



# **ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ**

## **ЛЕКЦИЯ 3**

# Преимущества ЭХ методов

- **Высокая чувствительность**  
(пределы определения до  $10^{-9}$  г),
- **воспроизводимость,**
- **возможностью автоматизации измерений,**
- **доступность измерительных приборов.**

# **ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ**

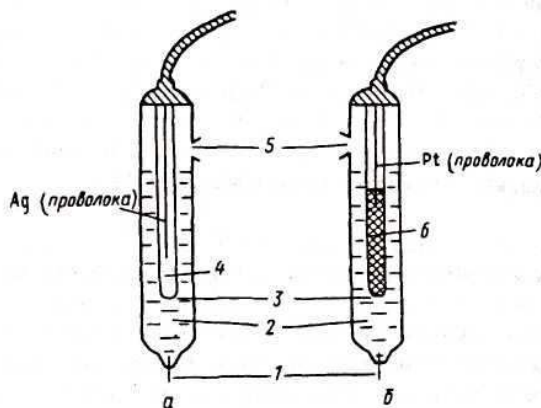
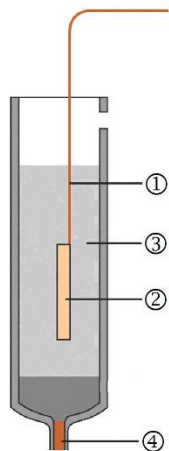
- **потенциометрические методы (измерение напряжения между электродами),**
- **полярография (измерение силы тока в процессе электролиза),**
- **кондуктометрия (измерение электропроводности),**
- **кулонометрия (измерение количества электричества),**
- **выделении исследуемого элемента в виде простого вещества путем электролиза (электрогравиметрия)**

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{ox}}{a_{Red}}$$

# Сущность потенциометрического метода. Типы электродов

- Уравнение Нернста

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{ox}}{a_{Red}}$$



- Электрод сравнения хлорсеребряный:
- 1 - серебряная проволока 1 - асбестовое волокно
- 2 - хлорид серебра 2 - раствор KCl (насыщенный)
- 3 - раствор KCl (насыщенный) 3 - отверстие для контакта
- 4 - асбестовое волокно 4 - раствор KCl (насыщенный), AgCl (тв.)
- 5 - отверстие для ввода раствора KCl

серебряный, ртутный, и  
водородный электроды

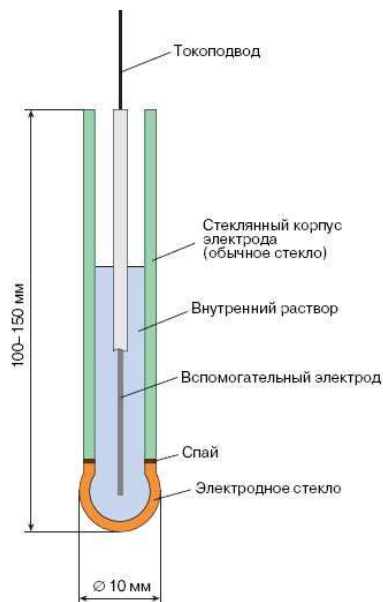
$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{M^{n+}}$$



- $E = 0,059 \lg a_{H^+}$ , откуда
- $E = -0,059 \text{p}a_{H^+}$  (или  $-0,059 \text{pH}$ ).

# Стеклянный электрод:

- Водород, растворенный в металле, образует с катионами  $H^+$  окислительно-восстановительную систему:



- 1 – стеклянная мембрана
- 2 - внутренний раствор
- 3 - вспомогательный электрод (хлорсеребряный)
- 4 - стеклянный корпус
- 5 – токоподвод

# Потенциометрическое титрование

- **точка стехиометричности устанавливается по изменению потенциала индикаторного электрода, обусловленному изменением концентрации одного из реагирующих компонентов.**

