

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО РЫБОЛОВСТВУ

Федеральное государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«АСТРАХАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра «Органическая, биологическая и физколлоидная химия»

Методические указания к лабораторному практикуму по разделу

«ИОНОСЕЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ»

дисциплин «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа»
и «Физическая химия» для студентов, обучающихся по специальности
240403.65 «Химическая технология природных энергоносителей
и углеродных материалов», дневной и заочной формы обучения

АВТОР: кандидат химических наук, доцент кафедры
«Органическая, биологическая и физколлоидная химия»
Пащенко Константин Петрович

Методические указания рассмотрены и одобрены
на заседании кафедры «Органическая, биологическая и физколлоидная химия»,
протокол № 8 от 16 сентября 2009 г.

РЕЦЕНЗЕНТ: кандидат химических наук, доцент
Стороженко Валентина Николаевна

АСТРАХАНЬ
2009

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
1. Потенциометрия. Мембранные (ионоселективные) индикаторные электроды	2
2. Характеристики ионоселективных электродов	3
3. Виды ионоселективных электродов	5
3.1. Электроды с кристаллическими мембранами	5
3.2. Электроды с жесткой матрицей	5
3.3. Электроды с жидкими мембранами	7
3.4. Сенсибилизированные электроды	7
4. Ионометрия	8
5. Указания к выполнению лабораторных работ	9
Работа 1. Определение коэффициента селективности ионоселективного электрода	9
Работа 2. Определение фторид-ионов в воде с помощью фторидселективного электрода методом градуировочного графика ..	10
Работа 3. Определение фторид-ионов в воде методом добавок	11
Работа 4. Определение нитрата в техническом образце с помощью нитратселективного электрода	11
Работа 5. Определение нитрат-иона в почвах	12
Работа 6. Потенциометрическое титрование смеси галогенид-ионов с использованием сульфидсеребряного ионоселективного электрода	12
Работа 7. Определение ионов кальция и меди в их смеси с использованием медьселективного электрода	13
Контрольные вопросы	13
Литература	14

1. ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ. МЕМБРАННЫЕ (ИОНОСЕЛЕКТИВНЫЕ) ИНДИКАТОРНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ

Электрохимические методы анализа и исследования основаны на изучении и использовании процессов, протекающих на поверхности электрода или в приэлектродном пространстве. Любой электрический параметр (потенциал, сила тока, сопротивление) функционально связан с концентрацией (составом) анализируемого раствора и, поддающийся правильному измерению, может служить *аналитическим сигналом*.

Различают прямые и косвенные электрохимические методы. В прямых методах используют зависимость силы тока (потенциала и т.д.) от концентрации определяемого компонента. В косвенных методах силу тока (потенциал и т.д.) измеряют с целью нахождения конечной точки титрования определяемого компонента подходящим титрантом, то есть используют зависимость измеряемого параметра от объема титранта.

Для любого рода электрохимических измерений необходима электрохимическая цепь или электрохимическая ячейка, составной частью которой является анализируемый раствор.

В табл. 1 дана классификация электрохимических методов анализа по природе измеряемого параметра электрохимической ячейки.

Таблица 1. Классификация электрохимических методов анализа по измеряемому параметру электрохимической ячейки.

Измеряемый параметр	Условия измерения	Метод
Потенциал E , В	$I = 0$	Потенциометрия
Ток I , мкА	$I = f(E)$	Вольтамперометрия
Удельная электропроводность χ , См·см ⁻¹	$I \sim$ (переменный ток с частотой порядка 1000 Гц)	Кондуктометрия
Количество электричества Q , Кл	$I = \text{const}$ или $E = \text{const}$	Кулонометрия
Масса m , г	$I = \text{const}$ или $E = \text{const}$	Электрогравиметрия

В основе *потенциометрических измерений* лежит зависимость равновесного потенциала электрода от активности (концентрации) определяемого иона. Для измерений необходимо составить гальванический элемент из подходящего индикаторного электрода и электрода сравнения, а также иметь прибор для измерения потенциала индикаторного электрода в условиях, близких к термодинамическим, то есть без отвода заметного тока от гальванического элемента при замыкании цепи.

Различают *прямую* и *косвенную* потенциометрию, или потенциометрическое титрование.

В потенциометрии применяют *мембранные* (ионоселективные) и *металлические* индикаторные электроды. Металлические электроды подразделяют на активные (Ag, Pb, Cu, Cd и др.) и инертные (Pt, Au).

Возникновение потенциала мембранного электрода обусловлено *ионообменными процессами* на границе раздела «электрод – раствор», потенциал металлического электрода определяется *электронообменными процессами* на межфазной границе.

По определению ИЮПАК, «ионоселективные электроды – это сенсоры (чувствительные элементы, датчики), потенциалы которых линейно зависят от $\lg a$ (логарифма активности) определяемого иона в растворе».

Важнейшей составной частью большинства этих электродов является *полупроницаемая мембрана* – тонкая пленка, отделяющая внутреннюю часть электрода (*внутренний раствор*) от анализируемого и обладающая способностью *пропускать преимущественно ионы только одного вида*.

Способность мембраны быть проницаемой для ионов определенного знака заряда обусловлена наличием *ионогенных групп*.

Если мембрана контактирует с двумя растворами иона A^+ с активностями a_1 (анализируемый раствор) и a_2 (внутренний раствор), то и на внешней и на внутренней сторонах мембраны происходит обмен ионами. Из-за различия активностей ионов A^+ в растворе и мембране на обеих сторонах мембраны возникают *граничные потенциалы* E_1 и E_2 . С помощью электродов сравнения, помещенных во внешний и внутренний растворы, можно измерить разность E_1 и E_2 или так называемый *мембранный потенциал* E_M :

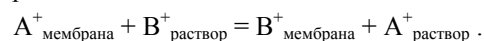
$$E_M = E_1 - E_2 = 0,059 \lg \frac{a_1}{a_2}.$$

Активность ионов A^+ во внутреннем растворе постоянна, поэтому

$$E_M = const + 0,059 \lg a_1$$

– потенциал мембранного электрода линейно зависит от логарифма активности иона A^+ в анализируемом растворе.

Любая мембрана в той или иной мере проницаема для всех ионов, находящихся в растворе, и поэтому необходимо учитывать влияние посторонних ионов, например B^+ , на потенциал электрода. Ионы B^+ проникают в фазу мембраны в результате реакции обмена



Константа равновесия этой реакции (константа обмена, K_{A-B}) зависит от природы мембраны и природы иона B^+ . Подвижности ионов A и B , u_A и u_B в

фазе мембраны различны, поэтому возникает *диффузионный потенциал*, вносящий определенный вклад в величину E_M .

