

*Электрохимические методы
анализа:
Потенциометрия и
полярография*

Выполнили: Готфрид Е., Маркус
Е.

группа 03411-ДБ

Потенциометри

я

Основана на измерении потенциала ячейки , т.е. разности потенциалов между двумя электродами (индикаторным электродом и электродом сравнения) в *отсутствие тока* ($I = 0$) во внешней цепи.

Подразделяется на методы:

- 1.Прямые (напр. рН-метрия);
- 2.Косвенные (потенциометрическое титрование)



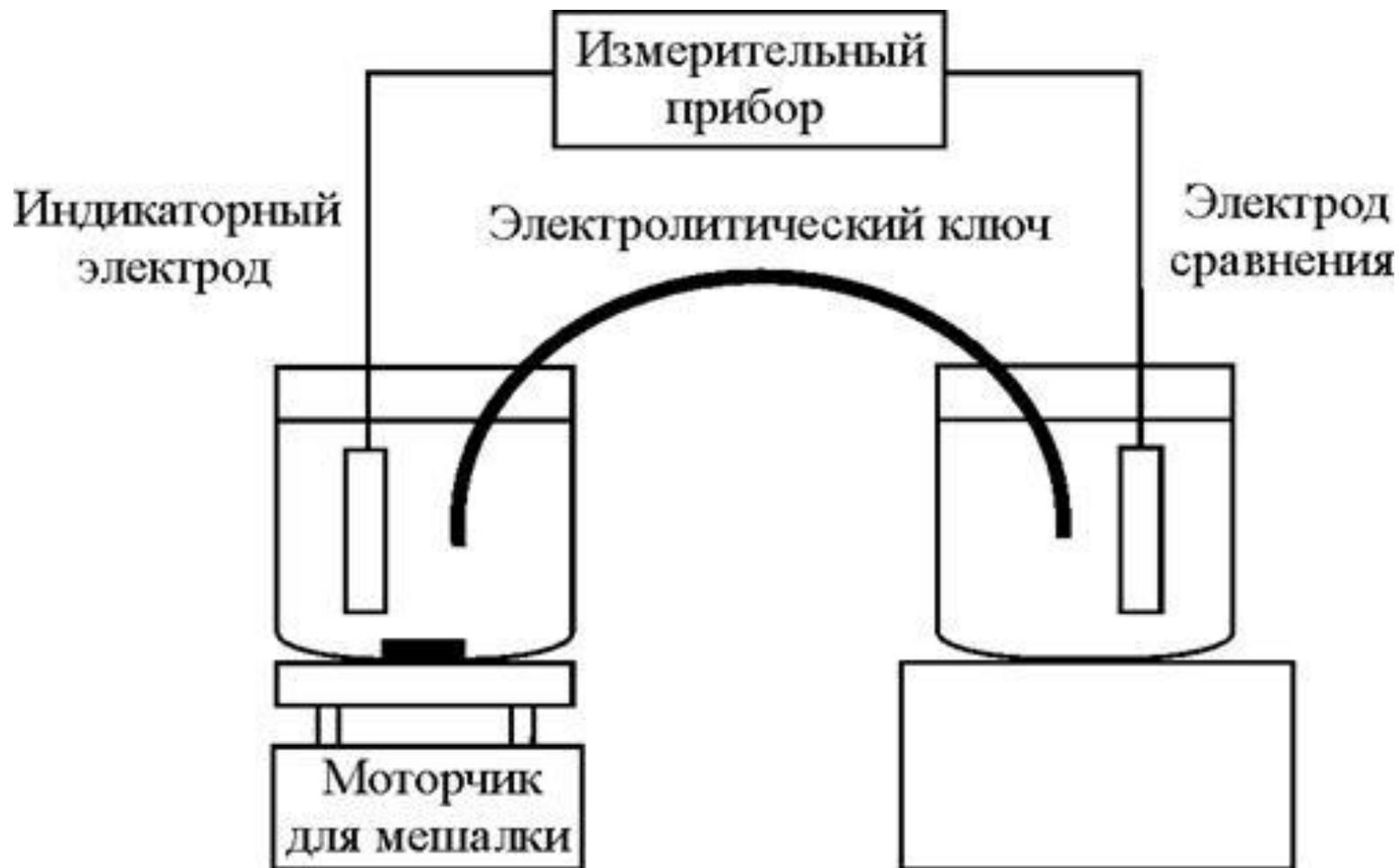
$$E_x = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln c_{\text{Me}} \quad (1)$$

Уравнение Нернста

$$a_{\text{Me}} = f c_{\text{Me}} \quad (2)$$

(1) E_x – потенциал металлического электрода при данной концентрации ионов металла (Me) в растворе;

Потенциометрическая ячейка



$$E = (E_{\text{инд. правый}} - E_{\text{ср. левый}}) + E_j$$

где $E_{\text{инд}}$ – потенциал индикаторного электрода; $E_{\text{ср}}$ – потенциал электрода сравнения; E_j – потенциал жидкостного соединения.

