не вказується в документації. У нашій країні склалася інша традиція – випускалися і випускаються електроди з різними ізопотенціальними крапками, оскільки вважається, що вживання електроду з ізопотенціальною крапкою, лежачою усередині діапазону рН аналізованих розчинів, дозволяє підвищити точність вимірів. Це дійсно так, але істотний ефект виявляється лише в обмеженому числі випадків, наприклад при вимірі у вузькому діапазоні рН і значній різниці в температурах аналізованих розчинів (більш  $30^{\circ}C$ ). Іншою причиною випуску електродів з різними ізопотенціальними крапками можна назвати спробу понизити погрішності вимірів, викликані недоліками вітчизняних промислових рН–метрів, в яких застосовувалася лише «ручна» термокомпенсація. Для установки датчика температури в стандартній промисловій арматурі (ДПг–4М і ДМ–5М) не передбачено місце.

Наступні існуючі традиції, наше підприємство випускає рН–електроди з різними ізопотенціальними крапками ( $pH_i = 4,25; 7,00; 10,00$ ). Для твердоконтактних електродів випуск модифікацій з різними ізопотенціальними крапками не можливий. У всіх вона знаходиться в області  $pH_i=1,3...2,5$ .

Підвищена увага до ізопотенціальної крапки в нашій країні породила ряд міфів і помилкових вистав. Тому пропонуємо Вашій увазі декілька зауважень на цю тему:

– Координати ізопотенціальної крапки вводяться у вимірювальний прилад для забезпечення можливості термокомпенсації результатів виміру величини рН. Головною координатою є  $pH_i$ , саме вона використовується для термокомпенсації. Координата  $E_i$  – є довідковою і використовується деякими приладами на етапі калібрування електродів для автоматичного

розпізнавання вживаних буферних розчинів. Реальне значення  $E_i$  розраховується приладом за результатами калібрування.

– Ізопотенціальна крапка це не характеристика рН–електроду, а характеристика електродної пари. Заміна одного типу електроду порівняння на іншій (наприклад, хлорсрібного на каломельний) або зміна умов проведення вимірів приведе до зміни координат ізопотенціальної крапки.

– Насправді ізопотенціальної крапки не існує, а є деяка область, в якій вимірювана ЕРС електродної пари слабо залежить від температури. Якщо зняти електродні функції при трьох різних температурах, то вони не перетнуться в одній крапці. Тому  $pH_i$  залежить від вибраних для її визначення температур.

– Термокомпенсація застосовується лише при прямій потенціометрії, при використанні інших методів потенціометрів температура розчинів має бути постійною. Вживання термокомпенсації завжди вносить деяку додаткову погрішність до результатів виміру. Точність вимірів при прямій потенціометрії помітно залежить від умов проведення вимірів і складу аналізованого середовища. Можна виділити наступні випадки:

– Найбільш точні виміри можливі в розчинах не створюючих осадження, рН, що мають, від 2 до 12 і температуру від 10 до 40°C при використанні термостатування пробки з точністю  $\pm 0,3^\circ\text{C}$  і краще. В цьому випадку може бути досягнута точність вимірів 0,005...0,01 рН.

– При нижчих ( $pH < 2$ ) і вищих ( $pH > 12$ ) значеннях рН точність вимірів знижується через збільшення дифузійного потенціалу на електроді порівняння. Для збільшення точності слід вибирати електрод порівняння з великим виділенням. Крім того, слід враховувати, що рН лужних розчинів може змінюватися в результаті поглинання  $\text{CO}_2$  з повітря. Точність вимірів для цих умов можна оцінити величиною рН 0,01...0,05.

– Виміри при низькій температурі можуть бути зв'язані з такими проблемами як засмічення електролітичного ключа електроду порівняння випадними через зниження розчинності кристалами солі. Для запобігання

цього ефекту слід застосовувати електроди порівняння з більш розбавленими електролітами, наприклад ЕС<sub>p</sub>-10101/3 (заповнений 3 М КСІ).