Примерно до середины 1960-х гг. основными типами ионоселективных электродов были стеклянные, а также электроды на основе твердых ионитов с фиксированными группами (смоляные, из минералов, глин и др.). В последующие десятилетия создано большое количество новых ионоселективных электродов на основе жидких и твердых ионитов, моно- и поликристаллов, мембрано-активных комплексонов, элементоорганических соединений. Получили широкое применение электроды с четко выраженной селективностью к ионам K^+ , Na^+ , Tl^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , $\Sigma(Ca^{2+} + Mg^{2+})$, Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , CN^- , SCN^- , BF_4^- , ClO_4^- , CO_3^{2-} и др. Кроме электродов, предназначенных для анализа неорганических ионов, были разработаны жидкостные электроды для определения органических ионов, ферментные и газочувствительные электроды.

2. ХАРАКТЕРИСТИКИ ИОНОСЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

Потенциал мембранного электрода в растворе, содержащем кроме определяемого иона A посторонние ионы B , C и другие, описывается *модифицированным уравнением Нернста (уравнением Никольского)*:

$$E_M = const + \frac{0,059}{z_A} \lg \left(a_A + k_{A,B} a_B^{\frac{z_A}{z_B}} + k_{A,C} a_C^{\frac{z_A}{z_C}} + \dots \right),$$

где z_A – целое число, по знаку и величине равно заряду иона A (зарядовое число); z_B , z_C – то же, для ионов B и C ; k – потенциометрический коэффициент селективности; $const$ включает значения потенциалов внешнего и внутреннего электродов сравнения и зависит от природы мембраны, поскольку включает величину граничного потенциала на внутренней стороне мембраны.

Потенциометрический *коэффициент селективности* отражает относительное влияние ионов A и B на величину мембранного потенциала и характеризует способность мембраны различать ионы A и B , A и C и т.д. Для пары ионов A и B потенциометрический коэффициент селективности равен:

$$k_{A,B} = K_{A-B} \frac{u_B}{u_A}.$$

Основными характеристиками ионоселективного электрода являются *электродная функция, селективность и время отклика*. Электрод имеет *нернстовскую электродную функцию* в интервале активности (концентрации), где зависимость потенциала от pA ($-\lg a_A$) линейна и имеет угловой коэффициент $59,16/z_A$ мВ/ pA при $25^\circ C$. Протяженность этого интервала, называемого

интервалом выполнения электродной функции, зависит от природы мембраны. При очень низких концентрациях (для хороших электродов порядка 10^{-6} М) электрод утрачивает электродную функцию; точка перегиба на графике характеризует практическую величину **предела обнаружения** (рис. 1).

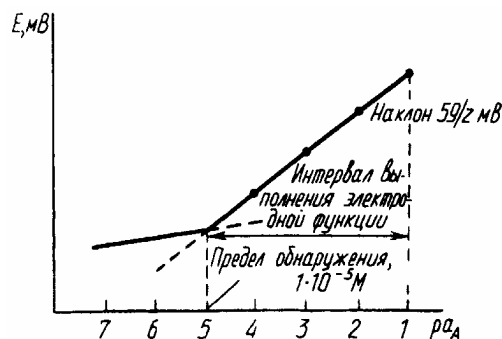
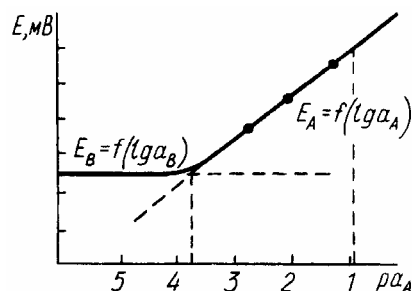


Рис. 1. Интервал выполнения электродной функции и предел обнаружения ионоселективного электрода.

Селективность электрода определяется величиной $k_{A,B}$. Если $k_{A,B} < 1$, электрод селективен относительно ионов А. Чем меньше числовая величина $k_{A,B}$, тем выше селективность. Существуют различные способы оценки величины $k_{A,B}$. Чаще других используют **метод смешанных растворов**, основанный на измерении потенциала электрода в растворах с постоянной концентрацией мешающего иона В и переменной концентрацией определяемого иона А. Точка пересечения линейных участков полученной зависимости (рис. 2) дает величину a_A , по которой рассчитывают коэффициент селективности:



$$k_{A,B} = \frac{a_A}{a_B^{z_B/z_A}}$$

Рис. 2. Определение коэффициента селективности методом смешанных растворов ($a_B = \text{const}$).

Иногда используют **метод отдельных растворов** или **бионных потенциалов** (рис. 3). Он основан на измерении потенциала электрода в раство-

рах, содержащих только ион А и только ион В. По экспериментальным данным (кривые а и б соответственно) находят коэффициент селективности двумя способами.

1) Находят активности a_A и a_B , при которых электрод приобретает одинаковый потенциал в растворах А и В. В этом случае $k_{A,B} = a_A / a_B$.

2) Находят потенциалы E_1 и E_2 (см. рис. 3), приобретаемые электродом в растворах ионов А и В с одинаковой активностью, и по формуле

$$\lg k_{A,B} = \frac{(E_2 - E_1)z_A}{0,059} + \left(1 - \frac{z_A}{z_B}\right) \lg a_A$$

вычисляют коэффициент селективности.

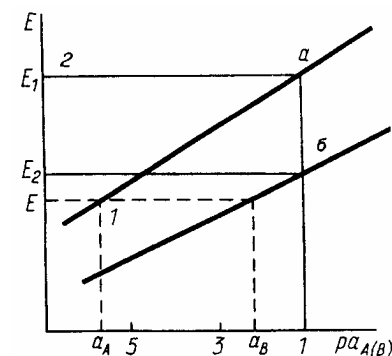


Рис. 3. Определение коэффициента селективности методом отдельных растворов.

Следует заметить, что метод смешанных растворов дает более надежные результаты, чем метод отдельных растворов, и его использование является предпочтительным.

Время отклика (время установления стационарного потенциала) определяют по зависимости потенциала электрода от времени с момента погружения в анализируемый раствор. В зависимости от природы мембраны время отклика может колебаться от нескольких секунд до нескольких минут. Время достижения постоянного потенциала зависит от методики работы и изменяется от того, переносят ли электрод из более концентрированного раствора в более разбавленный или наоборот. У большинства электродов за 1 мин потенциал достигает 90% от максимальной величины. Чем меньше время отклика, тем лучше, особенно при непрерывных измерениях в потоке или при автоматизированных измерениях.

3. ВИДЫ ИОНОСЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

Согласно рекомендациям ИЮПАК, различают: первичные ионоселективные электроды – электроды с кристаллическими мембранами, электроды с жесткой матрицей (стеклянные); электроды с подвижными носителями – положительно заряженными, отрицательно заряженными, незаряженными (с «нейтральными переносчиками»); сенсбилизированные (активированные) электроды – газочувствительные, ферментные.