Электроды потенциометрического метода анализа

Электрод первого рода – металл, погруженный в раствор соли этого же металла;

Электрод второго рода – металл, покрытый слоем его труднорастворимой соли.

В потенциометрическом анализе из электродов составляется гальванический элемент, э.д.с. которого контролируется в ходе анализа.

Гальванический элемент образуют два электрода: индикаторный электрод и электрод сравнения.

Индикаторный электрод

1) Классические электроды:

Класс 0. Инертные металлы;

Класс 1. Обратимые: металл /ион металла;

Класс 2. Обратимые: металл в равновесии с насыщенным раствором соли иона металла и избытком аниона X^+ ;

Класс 3. Обратимые: металл в равновесии с двумя малорастворимыми солями с общим анионом (или растворимым комплексом иона второго металла) и избытком второго катиона;

2) Мембранные (ион-селективные) электроды.

Должны удовлетворять следующим требованиям:

- ✓ равновесный потенциал электрода должен быть воспроизводимым и устанавливаться быстро, иначе анализ потребует много времени;
- ✓ обратимость: потенциал должен изменяться с изменением концентрации иона;
- ✓ химическая устойчивость: не должен реагировать с другими компонентами, находящимися в растворе.

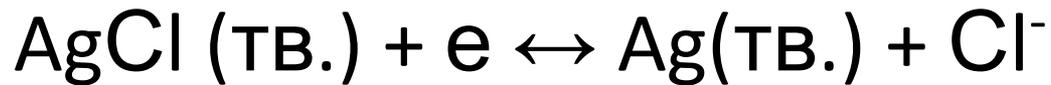
В качестве индикаторных электродов используют:

- водородный электрод;
- хингидронный электрод;
- ионоселективные мембранные электроды;
- стеклянный электрод;
- металлические электроды 1-го и 2-го рода (изготавливают

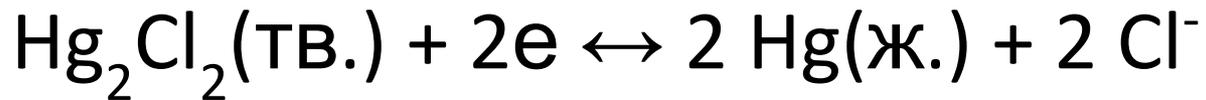
Электроды

сравнения

□ *Хлоридсеребряный электрод* ($\text{Ag} \mid \text{AgCl}, \text{KCl}$)



□ *Каломельный электрод* ($\text{Hg} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl}$)