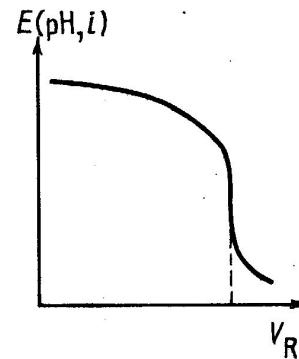


Рисунок 5.1-  
Кривая  
потенциметри-  
ческого  
титрования

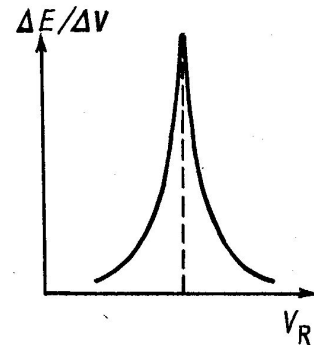
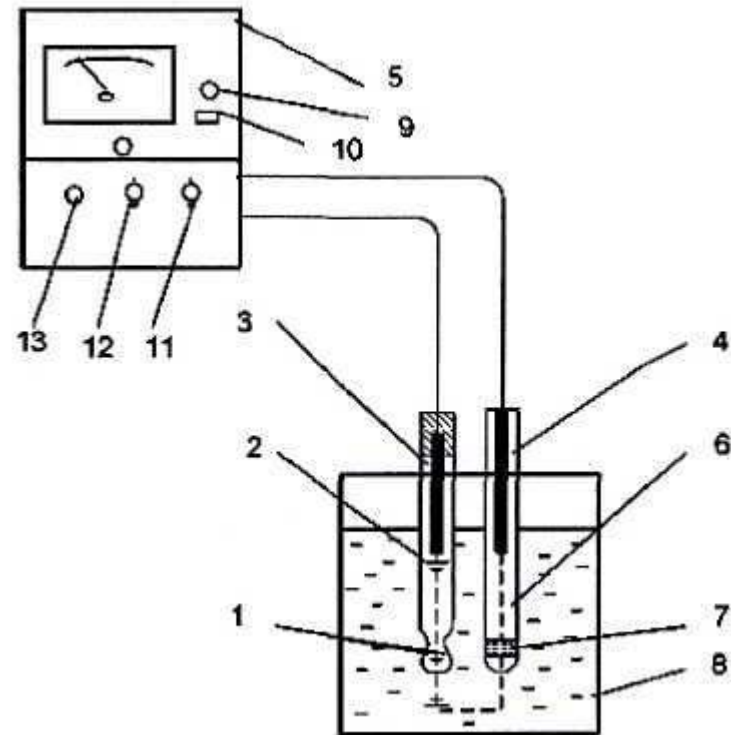


Рисунок 5.2 -  
Дифференциал-  
ная кривая  
потенциметри-  
ческого  
титрования

- **Схема потенциометрической установки для определения ионов натрия**
- **в анализируемом растворе**
- **1 - полый шарик из электродного стекла**
- **2 – натрийселективный стеклянный электрод**
- **3 - внутренний контактный электрод (хлорсеребряный)**
- **4 - хлорсеребряный электрод сравнения**
- **5 - иономер**
- **6 - электролитический контакт (NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> насыщенный)**
- **7 - пористая перегородка (асбестовая нить)**
- **8 - стаканчик с анализируемым раствором**





# Кулонометрия

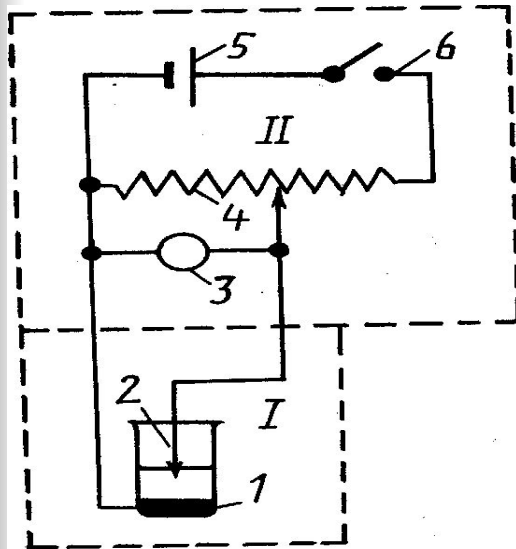
- $q/nF = \tau/M,$  (4)
- где  $q$  - количество электричества, (А·с) (вычисляется по произведению силы тока (в амперах) и времени (в секундах)).  $M$  — масса выделившегося вещества, г;  $n$  — число электронов, участвующих в реакции выделения вещества;  $F$  — постоянная Фарадея, равная  $9,65 \cdot 10^4$  Кл/моль.

## *прямая кулонометрия*

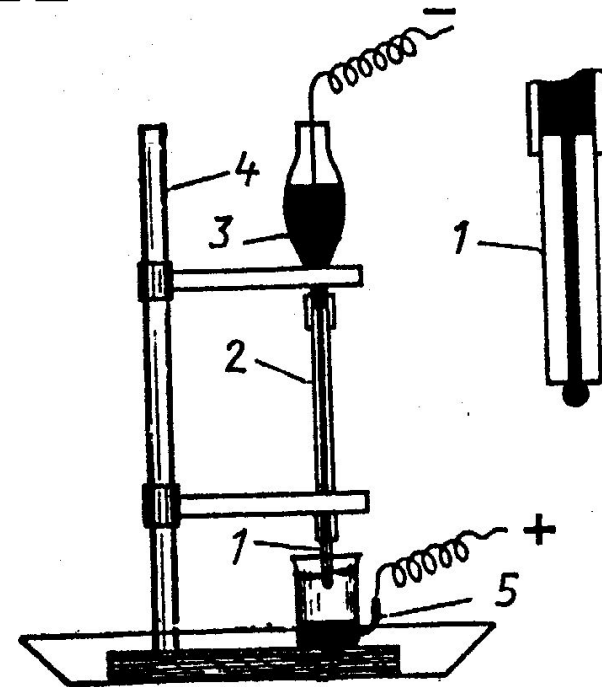
- Если исследуемый компонент восстанавливается на катоде, выбирается потенциал на 0,05-0,2В отрицательнее, чем потенциал полуволны.
- $I_t = I_0 \cdot \exp(-K \cdot t), \quad (5)$
- где  $I_t$ ,  $I_0$  - сила тока в момент отсчета и в начале электродной реакции соответственно;  $K$  - константа, зависящая от скорости диффузии, площади поверхности электрода и объема раствора.