3.1. Электроды с кристаллическими мембранами

Кристаллические гомогенные мембраны изготавливают из индивидуально-го кристаллического соединения (LaF_3 , Ag_2S) или гомогенной смеси кристаллических веществ ($\text{Ag}_2\text{S} + \text{AgCl}$, $\text{Ag}_2\text{S} + \text{CuS}$). При изготовлении гетерогенных кристаллических мембран электродно-активное вещество смешивают с инертной матрицей (силиконовая смола) или наносят на гидрофобизованный графит. Электрическая проводимость этих мембран обусловлена способностью иона решетки с наименьшим радиусом и зарядом перемещаться по *вакансиям решетки*. Для кристаллических мембран характерна *высокая специфичность*, обусловленная тем, что размер, форма и распределение заряда вакансии решетки позволяют занять это место только определенному подвижному иону. Низкая растворимость материала мембраны (LaF_3 , Ag_2S , $\text{Ag}_2\text{S} + \text{CuS}$) позволяет достигать очень низких пределов обнаружения.

Превосходным электродно-активным кристаллическим веществом является сульфид серебра, обладающий малой растворимостью ($\text{ПР} = 2 \cdot 10^{-50}$), высокой устойчивостью к окислителям и восстановителям, низким электрическим сопротивлением. Мембрану можно изготовить из прессованного поликристаллического сульфида серебра или из пластинки монокристалла. Низкое электрическое сопротивление позволяет использовать сульфид серебра в качестве инертной токопроводящей матрицы при изготовлении электрода, селективного к ионам меди (на основе гомогенной смеси CuS и Ag_2S), свинца (на основе смеси Ag_2S и PbS) и других электродов.

Наиболее совершенным электродом с кристаллической мембраной является фторидселективный электрод (рис. 4). Мембрана его выполнена из пластинки монокристалла фторида лантана, активированного для увеличения дефектов решетки (понижения электрического сопротивления) фторидом двухзарядного катиона (барий, европий).

В настоящее время электроды с кристаллическими мембранами делают и без внутреннего раствора, используя прямой контакт металлического проводника и мембраны (рис. 5).

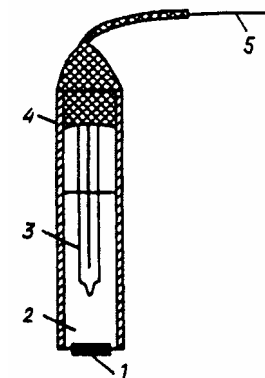


Рис. 4. Фторидселективный электрод: 1 – пластина из LaF_3 ; 2 – внутренний стандартный раствор $\text{NaF} + \text{NaCl}$; 3 – внутренний электрод сравнения; 4 – изоляция; 5 – токоотвод.

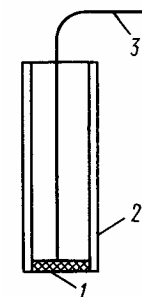


Рис. 5. Твердотельный бромидселективный электрод с мембраной из смеси AgBr и Ag_2S : 1 – мембрана; 2 – тефлоновый корпус; 3 – токоотвод.

Такие электроды называют *твердотельными* (или электродами с твердым контактом), они удобнее в работе, чем электроды с внутренним раствором.

3.2. Электроды с жесткой матрицей

Стеклянные мембраны изготавливают из специальных стекол, подбирая их состав так, чтобы мембрана проявляла повышенную селективность к определенному иону и позволяла определять его в присутствии других ионов.

Первым электродом со стеклянной мембраной был электрод, селективный относительно H^+ -ионов. Позднее были созданы стеклянные электроды для определения других ионов (K^+ , Na^+ , Ag^+). Современный стеклянный электрод для измерения pH изображен на рис. 6.

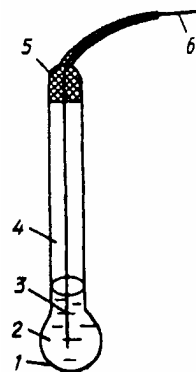


Рис. 6. Стеклянный электрод для измерения pH: 1 – стеклянная pH-чувствительная мембрана; 2 – 0,1 М раствор HCl, насыщенный AgCl; 3 – серебряная проволока; 4 – стеклянная трубка; 5 – изоляция; 6 – токоотвод.

В зависимости от целевого назначения электрод может иметь разную форму и размер (от крошечных стерженьков для введения в полость зуба или даже в отдельную клетку до шарика диаметром 10 – 15 мм для лабораторных аналитических работ). В любом случае главной частью электрода является тонкая pH-чувствительная мембрана. Обычно ее изготавливают из стекла, содержащего 22% оксида натрия, 6% оксида кальция и 72% оксида кремния. Внутренним раствором служит 0,1 М раствор соляной кислоты, насыщенный хлоридом серебра. Чувствительностью к ионам водорода обладает только хорошо вымоченная мембрана. При длительном выдерживании в воде на обеих сторонах мембраны образуется тонкий ($\approx 10^{-4}$ мм) слой гидратированного геля, и все пустоты в трехмерной сетке из атомов Si и O, составляющей структуру стекла, на поверхности занимают ионы H^+ , вытесняя находившиеся там ионы натрия. При движении внутрь мембраны уменьшается число пустот, занятых протонами, и увеличивается число пустот, занятых ионами натрия.

Специальными измерениями с изотопами доказано, что ионы H^+ через слой сухого стекла ($\approx 10^{-1}$ мм) не проходят. Внутри этого слоя ток переносится

ионами натрия, способными перемещаться внутри пустот на расстояние, равное нескольким радиусам, и передавать энергию соседним ионам натрия.

Потенциал хорошо вымоченного стеклянного электрода описывается уравнением

$$E = const + 0,059 \lg a_{H^+},$$

то есть *электрод обладает водородной функцией*. В слагаемое *const* входят величины потенциалов внешнего и внутреннего электродов сравнения и так называемый *j*-потенциал асимметрии.

Существование *потенциала асимметрии* доказано неравенством потенциала электрода нулю при погружении его в раствор, идентичный внутреннему. Причины его появления заключаются в различии структуры и состава внешней и внутренней поверхностей мембраны, возникающем за счет улетучивания некоторых компонентов при изготовлении шарика. Потенциал асимметрии может достигать величины, соответствующей одной единице pH. В процессе эксплуатации электрода он продолжает изменяться, так как электрод гидратируется, дегидратируется, протравляется, загрязняется компонентами раствора. Правильные результаты можно получить только при регулярной градуировке электрода по стандартным буферным смесям. При измерении pH со сравнительно невысокой точностью можно использовать один буферный раствор, но для более точных измерений необходимо градуировать электрод по двум растворам.