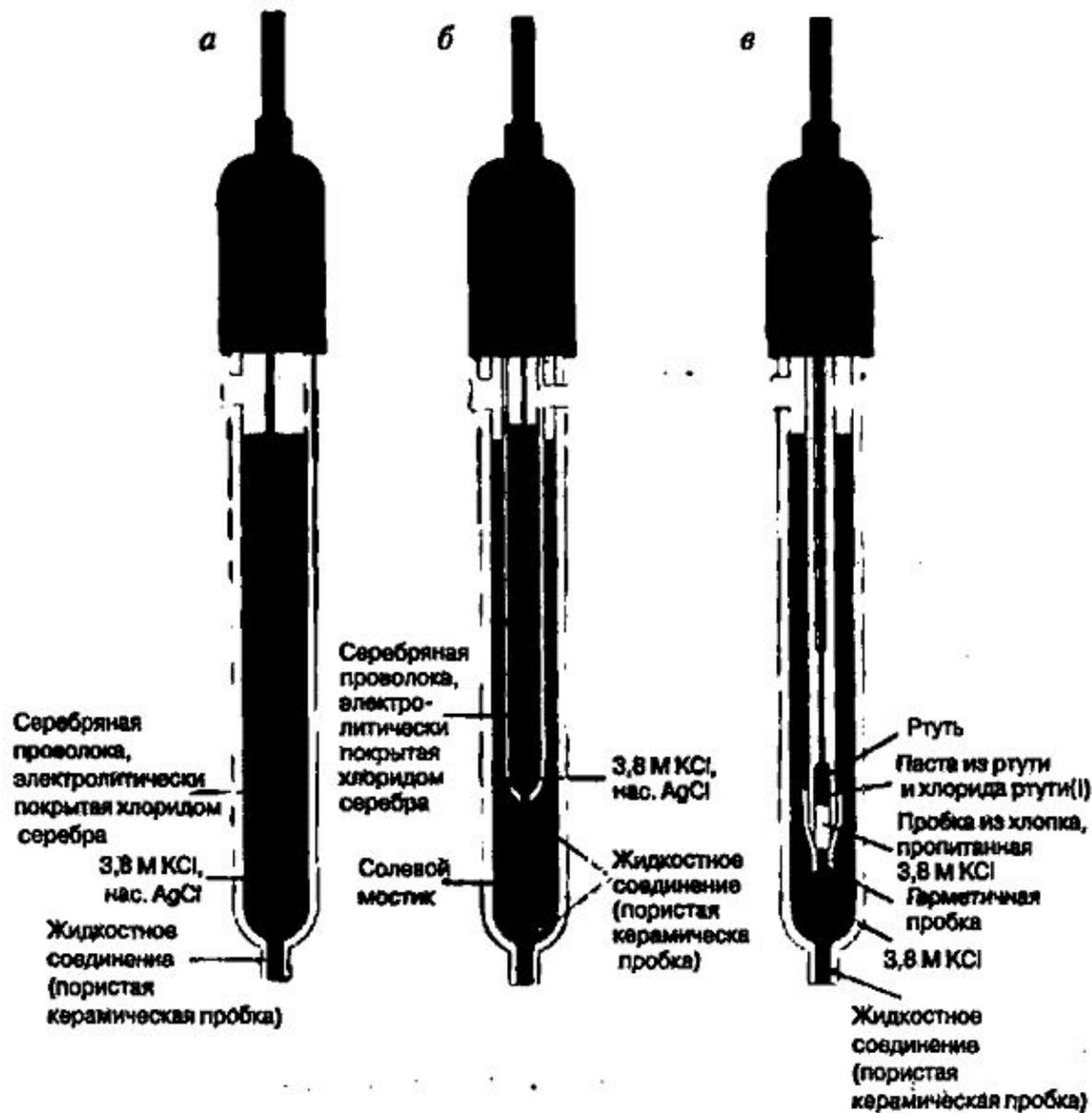


Рис.2. Электроды сравнения: а - хлоридсеребряный; б – хлоридсеребряный электрод с двойным жидкостным соединением; в – каломельный электрод.

Важными требованиями к электроду сравнения являются:
обратимость,
воспроизводимость и
стабильность во времени.