$$Q = \frac{I_0}{2,303 \cdot K}$$

# ПОЛЯРОГРАФИЯ



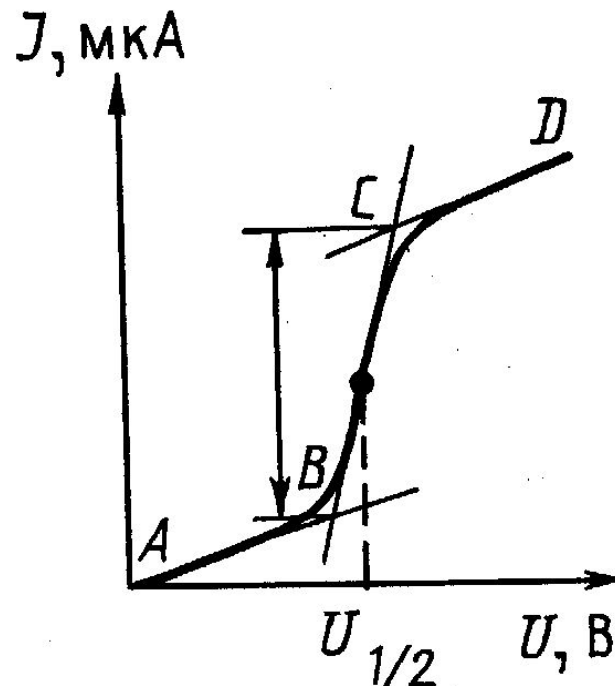
- Рисунок 6.1 - Схема полярографической установки:
- I - гальванический элемент; II - приспособление для поляризации электрода и регистрации тока;
- 1 - анод; 2 - катод; 3 - вольтметр; 4 - потенциометр; 5 - аккумулятор; 6 - выключатель.



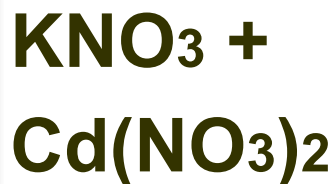
- Рисунок 6.2 - Электролитическая установка:
- 1 - капилляр; 2 - полихлорвиниловый шланг; 3 - груша с ртутью; 4 - штатив; 5 - электролизер

# Основы полярографического метода анализа

- $E_a - E_k = U$ ,
- где  $E_a$  и  $E_k$  - потенциалы анода и катода соответственно;  
 $U$  - напряжение.



$$E_k = -U$$



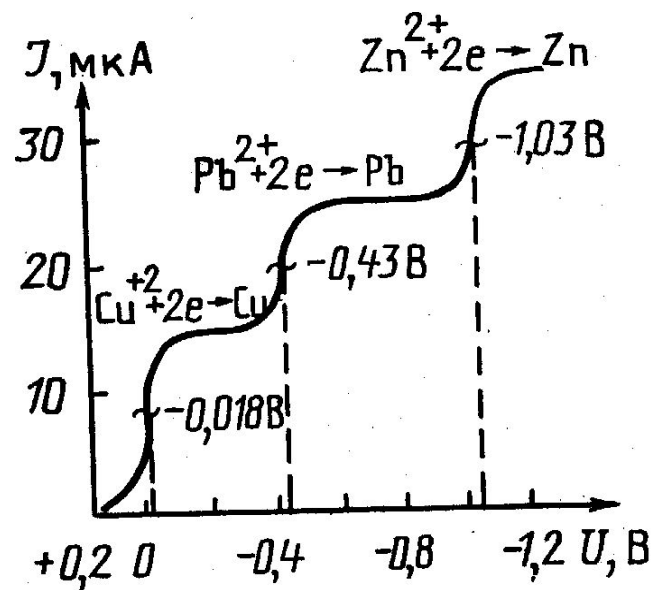
- Полярографическая волна
- Кривая, выражающая зависимость силы тока от приложенной разности потенциалов, называется *полярографической волной*.

# Общая характеристика полярографической волны

- Восстановление  $\text{Cd}^{2+}$  происходит в несколько стадий:
- 1) диффузия ионов к поверхности электрода;
- 2) передача электронов от электрода к иону (собственно процесс восстановления);
- 3) удаление продуктов восстановления от поверхности электрода (растворение металлического кадмия в ртути).

- *Сила предельного диффузионного тока :*

- $I_d = kC$



- Полярограмма восстановления ионов меди, свинца и цинка в растворе нитратов

# Качественный и количественный полярографический анализ

- метод градуировочного графика
- метод добавок
- уравнение Ильковича :

$$I_d = k c$$

- $10^{-8}$  г. Погрешности измерений  
2-3%.