Стеклянный электрод пригоден для правильного измерения pH в ограниченном интервале pH, зависящем от состава стекла. Предполагается, что неправильные результаты в сильнокислых растворах обусловлены разрушением стекла. Отрицательный знак погрешности измерения pH в щелочных растворах указывает на то, что электрод реагирует не только на ионы H^+ , но и на ионы K^+ и других щелочных металлов. Все однозарядные ионы M^+ вызывают погрешность, величина которой зависит от сорта стекла (этот фактор учитывает константа обмена K_{H-M}) и природы иона (его подвижности u_M), что видно из уравнения:

$$E = const + 0,059 \lg \left(a_H + K_{H-M} \frac{u_M}{u_H} a_M \right).$$

Для хороших электродов потенциометрический коэффициент селективности имеет порядок 10^{-12} , и влияние, например, натрия проявляется при pH 11 – 12 (при концентрации ионов натрия 1 М погрешность определения составляет около (– 0,2) единицы pH).

Изменяя состав стекла, можно получать мембраны, обладающие пониженной селективностью к ионам H^+ и высокой селективностью к ионам M^+ .

3.3. Электроды с жидкими мембранами

Электроды на основе мембран с подвижными носителями имеют жидкие мембраны – раствор ионообменника или «нейтрального переносчика» в органическом растворителе, удерживаемый на пористом полимере (рис. 7).

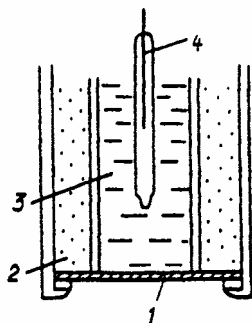


Рис. 7. Ионоселективный электрод с жидкой мембраной (с подвижным носителем): 1 – мембрана; 2 – ионит; 3 – внутренний стандартный раствор; 4 – внутренний электрод сравнения.

Органический растворитель влияет на свойства электрода. Так, если для растворения кальциевой соли эфира фосфорной кислоты $[(\text{RO}_2)_2\text{POO}]_2\text{Ca}$ используют диоктилфенилфосфонат, то электрод пригоден для определения ионов кальция в присутствии 100-кратного количества магния. Но если растворителем является деканол-1, то электрод не способен различить близкие по свойствам ионы кальция и магния; тем не менее, его можно использовать для определения жесткости воды.

Современные конструкции подобных электродов выполняют на основе пластифицированных мембран. Для их изготовления электродно-активное вещество смешивают в определенных пропорциях с летучим органическим растворителем, поливинилхлоридом и пластификатором, из полученной пленки вырезают диск нужного диаметра и приклеивают к тefлоновому корпусу.

Одним из лучших электродов такого типа является К-селективный электрод с мембраной на основе «нейтрального переносчика» – антибиотика валиномицина (рис. 8), пригодный для определения ионов калия в присутствии 10^4 -кратного количества ионов натрия.

Столь высокая селективность обусловлена удивительным соответствием размера внутренней полости циклической молекулы валиномицина ($2,7 - 3,3 \text{ \AA}$) диаметру иона калия ($\approx 2,7 \text{ \AA}$).

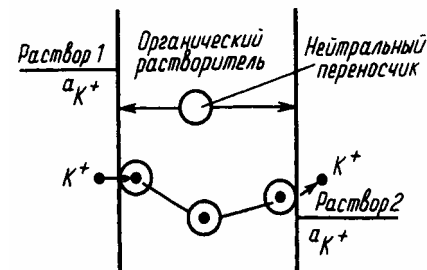


Рис. 8. Схема переноса иона калия в мембране с нейтральным переносчиком.

Поэтому в отличие от ионов натрия или лития (имеющих меньшие размеры) калий прочно удерживается в полости за счет ион-дипольных взаимодействий с кислородом валиномицина.

3.4. Сенсibilизированные электроды

К сенсibilизированным (активированным) электродам относятся *газо-чувствительные* (газоселективные) электроды, представляющие собой датчики, объединяющие индикаторный электрод и электрод сравнения и имеющие газопроницаемую мембрану или воздушный зазор для отделения анализируемого раствора от тонкой пленки промежуточного раствора электролита. Он взаимодействует с определяемым газом, при этом изменяется какой-то параметр промежуточного раствора, например pH, что и фиксирует ионоселективный электрод. Отклик ионоселективного электрода пропорционален парциальному давлению определяемого компонента в анализируемом газе.

Схематическое изображение газочувствительного электрода для определения NH_3 дано на рис. 9.

Ферментные электроды – это датчики, в которых ионоселективный электрод покрыт пленкой, содержащей фермент, способный вызвать реакцию органического или неорганического вещества (субстрата) с образованием веществ (ионов, молекул), на которые реагирует электрод. Таким образом, в основе работы электрода лежит ферментативная реакция превращения субстрата (определяемого вещества) в некоторые продукты, среди которых есть частица (ион или молекула), обуславливающая отклик электрода, и за изменением концентрации этой частицы можно проследить с помощью ионоселективного электрода.

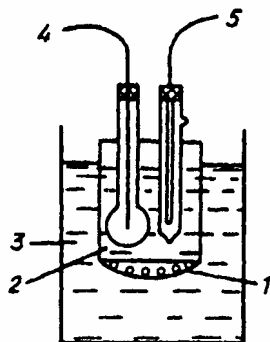
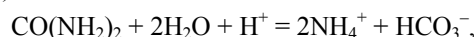


Рис. 9. Газоселективный электрод для определения аммиака: 1 – гидрофобная газопроницаемая мембрана; 2 – внутренний раствор электролита; 3 – анализируемый раствор; 4 – NH_4^+ -селективный электрод; 5 – электрод сравнения.

На рис. 10 представлена схема ферментативного электрода для определения мочевины по ферментативной реакции, происходящей под действием фермента уреазы (pH 7):



а в табл. 2 приведены также и другие примеры использования ферментных электродов.

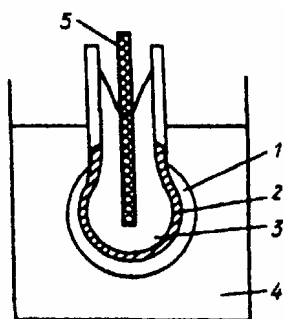


Рис. 10. Ферментный электрод для определения мочевины: 1 – гель, содержащий фермент уреазу; 2 – стеклянная мембрана, селективная к ионам аммония; 3 – внутренний стандартный раствор NH_4^+ ; 4 – субстрат; 5 – внутренний электрод сравнения.

Таблица 2. Применение ферментных электродов.