Ион-селективные электроды

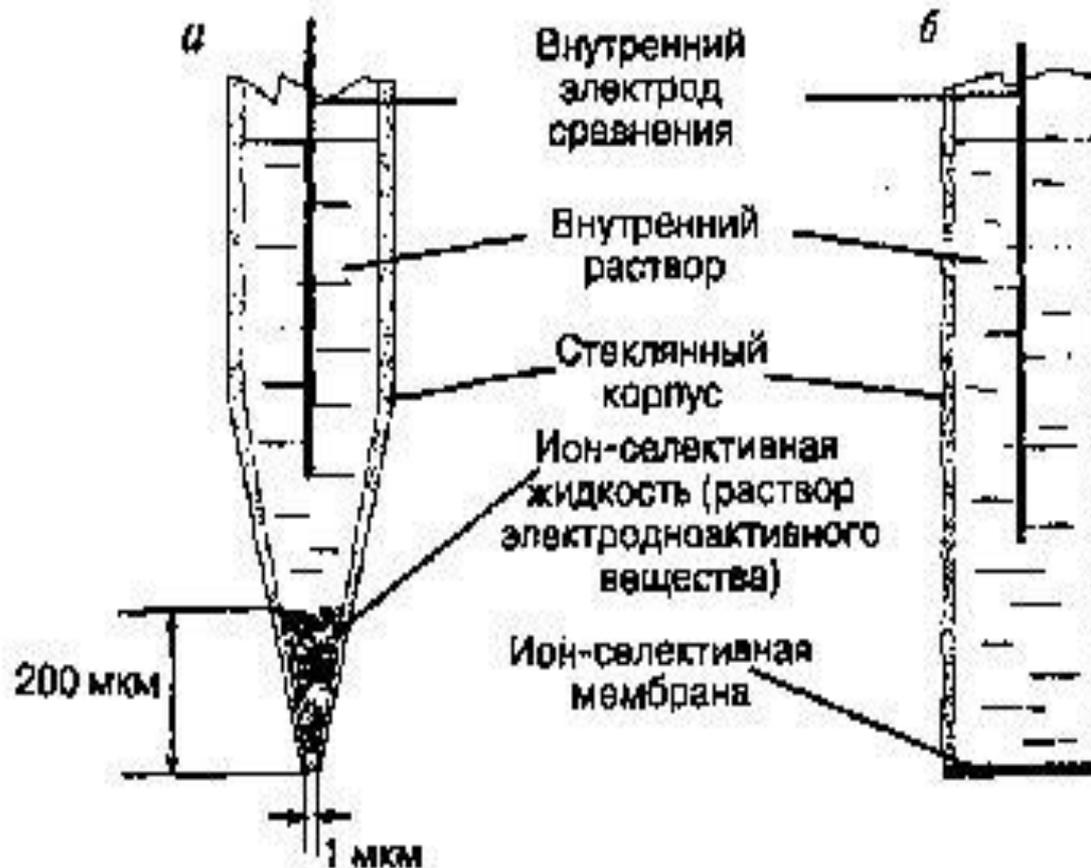


Рис.3. Ион-селективные электроды: а – микроэлектрод; б – мембранный макроэлектрод

$\Delta\varphi_1 \Delta\varphi_2 \Delta\varphi_j E_m \Delta\varphi_3$ Hg | Hg₂Cl₂, KCl (насыщ.) || солевой мостик || проба | мембрана | внутр. р-р,
 AgCl | Ag

$$E = (\Delta\varphi_1 + \Delta\varphi_2 + \Delta\varphi_3) + \Delta\varphi_j + E_m = \Delta\varphi_0 + \Delta\varphi_j + E_m$$

где $\Delta\varphi_0$ – потенциал электрода сравнения, не зависящий от концентрации определяемого иона;

$\Delta\varphi_j$ – потенциал жидкостного соединения;

E_m – мембранный потенциал (описывает поведение ион-селективного мембранного электрода).

Потенциометрический коэффициент селективности

$(K_{A,B}^{\text{пот}})$

Типы ион-селективных

электродов.

- *Первичные ион-селективные электроды:*

- а) электроды со стеклянной мембраной;

- б) кристаллические (твёрдофазные) мембранные электроды;

- в) электроды с жидкой мембраной:

- г) жидкие ионообменные мембранные электроды;

- д) электроды с жидкой мембраной с нейтральными носителями.

- *Сложные или многомембранные ион-селективные электроды:*

молекулярно-чувствительные устройства, такие, как газочувствительные или ферментные электроды.

- *Ион-селективные полевые транзисторы ИСТП:*

Эти типы электродов – гибриды ион-селективных электродов и полевых транзисторов из оксидов металлов