З іншого боку, на точності вимірів впливає підвищення опору вимірювального електроду, який приводить до збільшення часу відгуку і посилення чутливості до електростатичних наведень. Досяжна точність вимірів рН – 0,01...0,05.

– При високій температурі (>40°C) проблеми лабораторного аналізу в першу чергу можуть бути пов'язані з випаром проби і, отже, зміною її складу. Іншою причиною зміни складу проби може стати збільшення швидкості виділення електроліту з електроду порівняння через зниження його в'язкості. Досяжна точність вимірів рН – 0,01 ...0,05.

– Вживання термокомпенсації трохи збільшує погрішність вимірів, якщо діапазон зміни температури не перевищує ±10°C. Досяжна точність вимірів рН – 0,05...0,1.

– При коливаннях температури більш ±10°C сумнівне здобуття результатів вимірів рН з точністю краще ±0,1. Декілька підвищити точність вимірів дозволяє визначення ізопотенціальної крапки для конкретного діапазону температур.

Різноманіття випадків вживання рН-електродів для титрування і інших методів потенціометрів не дозволяє узагальнено говорити про точність цих методів.

### **Вимірювання рН**

Електродна пара або комбінований електрод (ЕС-1 + ЕС<sub>p</sub>-1 або ЕСЬК-1). Для більшості випадків лабораторного аналізу найбільш зручним є комбінований електрод. Він компактніший, простіше у обслуговуванні в порівнянні з електродною парою. Вживання одного датчика замість двох знижує вірогідність внесення забруднень в пробу.

Зручність комбінованих електродів, в першу чергу для лабораторного аналізу, давно оцінили у всьому світі. Зараз західні фірми виробники устаткування потенціометра випускають десятки найменувань комбінованих

електродів, і лише одиничні модифікації роздільних електродів (half-cell). Це пояснюється тим, що лише в дуже окремих випадках електродну пару не можна замінити комбінованим електродом.

Зараз ми можемо запропонувати велику кількість різних модифікацій електродів типу ЕСК-1, серед яких є лабораторні і промислові, загального призначення і спеціального, у тому числі для вимірів в пробах малого об'єму, аналізу вмісту пробірок і пляшок, визначення рН кисломолочних продуктів, м'яса і так далі

### **Електроди порівняння**

Основне завдання електроду порівняння – створення стабільного опорного потенціалу. Конструктивно електродом порівняння є іоноселективний електрод (наприклад, на іони  $\text{Cl}^-$ ) занурений в електроліт постійного складу, контакт з аналізованим розчином здійснюється через спеціальний бар'єр (волокно, пориста кераміка, шліф і так далі), що перешкоджає змішуванню цих двох рідин. Для заповнення електродів порівняння повинні застосовуватися строго певні електроліти. Наприклад, для описаної вище конструкції одинключового електроду порівняння електроліт повинен містити, по-перше, іони необхідні для роботи потенціалвміщуваного напівелементу (для хлорсрібних електродів це іони  $\text{Cl}^-$ ), а по-друге, він має бути «рівнопереносним». Це означає, що іони, що входять до складу електроліту, повинні мати рівні (близькі) рухливості. Якщо ця вимога не виконується, то в місці контакту двох рідин різного складу виникає стрибок потенціалу, званий дифузійним потенціалом, який приводить до помилки вимірів. Строго кажучи, дифузійний потенціал виникає завжди, але при використанні рівнопереносних електролітів він незначний і практично постійний.

Зниженню величини дифузійного потенціалу також сприяє повільне (0,05...5 мл/доб) виділення електроліту з електроду порівняння. До рівнопереносних електролітів відносяться наступні: розчини  $\text{KCl}$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  і деякі інші. Найчастіше для заповнення електродів

порівняння використовують розчини КСl різної концентрації. Проте в деяких випадках попадання КСl в аналізований розчин заважає проведенню вимірів, наприклад, при аналізі іонів  $K^+$  або  $Cl^-$ . В цьому випадку повинні застосовуватися двохключові електроди порівняння, наприклад ЕС<sub>p</sub>-10101. У цих електродах між робочим об'ємом електроду порівняння, заповненим КСl, і аналізованим середовищем розміщується додаткова ємність для електроліту, забезпечена другим електролітичним ключем. У цю ємність може заливатися будь-який рівнопереносний електроліт.

## РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

*Основна:*

1. Фізична та колоїдна хімія. Хімічна термодинаміка: навчальний посібник для студентів спеціальності «Фармація, промислова фармація» / А. Г. Каплаушенко, Ю. Г. Самелюк, Ю. С. Фролова. – Запоріжжя : [ЗДМФУ], 2023. - 97 с.

2. Фізична та колоїдна хімія. Колігативні властивості розчинів: навчальний посібник для студентів спеціальності «Фармація, промислова фармація» / А. Г. Каплаушенко, Ю. Г. Самелюк, Ю. С. Фролова. – Запоріжжя : [ЗДМФУ], 2023. - 99 с.

3. Фізична та колоїдна хімія. Термодинаміка фазових рівноваг: навчальний посібник для студентів спеціальності «Фармація, промислова фармація» / А. Г. Каплаушенко, Ю. Г. Самелюк, Ю. С. Фролова. – Запоріжжя : [ЗДМФУ], 2023. - 90 с.

4. Фізична та колоїдна хімія. Електродні процеси та їх застосування у фармації: навчальний посібник для студентів спеціальності «Фармація, промислова фармація» / А. Г. Каплаушенко, Ю. Г. Самелюк, Ю. С. Фролова. – Запоріжжя : [ЗДМФУ], 2023. - 93 с.

5. Фізична та колоїдна хімія. Кінетичні закономірності перебігу хімічних реакцій: навчальний посібник для студентів спеціальності «Фармація, промислова фармація» / А. Г. Каплаушенко, Ю. Г. Самелюк, Ю. С. Фролова. – Запоріжжя : [ЗДМФУ], 2023. - 106 с.

6. Physical and colloidal chemistry. (Фізична і колоїдна хімія). Збірник тестів для студентів фармацевтичних факультетів. / Каплаушенко А.Г., Авраменко А.І., Самелюк Ю.Г., Довбня Д.В. – Запоріжжя, 2025. – 161 с. (англ.).

7. Фізична та колоїдна хімія. Збірник тестів для студентів II-III курсів фармацевтичних факультетів спеціальностей «Фармація»,

«ТПКЗ». / Каплаушенко А.Г., Авраменко А.І., Самелюк Ю.Г., Довбня Д.В. – Запоріжжя, 2025. – 111 с.

8. Фізична та колоїдна хімія. Електродні процеси та їх застосування у фармації : навчальний посібник для практичних занять студентів та студентів-іноземних громадян II курсу фармацевтичних факультетів спеціальності «Фармація, промислова фармація» / А. Г. Каплаушенко, Ю. Г. Самелюк, Ю. С. Фролова. – Запоріжжя : [ЗДМУ], 2021. – 76 с.

9. Фізична та колоїдна хімія. Кінетичні закономірності перебігу хімічних реакцій: навчальний посібник для практичних занять студентів та студентів-іноземних громадян II курсу фармацевтичних факультетів спеціальності «Фармація, промислова фармація» / А. Г. Каплаушенко, Ю. Г. Самелюк, Ю. С. Фролова. – Запоріжжя : [ЗДМУ], 2021. – 102 с.

10. Фізична та колоїдна хімія. Поверхневі явища. Сорбційні процеси та їх застосування у фармації: навчальний посібник для практичних занять студентів та студентів-іноземних громадян III курсу фармацевтичних факультетів спеціальності «Фармація, промислова фармація» / А. Г. Каплаушенко, Ю. Г. Самелюк, Ю. С. Фролова. – Запоріжжя : [ЗДМУ], 2021. - 72 с.