Субстрат	Фермент	Электрохимически активная частица	Индикаторный электрод
Пенициллин	Пенициллиназа	H^+	Стеклянный pH-чувствительный
Мочевина	Уреаза	NH_4^+ NH_3	Стеклянный NH_4^+ -чувствительный NH_3 -газовый
Муравьиная кислота	Алкогольоксидаза	CO_2	CO_2 -газовый
Глюкоза	Глюкозооксидаза	H^+	Стеклянный pH-чувствительный
Фосфат-ион	Щелочная фосфатаза	O_2	Платиновый

Следует отметить, что селективность ферментных электродов очень высока, поскольку каждый фермент катализирует только какую-то определенную реакцию.

4. ИОНОМЕТРИЯ

Раздел прямой потенциометрии, где индикаторным электродом служит ионоселективный электрод, называют **ионометрией**. Это удобный, простой и экспрессный современный метод: продолжительность анализа определяется временем подготовки пробы, поскольку на само измерение тратится не более 1 – 2 мин. От других физико-химических методов ионометрия отличается прежде всего простотой методик и дешевизной измерительных приборов. Современные портативные ионометры позволяют определять разнообразные ионы и растворенные газы не только в лаборатории, но и в полевых условиях.

Как правило, ячейки с ионоселективными электродами имеют очень высокое сопротивление, порядка 10^8 Ом. Для измерения потенциала в таких случаях необходим электронный вольтметр с входным сопротивлением на несколько порядков выше сопротивления ячейки. В противном случае от ячейки будет отводиться заметный ток, и измеренное значение потенциала нельзя будет приравнять к значению равновесного потенциала.

В аналитических лабораториях используют серийно выпускаемые цифровые вольтметры или вольтметры со шкалой, калиброванной в мВ и единицах pH. Эти приборы, называемые ионометрами или pH-метрами, имеют входное сопротивление порядка 10^{11} – 10^{12} Ом.

Уравнение для метода прямой потенциометрии, связывающее величину измеренного потенциала электрода E и pA , можно получить из выражений

$$E = E_{\text{ср}} - E_{\text{и}} + E_j$$

и

$$E_{\text{и}} = \text{const} + s \lg a_A,$$

где E – измеренный потенциал (ЭДС), $E_{\text{ср}}$ – потенциал электрода сравнения, E_j – диффузионный потенциал, s – угловой коэффициент (крутизна) электродной функции, равный $0,059/z_A$ (при 25°C).

Преобразуя, получаем:

$$pA = -\lg a_A = \frac{(E - K')}{s}.$$

Здесь K' включает const , $E_{\text{ср}}$ и неизвестную величину E_j , поэтому нужно либо оценить, либо исключить K' .

В ионометрии существуют три практических приема: **метод градуировки электрода**, **метод градуировочного графика** и **метод добавок**.

Самый быстрый и простой из них – метод градуировки электрода. Чтобы оценить K' , в рамках этого метода достаточно измерить потенциал электрода в растворе с известным pA . Недостатки этого метода: необходимость принимать найденную активность равной концентрации (так как коэффициент активности неизвестен) и полагать неизменность K' во всех дальнейших измерениях, что является не вполне обоснованным допущением.

При построении градуировочного графика во все стандартные и в анализируемые растворы вводят одинаковый избыток **индифферентного электролита**. Можно полагать при этом, что ионная сила всех растворов одинакова, и считать, что

$$E_{\text{и}} = \text{const} + s \lg C_A.$$

Оптимальным, особенно в случае анализа растворов сложного состава, является метод добавок, основанный на измерении потенциала электрода в анализируемом растворе (E_1) и после введения известного объема стандартного раствора (E_2). Получают соотношения:

$$-\lg(C_A \gamma_A) = \frac{z_A(E_1 - K')}{0,059}$$

и

$$-\lg \frac{C_A V_A + C_{\text{ст}} V_{\text{ст}}}{V_A + V_{\text{ст}}} \gamma_A = \frac{z_A(E_2 - K')}{0,059},$$

из которых находят

$$C_A = \frac{C_{\text{ст}} V_{\text{ст}}}{V_A + V_{\text{ст}}} \left(10^{\frac{z_A(E_1 - E_2)}{0,059}} - \frac{V_A}{V_A + V_{\text{ст}}} \right)^{-1},$$

где V_A – исходный объем анализируемого раствора; $V_{\text{ст}}$ – добавленный объем стандартного раствора; $C_{\text{ст}}$ – концентрация стандартного раствора; γ_A – коэффициент активности ионов A .

5. УКАЗАНИЯ К ВЫПОЛНЕНИЮ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

Работа 1. Определение коэффициента селективности ионоселективного электрода

Характеристикой селективности ионоселективного электрода по отношению к определяемому иону A в присутствии мешающего иона B является коэффициент селективности $k_{A,B}$, показывающий возможность работы ионоселективного электрода в присутствии конкретных мешающих ионов. Чем меньше коэффициент селективности, тем с большей избирательностью по отношению к определяемым ионам в присутствии мешающих ионов работает данный ионоселективный электрод.

Для изучения селективности электрода используют метод, рекомендованный комиссией ИЮПАК – метод смешанных растворов. Согласно ему, готовят серию стандартных растворов определяемого иона на фоне постоянной концентрации мешающего иона.

Данная лабораторная работа описана применительно к определению коэффициента селективности хлоридселективного электрода, однако она является вариативной – изложенную ниже методику можно использовать для определения коэффициентов селективности и других ионоселективных электродов, при наличии соответствующих реактивов; вид мешающих ионов также можно варьировать.

Цель работы: освоить методику определения коэффициента селективности ионоселективного электрода.

Оборудование и реактивы: иономер И-130; хлоридселективный электрод ХС-Cl-001 или аналогичный; хлоридсеребряный электрод сравнения; K_2SO_4 , 0,1 М раствор; KCl , тв., х.ч.; мерные колбы емкостью 50 мл (6 шт.); пипетка емкостью 5 мл; стакан емкостью 50 мл.

Выполнение работы. По точной навеске готовят 0,1 М раствор соли определяемого иона (например, хлорида калия). Из приготовленного раствора методом последовательного разбавления готовят растворы с концентрациями 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} , 10^{-6} М. Растворение навески и разбавление проводят раствором с определенной концентрацией мешающего иона (например, это может быть

0,1 М раствор сульфата калия). Регистрируют зависимость ЭДС элемента, составленного из ионоселективного электрода и электрода сравнения, от концентрации определяемого иона и строят градуировочный график зависимости $E = f(-\lg C)$ – приблизительно считая ионную силу растворов постоянной и оперируя вместо активностей концентрациями.

Коэффициент селективности ионоселективного электрода по отношению к данному мешающему иону рассчитывают как отношение минимальной концентрации основного (определяемого) иона, при которой ЭДС не зависит от концентрации мешающего иона (способ определения этой концентрации основного иона показан на рис. 11), к концентрации мешающего иона (иначе – как отношение предела обнаружения к концентрации мешающего иона).