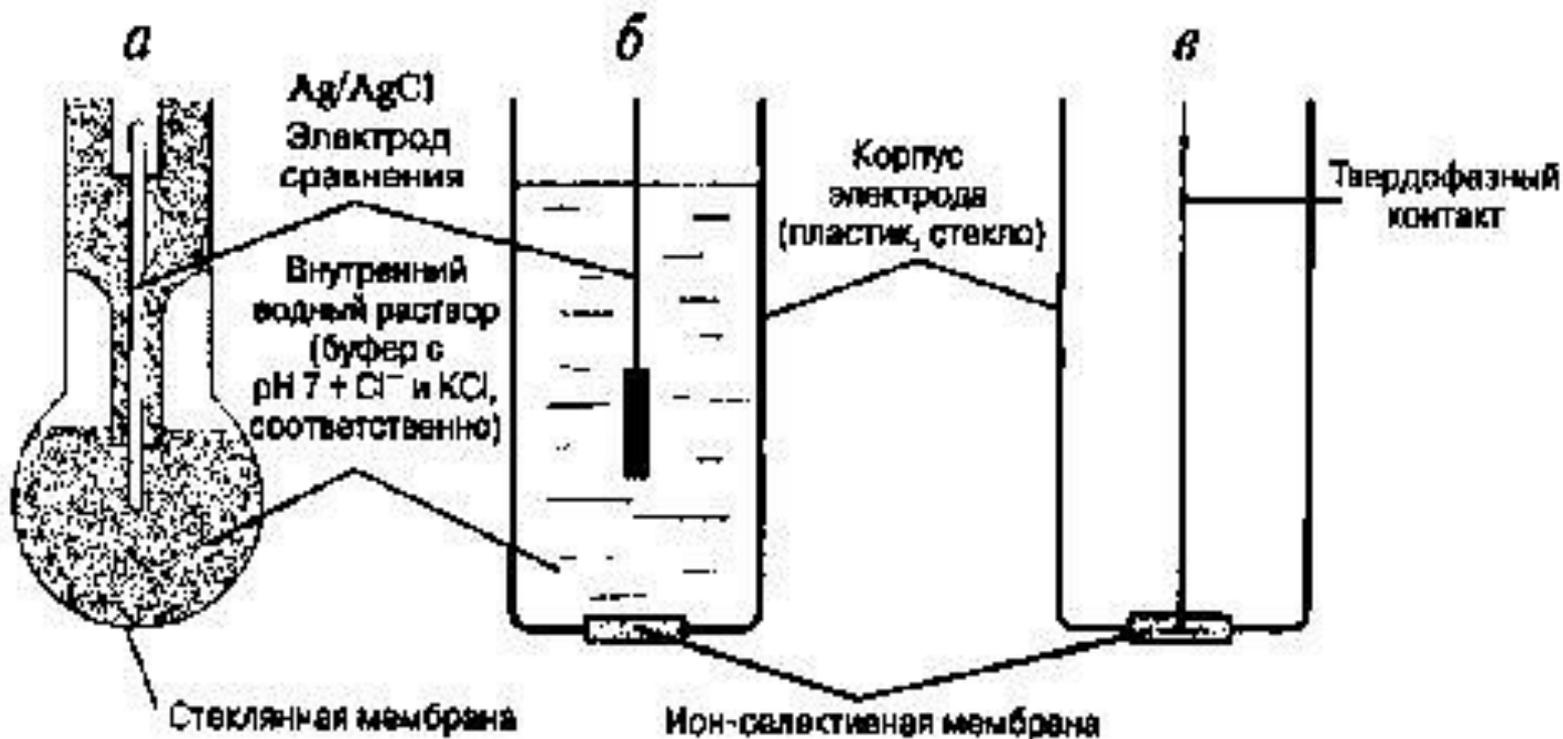


Рис.4. Ион-селективные электроды: а – стеклянный электрод; б – электрод с кристаллической мембраной; в – твердотельный электрод с кристаллической мембраной.