11. Фізична та колоїдна хімія. Мікрогетерогені системи : в 2-х ч.Ч.1 : навчальний посібник для практичних занять студентів та студентів-іноземних громадян III курсу фармацевтичних факультетів спеціальності «Фармація, промислова фармація» / А. Г. Каплаушенко, Ю. Г. Самелюк, Ю. С. Фролова. – Запоріжжя : [ЗДМУ], 2021. - 82 с.

12. Фізична та колоїдна хімія. Мікрогетерогені системи : в 2-х ч. Ч. 2 : навчальний посібник для практичних занять студентів та студентів-іноземних громадян III курсу фармацевтичних факультетів спеціальності «Фармація, промислова фармація» / А. Г. Каплаушенко, Ю. Г. Самелюк, Ю. С. Фролова. – Запоріжжя : [ЗДМУ], 2021. - 80 с.

13. Фізична та колоїдна хімія. Методи одержання, властивості та застосування у фармації колоїдних систем : навчальний посібник для практичних занять студентів та студентів-іноземних громадян III курсу фармацевтичних факультетів спеціальності «Фармація, промислова фармація». / А. Г. Каплаушенко, Ю. Г. Самелюк, Ю. С. Фролова. – Запоріжжя : [ЗДМУ], 2021. - 81 с.

14. Фізична та колоїдна хімія. Розчини високомолекулярних сполук: навчальний посібник для практичних занять студентів та студентів-іноземних громадян III курсу фармацевтичних факультетів спеціальності «Фармація, промислова фармація» / А. Г. Каплаушенко, Ю. Г. Самелюк, Ю. С. Фролова. – Запоріжжя : [ЗДМУ], 2021. - 91 с.

*Допоміжна:*

1. Дягілева С. В. Колоїдна хімія : навчальний посібник. Дніпро : ДВНЗ «ПДАБА», 2020. 151 с.

2. Грицай О. С., Плескач В. В., Кузнєцова О. В. Фізична та колоїдна хімія : практикум для здобувачів вищої освіти освітнього ступеня «бакалавр» / за заг. ред. О. В. Кузнєцової. Київ : НУХТ, 2022. 248 с.

3. Косогоров В. А., Шкавро Л. М., Кузнєцов В. Б. Фізична та колоїдна хімія : навчальний посібник. Харків : НТУ «ХП», 2021. 216 с. (Це комплексний посібник, який включає розділ про дисперсні системи).

4. Войтенко О. В., Колісник О. М., Колісник В. Б. Фізична та колоїдна хімія : навчальний посібник. Полтава : Полтавська державна аграрна академія, 2020. 273 с.

5. Бабкіна О. С., Смирнова І. М., Колісник В. О. Фізична та колоїдна хімія. Частина I. Фізична хімія : навчальний посібник. Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2023. 312 с.

6. Плескач В. В., Кузнєцова О. В. Хімія поверхневих явищ і дисперсних систем : навчально-методичний посібник. Київ : НУХТ, 2023. 180 с.
7. Ільїн В. В., Прокопова Л. Л. Фізична та колоїдна хімія: Практикум : навчальний посібник. Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2020. 157 с.
8. Благун М. С., Благун Н. С. Фізична хімія : навчальний посібник для самостійної роботи. Львів : Львівський національний університет природокористування, 2021. 142 с.
9. Гусаченко В. В., Романовська О. В., Калабіна О. І. Фізична та колоїдна хімія : навчальний посібник. Суми : Сумський національний аграрний університет, 2022. 187 с.
10. Карпінська О. В., Куцевол А. В. Фізична та колоїдна хімія. Частина I : навчально-методичний посібник. Київ : НУБіП України, 2021. 307 с.
11. Мчедлов-Петросян В. О., Лебідь В. І. та ін. Фізична хімія. Колоїдна хімія : підручник. Харків : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2015 588 с.)
12. Ульберг З. Р., Тананайко Ю. М., Картель М. Т. Колоїдна хімія : підручник. Київ : Академперіодика, 2016. 416 с.)