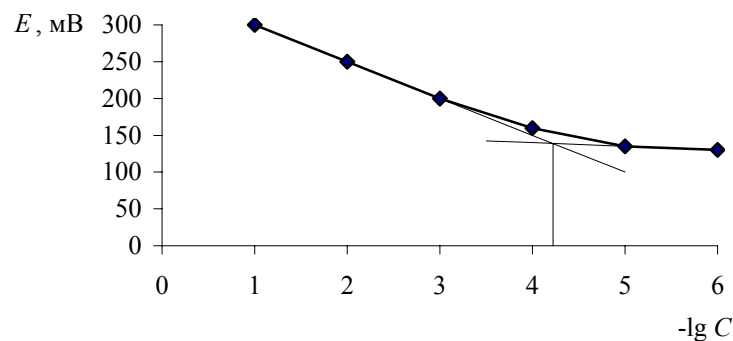


Рис. 11. Графическое определение коэффициента селективности ионоселективного электрода в работе 1.

Для примера на рис. 11:

$$k_{A,B} = \frac{C_{A,\min}}{C_B} = \frac{10^{-4,2}}{C_B},$$

где C_B – концентрация мешающих ионов.

Работа 2. Определение фторид-ионов в воде с помощью фторидселективного электрода методом градуировочного графика

Содержание фторид-ионов в питьевой воде можно контролировать методом ионометрии с помощью фторидселективного электрода (см. разд. 4.1). Определению фторид-ионов не мешает 1000-кратный избыток Cl^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} и других анионов. Мешают только OH^- - и SiO_3^{2-} -ионы. Определение концен-

трации фторид-ионов проводят по градуировочному графику, построенному по стандартным растворам NaF. Для поддержания постоянной ионной силы используют раствор KNO_3 .

Данная лабораторная работа составлена применительно к определению фторид-ионов с помощью фторидселективного электрода, однако она является вариативной – изложенную ниже методику можно использовать для определения и других ионов в водных средах, при наличии соответствующего ионоселективного электрода и необходимых реактивов, и учитывая возможную проблему присутствия мешающих определению ионов.

Цель работы: освоить методику потенциометрического определения фторид-ионов в воде с использованием фторидселективного электрода.

Оборудование и реактивы: иономер; фторидселективный электрод; хлоридсеребряный электрод сравнения; стандартный раствор фторида натрия, 0,1000 М; раствор нитрата калия, 0,1 М.

Выполнение работы. Для построения градуировочного графика готовят в пяти мерных колбах емкостью 50 мл стандартные растворы с концентрациями F^- -ионов: $1 \cdot 10^{-1}$ М (pF 1,0); $1 \cdot 10^{-2}$ М (pF 2,0); $1 \cdot 10^{-3}$ М (pF 3,0); $1 \cdot 10^{-4}$ М (pF 4,0) и $1 \cdot 10^{-5}$ М (pF 5,0). Для этого в первую колбу помещают исходный стандартный раствор фторида натрия (раствор 1). Во вторую колбу вводят пипеткой 5,0 мл раствора 1, прибавляют 4,5 мл 0,1 М раствора нитрата калия, далее, разбавляя до метки дистиллированной водой, получают раствор 2. В третью колбу вводят пипеткой 5,0 мл раствора 2, прибавляют 4,5 мл 0,1 М раствора нитрата калия и разбавляют до метки водой (раствор 3). В четвертую колбу вводят пипеткой 5,0 мл раствора 3, прибавляют 4,5 мл 0,1 М раствора нитрата калия и разбавляют до метки водой (раствор 4). В пятую колбу вводят пипеткой 5,0 мл раствора 4, прибавляют 4,5 мл 0,1 М раствора нитрата калия и разбавляют до метки водой.

Полученные растворы наливают в пять химических стаканов и, погружая в растворы фторидселективный индикаторный электрод и хлоридсеребряный электрод сравнения, измеряют потенциал индикаторного электрода. Измерения проводят, переходя от раствора с меньшей концентрацией к раствору с более высокой концентрацией (в этом случае электрод можно не мыть, а лишь вытирать фильтровальной бумагой). Измерив потенциал индикаторного электрода (или ЭДС цепи) для всех пяти растворов, строят градуировочный график в координатах $E - \text{pF}$. Затем измеряют потенциал электрода в анализируемой пробе воды, по графику находят значение pF и концентрацию фторид-ионов в моль/л. Необходимо выполнить не менее трех параллельных определений концентрации фторид-ионов, полученные результаты усреднить.

Работа 3. Определение фторид-ионов в воде методом добавок

При малом содержании фторид-ионов в водных средах (например, в сточных водах или в водопроводной воде), т.е. в случае, когда концентрация F^- близка к пределу обнаружения, целесообразнее использовать вместо метода градуировочного графика метод добавок. Как и в методе градуировочного графика, определение основано на измерении ЭДС элемента, составленного из фторидселективного электрода и электрода сравнения, при этом величина ЭДС зависит от концентрации фторид-иона в анализируемом растворе.

Данная лабораторная работа составлена применительно к определению фторид-ионов с помощью фторидселективного электрода, однако она является вариативной – изложенную ниже методику можно использовать для определения и других ионов в водных средах, при наличии соответствующего ионоселективного электрода и необходимых реактивов, и учитывая возможную проблему присутствия мешающих определению ионов.

Цель работы: научиться определять фторид-ионы в водном растворе потенциометрическим методом добавок с использованием фторидселективного электрода.

Оборудование и реактивы: иономер; фторидселективный электрод; хлоридсеребряный электрод сравнения; магнитная мешалка; мерные колбы вместимостью 100 мл; пипетки вместимостью 5,0 и 10,0 мл; стаканы вместимостью 50 мл; фторид натрия (кр.), осч или хч; аммиачный буферный раствор, $pH \approx 9$; проба сточной воды с содержанием фторид-ионов от 10^{-3} до 10^{-5} М.

Выполнение работы. Готовят серию стандартных растворов фторида натрия и строят градуировочный график.

Для этого рассчитывают навеску, необходимую для приготовления 100 мл 0,1 М раствора NaF. Близкую к рассчитанной навеску NaF взвешивают на аналитических весах, переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, растворяют в воде, добавляют пипеткой 5 мл буферного раствора, доводят до метки дистиллированной водой и хорошо перемешивают. Из полученного раствора путем последовательных разбавлений готовят серию стандартных растворов с концентрацией фторид-ионов $10^{-2} - 10^{-5}$ моль/л, добавляя в каждый по 5 мл буферного раствора.

Поочередно наливают каждый из приготовленных стандартных растворов, начиная с самого разбавленного, в стакан вместимостью 50 мл, опускают в раствор электроды, выдерживают их 5-10 мин до достижения равновесия и измеряют ЭДС (E , мВ). Перед каждым измерением электроды тщательно промывают дистиллированной водой, а затем просушивают фильтровальной бумагой.