Потенциометрическое титрование

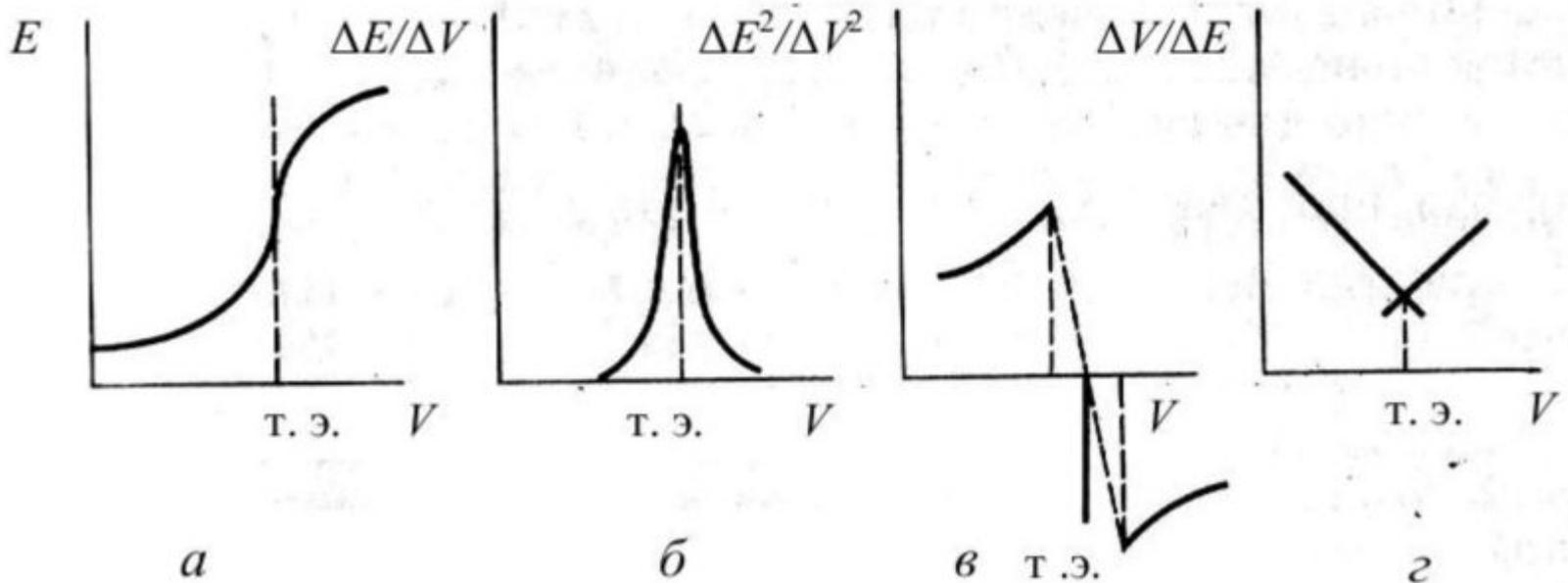


Рис.5. Нахождение точки эквивалентности по исходной кривой потенциометрического титрования(*a*), её первой (*б*) и второй (*в-г*) производной.

*Преимуществами метода
потенциометрического титрования по
сравнению с обычным титрованием
являются возможность:*

- ✓ титровать окрашенные растворы, когда цветные индикаторы неприменимы;
- ✓ определять нескольких веществ в смеси, не прибегая к их предварительному разделению.

Приборы в потенциометрии



ЛИС
NOVOLAB.RU



Полярограф

ИЯ

- разновидность вольтамперометрии с использованием индикаторного микроэлектрода из жидкого металла, поверхность которого периодически или непрерывно обновляется.

Индикаторным электродом в полярографии служит чаще всего ртутный капающий электрод. Также используются капающие электроды из жидких амальгам и расплавов, струйчатые электроды из жидких металлов и др.

Виды полярографии:

- ✓ постоянноточковая полярография;
- ✓ осциллополярография;
- ✓ полярография с разверткой I;
- ✓ разностная полярография;
- ✓ различные виды переменноточковой и импульсной полярографии и др.

Особенности метода:

- Быстрота аналитического определения, не превышающая нескольких минут;
- Большая чувствительность, позволяющая вести аналитические определения очень малых количеств исследуемого вещества;
- Независимость результатов определений от индивидуальных особенностей экспериментатора, так как о них судят по объективным показаниям чувствительного гальванометра;
- Возможность одновременно вести определение нескольких элементов, не прибегая к предварительному их разделению;
- Для выполнения анализа достаточно 3—5 мл раствора.

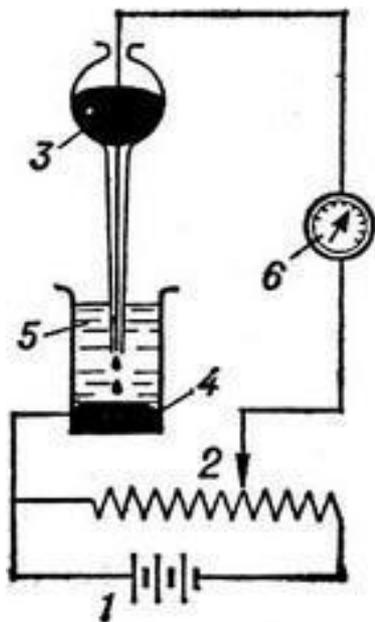


Рис. 1.

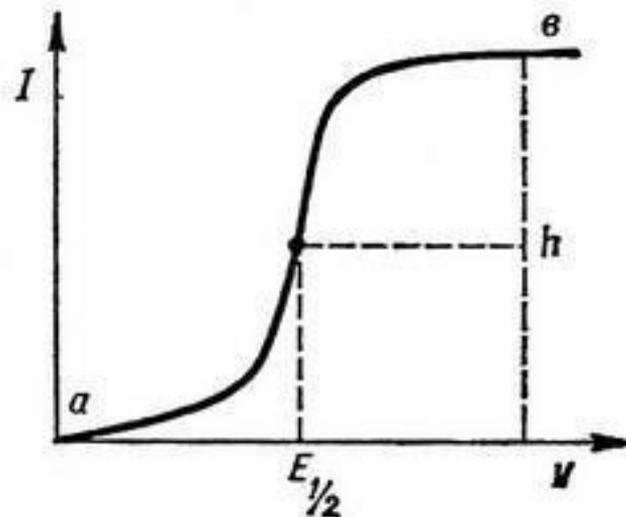


Рис. 2.

Рис. 1. Схема полярографа.

1- аккумулятор,
2 – потенциометр,
3 - капельный ртутный электрод,
4 - неполяризующийся электрод,
5 - анализируемый раствор,
6 – гальванометр.

Рис. 2. Полярограмма.

Диффузионный ток равен разности между предельным током и остаточным током. Он прямо пропорционален концентрации вещества в растворе. Высота волны H характеризует диффузионный ток и дает возможность определить концентрацию анализируемого вещества.

Потенциал, соответствующий току, который равен половине диффузионного тока, называется потенциалом полуволны. Он зависит от природы восстанавливаемого (или окисляемого) иона. Потенциал полуволны является важной характеристикой вещества и может служить для его идентификации.

График зависимости силы тока от потенциала капающего электрода называется полярограммой.

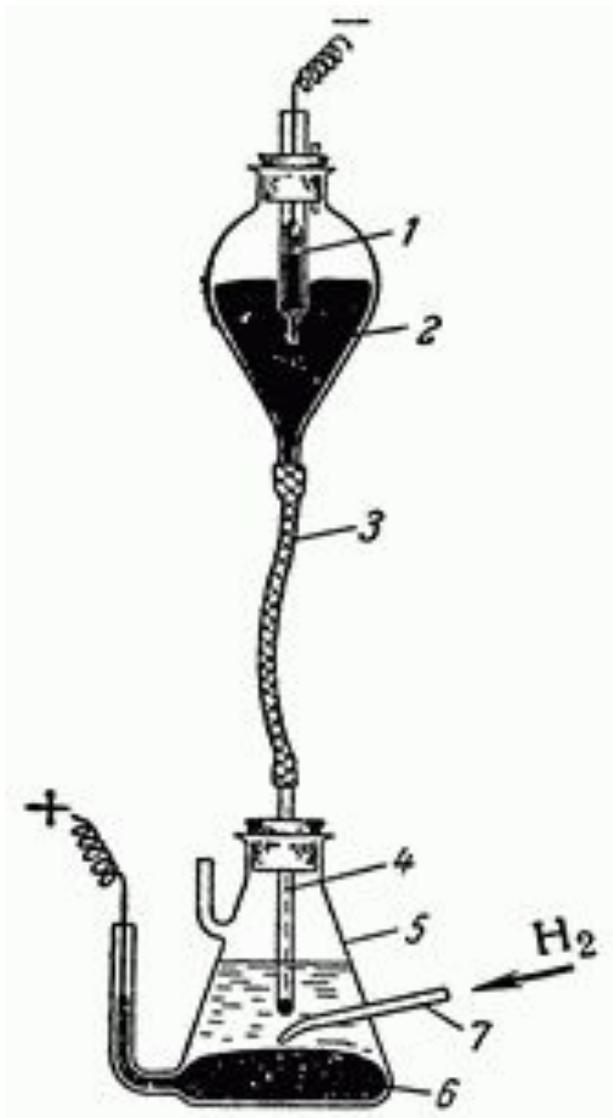


Рис. 3. *Схема простейшего капельного ртутного катода:*

1 — трубка с ртутью и платиновым контактом;

2 — резервуар (груша) со ртутью, питающей капельный ртутный катод;

3 — резиновая трубка, соединяющая резервуар со стеклянным капилляром;

4 — стеклянный капилляр, через который поступает ртуть (ртутный катод);

5 — электролизер;

6 — слой ртути, соединенный с платиновым контактом (ртутный анод);

7 — боковая трубка для пропускания водорода или азота с целью вытеснения кислорода.

Зависимость силы диффузионного тока от концентрации выражается уравнением, выведенным Ильковичем:

$$I = 605nD^{1/2}m^{2/3}\tau^{1/6}C$$

где I - сила тока, ; n — число электронов, принимаемых ионом при восстановлении; D — коэффициент диффузии иона, ; m — масса ртути, вытекающей из капилляра в 1 сек, ; τ — период капания, сек (время «жизни» одной капли); C — концентрация определяемого иона, .