По полученным данным строят градуировочный график зависимости $E = f(-\lg C)$, где C – концентрация фторид-ионов. По графику находят угловой коэффициент α (коэффициент Нернста) – как тангенс угла наклона градуировочной прямой.

Аликвоту (30 мл) анализируемой воды помещают в стакан вместимостью 50 мл и измеряют ЭДС, получая значение E_1 . Затем к анализируемому раствору, находящемуся в стакане, добавляют 3 мл стандартного раствора NaF с концентрацией 10^{-2} моль/л, и вновь измеряют ЭДС, получая значение E_2 .

Далее рассчитывают концентрацию фторид-ионов в исследуемом растворе (моль/л) по формуле:

$$C_x = \frac{\Delta C}{10^{\alpha} - 1},$$

где C_x – концентрация фторид-ионов в анализируемом растворе до введения добавки, моль/л; ΔC – изменение концентрации фторид-ионов после введения добавки, моль/л; $\Delta E = E_2 - E_1$ (разность между ЭДС после введения добавки и первоначальным значением ЭДС); α – угловой коэффициент градуировочного графика.

Работа 4. Определение нитрата в техническом образце с помощью нитратселективного электрода

Как правило, определение нитрата в технических объектах является сложной аналитической задачей, на выполнение которой затрачивается большое количество времени. Применение ионоселективных пластифицированных электродов, чувствительным элементом которых является мембрана, содержащая нитратную соль четвертичного аммониевого основания, позволяет быстро решить поставленную задачу.

Цель работы: освоить методику определения содержания нитрата в технических образцах с помощью нитратселективного электрода.

Оборудование и реактивы: иономер; нитратселективный пластифицированный электрод; хлоридсеребряный электрод сравнения; магнитная мешалка; мерные колбы вместимостью 100 мл; пипетка вместимостью 10 мл; стаканы вместимостью 50 мл; нитрат калия, осч или хч; сульфат калия, 1 М раствор; технические образцы селитры с содержанием нитрата до 60%.

Выполнение работы. По точной навеске методом последовательного разбавления необходимо приготовить серию стандартных растворов нитрата калия, $10^{-1} - 10^{-5}$ М. Целесообразно готовить растворы с постоянной ионной силой, создаваемой, например, 1 М раствором сульфата калия (так как нитратселективный электрод реагирует на изменение активности нитрат-ионов, а не концентрации). Поэтому стандартные растворы KNO_3 готовят на фоне 1 М раствора K_2SO_4 . Исследуемый раствор также готовят на фоне сульфата калия.

Погружают электроды поочередно в приготовленные стандартные растворы и регистрируют зависимость ЭДС элемента, составленного из нитратселективного электрода и электрода сравнения, от концентрации нитрата калия C .

Строят градуировочный график зависимости $E = f(-\lg C)$. Перед началом измерений необходимо несколько раз тщательно промыть электроды дистиллированной водой. При использовании стандартных растворов измерения необходимо проводить, переходя от разбавленных растворов к более концентрированным.

Навеску технического образца, в котором необходимо определить содержание нитрата ($\approx 0,1$ г), взвешенную на аналитических весах, переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл и доливают до метки дистиллированную воду. Измеряют ЭДС элемента в исследуемом растворе.

Используя градуировочный график, определяют содержание (молярную концентрацию) нитрата в анализируемом растворе.

Содержание нитрата x (в %) в техническом образце рассчитывают по формуле:

$$x = \frac{100 \cdot C \cdot V \cdot M}{g},$$

где C – концентрация нитрат-ионов, полученная по градуировочному графику, моль/л; V – вместимость мерной колбы, л; M – молярная масса нитрата, г/моль; g – навеска технического образца, г.

Описанная методика может быть использована для определения содержания фторидов и хлоридов в технических образцах с помощью фторидселективного и хлоридселективного электродов соответственно. Для создания постоянной ионной силы целесообразно использовать ацетатный буферный раствор (при определении фторид-ионов) или 1 М раствор нитрата калия (при определении хлорид-ионов).

Работа 5. Определение нитрат-иона в почвах

Содержание нитрат-ионов в почвах очень удобно контролировать с помощью нитратселективного электрода. Например, серийный нитратселективный электрод ЭМ-NO₃-01 выполняет электродную функцию в интервале рNO₃ от 0,4 до 4,0 при рН 2,0 – 9,0. Определению нитрат-иона не мешает 100-кратный молярный избыток хлорид-иона, 500-кратный избыток гидрокарбонат- и ацетат-ионов и 100-кратный избыток фторид- и сульфат-ионов.

Цель работы: освоить методику определения нитрат-ионов в почвах с помощью нитратселективного электрода.

Оборудование и реактивы: иономер; нитратселективный электрод; хлоридсеребряный электрод сравнения; стандартный раствор нитрата калия, 0,1000 М; раствор сульфата калия, 1 М.

Выполнение работы. Для извлечения нитрат-ионов из почвы 20 г пробы взвешивают с погрешностью не более 0,1 г, переносят в коническую колбу, приливают 50 мл 1 М раствора сульфата калия и перемешивают на механиче-

ском встряхивателе 3 мин. Полученную суспензию используют для определения нитрат-ионов.

Для построения градуировочного графика методом последовательного разбавления готовят растворы с рNO₃ 2,0; 3,0 и 4,0. Для этого исходный стандартный 0,1000 М раствор нитрата калия (рNO₃ 1,0) разбавляют в 10 раз 1 М раствором сульфата калия, получая раствор с рNO₃ 2,0. Далее, для приготовления раствора с рNO₃ 3,0 полученный раствор с рNO₃ 2,0 разбавляют в 10 раз 1 М раствором сульфата калия. Соответственно, раствор с рNO₃ 4,0 получают разбавлением в 10 раз раствора с рNO₃ 3,0 с помощью 1 М раствора сульфата калия.

Приготовленные три раствора, а также исходный стандартный раствор с рNO₃ 1,0 наливают в четыре чистых сухих химических стакана и измеряют потенциал нитратселективного электрода относительно хлоридсеребряного электрода сравнения, перенося электроды из раствора с меньшей концентрацией в раствор с более высокой концентрацией. Строят градуировочный график в координатах E (мВ) – рNO₃. Измеряют потенциал нитратселективного электрода в приготовленной вытяжке из почвы и по градуировочному графику находят величину рNO₃.

Работа 6. Потенциометрическое титрование смеси галогенид-ионов с использованием сульфидсеребряного ионоселективного электрода

Определение галогенидов в их смеси основано на реакции образования малорастворимых солей серебра AgCl (IP = $1,7 \cdot 10^{-10}$), AgBr (IP = $5,0 \cdot 10^{-13}$), AgI (IP = $8,1 \cdot 10^{-17}$). Потенциометрическое титрование проводят с сульфидсеребряным индикаторным электродом и хлоридсеребряным электродом сравнения. На кривой получают три скачка, каждый из которых соответствует последовательному образованию осадков: сначала наименее растворимого AgI, затем AgBr и AgCl.