Если полярографирование проводят с каким-нибудь одним типом ионов, то для них n и D являются величинами постоянными; случае, если работают с одним и тем же капилляром и с одной и той же скоростью вытекания ртути, то и произведение будет величиной постоянной и тогда:

$$I = KC$$

Для количественных определений в полярографии применяют метод калибровочных кривых, метод стандарта или метод добавок.

При применении метода калибровочных кривых снимают несколько полярограмм стандартных образцов. По высоте волны h и концентрации C строят калибровочную кривую. По высоте волны неизвестного образца определяют его концентрацию по калибровочной кривой.

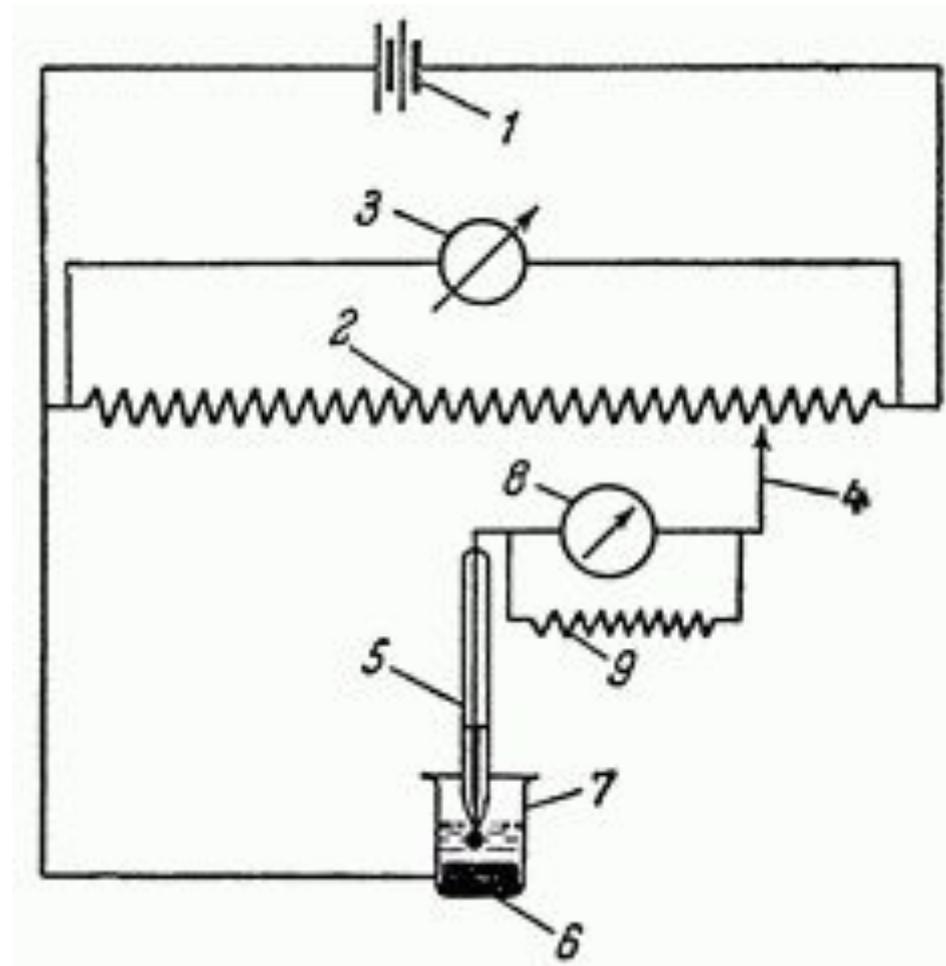
$$\frac{C_x}{C_{ст}} = \frac{h_x}{h_{ст}}$$

$$\frac{C_A}{C_{ст}} = \frac{h_A}{h_{ст}} \quad (h_{ст} = h_{общ} - h_A)$$

$$C_{ст} = \frac{C'_{ст} V_{ст}}{V_{ст} + V_A}$$

Рис. 4. Схема полярографической установки:

- 1 — батарея аккумуляторов;
- 2 — реохорд;
- 3 — вольтметр;
- 4 — подвижной контакт;
- 5, 6 — электроды;
- 7 — электролизер;
- 8 — гальванометр;
- 9 — сопротивление (шунт).



Приборы в

полярной графии