Цель работы: освоить методику определения галогенид-ионов в их смеси с использованием потенциометрического титрования.

Оборудование и реактивы: установка для потенциометрического титрования; сульфидсеребряный ионоселективный электрод; хлоридсеребряный электрод сравнения; солевой мостик, заполненный насыщенным раствором KNO₃; стакан для титрования вместимостью 100 мл; бюретка вместимостью 25 мл; стандартный раствор AgNO₃, 0,1 М; анализируемый раствор – смесь растворов KCl, KBr и KI.

Выполнение работы. В стакан для титрования помещают раствор анализируемой смеси и опускают индикаторный сульфидсеребряный электрод. Ячейку соединяют электролитическим ключом (солевым мостиком) с хлорсеребряным электродом сравнения. Измеряют начальный потенциал сульфидсеребря-

ного электрода (E) и приступают к титрованию раствором AgNO_3 , прибавляя сначала по 1 мл, затем по 0,1 мл, приближаясь к точке эквивалентности – по одной капле титранта, непрерывно перемешивая раствор и измеряя потенциал индикаторного электрода. Ведут запись значений E и объема титранта (V). После первого резкого скачка потенциала продолжают титрование бромид-ионов, затем хлорид-ионов.

Строят кривую потенциометрического титрования в координатах $E - V$, по которой находят объемы титранта, соответствующие трем точкам эквивалентности. Содержание иодид-, бромид- и хлорид-ионов в анализируемом растворе (моль/л) рассчитывают по формулам титриметрического анализа.

Работа 7. Определение ионов кальция и меди в их смеси с использованием медьселективного электрода

Возможность комплексонометрического определения ионов Ca^{2+} и Cu^{2+} в их смеси основана на последовательном титровании ионов раствором ЭДТА. Ионы Ca^{2+} и Cu^{2+} в среде аммиачного буферного раствора образуют с ЭДТА хелатные комплексы различной устойчивости и могут быть оттитрованы последовательно. Логарифмы констант устойчивости этих комплексов равны:

- для Ca^{2+} $\lg \beta = 10,7$;
- для Cu^{2+} $\lg \beta = 18,8$.

Таким образом, комплекс ЭДТА с ионом меди является значительно более устойчивым.

Соответственно, при титровании регистрируют два скачка, первый из которых соответствует содержанию ионов меди в растворе, второй – ионов кальция. В отсутствие ионов Cu^{2+} в анализируемом растворе электрод дает отклик на ЭДТА за счет связывания ионов Cu^{2+} в приэлектродном слое медьселективного электрода.

Цель работы: освоить потенциометрическую методику определения ионов кальция и меди в их смеси с использованием медьселективного электрода.

Оборудование и реактивы: установка для потенциометрического титрования; медьселективный индикаторный электрод; хлоридсеребряный электрод сравнения; мерная колба вместимостью 100 мл; пипетка вместимостью 10 мл; стакан для титрования вместимостью 100 мл; аммиачный буферный раствор (1 М растворы NH_4OH и NH_4NO_3); стандартный раствор ЭДТА, 0,1 М; анализируемый раствор – смесь $\approx 0,1$ М растворов $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

Выполнение работы. Анализируемый водный раствор доводят до метки дистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 100 мл. Переносят пипеткой 10 мл раствора в стакан, добавляют 10 мл аммиачного буферного раствора, погружают ионселективный индикаторный электрод и электрод сравне-

ния и титруют раствором ЭДТА, регистрируя изменение потенциала индикаторного электрода (E) по мере увеличения объема титранта (V).

По результатам титрования строят графики (кривые титрования) в координатах $E - V$ и $\Delta E/\Delta V - V$, по которым находят объемы титранта, соответствующие двум точкам эквивалентности.

Содержание ионов Ca^{2+} и Cu^{2+} в исследуемом растворе (моль/л) рассчитывают по формулам титриметрического анализа.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что называют ионометрией?
2. Какова роль полупроницаемой мембраны в работе ионселективных электродов?
3. Что называют константой обмена ионселективного электрода?
4. Как зависит потенциал ионселективного электрода от активности (концентрации) определяемых ионов?
5. Что такое интервал выполнения электродной функции?
6. Как оценивается селективность электрода относительно определяемых ионов в присутствии посторонних ионов?
7. Что такое время отклика ионселективного электрода?
8. Дайте классификацию ионселективных электродов.
9. Какие физико-химические механизмы обеспечивают высокую селективность работы мембранных (ионселективных) электродов?
10. Какова роль вакансий кристаллической решетки мембран ионселективных электродов?
11. Опишите устройство и принципы функционирования электродов, использованных при выполнении данной лабораторной работы.
12. Опишите устройство стеклянного электрода, объясните принцип его работы.
13. Что такое ферментные электроды?
14. В чем заключается метод добавок?
15. Охарактеризуйте роль ионселективных электродов в физико-химическом анализе. В какой группе электрохимических методов анализа используют-

ся эти электроды? В каком разделе практикума по физической химии также используются ионоселективные электроды?

16. В чем различие между прямой потенциометрией и косвенной?
17. Покажите, как ионоселективные электроды могут использоваться в потенциометрическом титровании, приведите примеры ионов, которые могут быть определены таким способом.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В.* Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа. – М.: Высш. шк., 1991. – 256 с. – Главы 8, 14.
2. Основы аналитической химии. В 2-х кн. Кн. 2. Методы химического анализа / Под ред. *Ю.А. Золотова*. – М.: Высш. шк., 2000. – 494 с. – Глава 10.
3. Практикум по физико-химическим методам анализа / Под ред. *О.М. Петрухина*. – М.: Химия, 1987. – 248 с. – Глава 2.
4. Физическая химия. Теоретическое и практическое руководство / Под ред. *Б.П. Никольского*. – Л.: Химия, 1987. – 880 с. – Глава IX.
5. *Никольский Б.П., Матерова Е.А.* Ионоселективные электроды. – Л.: Химия, 1980. – 240 с.
6. *Дамаскин Б.Б., Петрий О.А.* Электрохимия. – М.: Высш. шк., 1987. – 296 с. – Глава VI.
7. *Лопатин Б.А.* Теоретические основы электрохимических методов анализа. – М.: Высш. шк., 1975. – 296 с. – Глава I.
8. *Горшков В.И., Кузнецов И.А.* Основы физической химии. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 408 с. – Глава 5.
9. *Васильев В.П.* Практикум по аналитической химии. – М.: Химия, 2000. – 328 с. – Глава 21.