

Электрохимические методы анализа

**Лекция 27. Общие вопросы.
Потенциометрический метод
анализа**

**Лектор к.х.н., доцент
Ю.Ю.Петрова**

Электрохимические методы

Электрохимические методы анализа и исследования основаны на изучении и использовании процессов, протекающих на поверхности электрода или в приэлектродном слое.

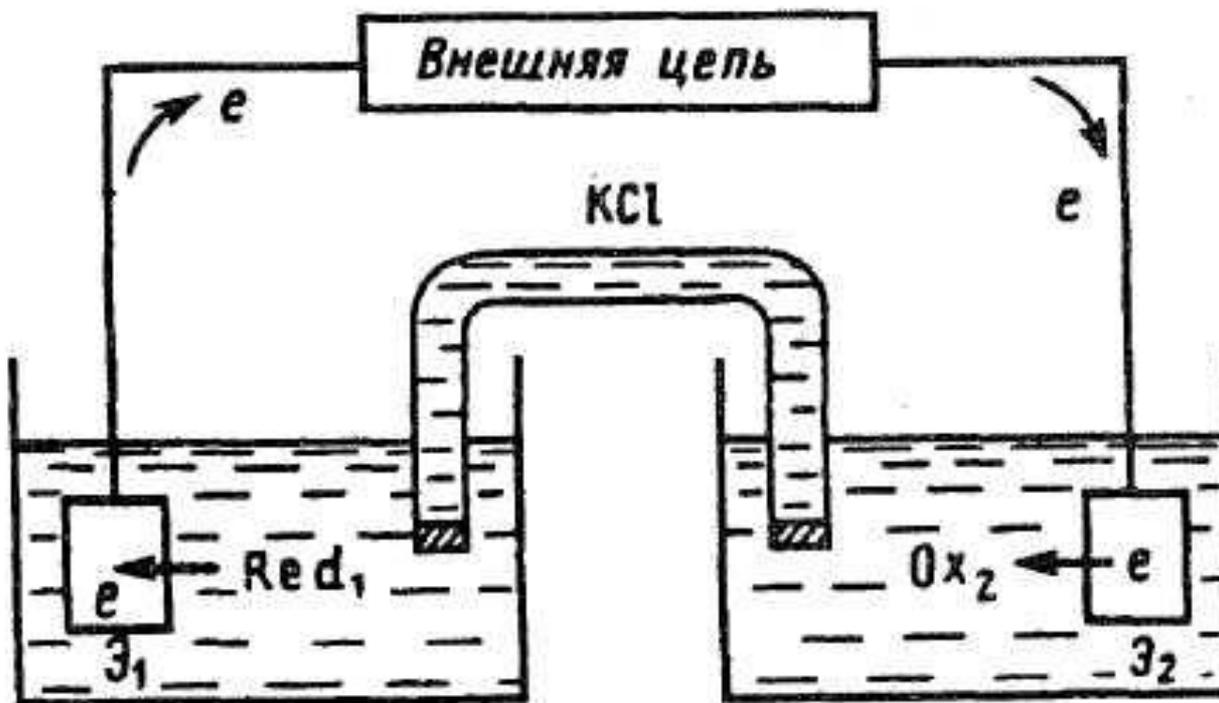
Любой электрический параметр (потенциал, сила тока, сопротивление и др.), функционально связанный с концентрацией определяемого компонента и поддающийся правильному измерению, может служить аналитическим сигналом.

Электрохимические методы

Различают прямые и косвенные 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, т. е. используют зависимость измеряемого параметра от объема титранта.
- Для любого рода электрохимических измерений необходима электрохимическая цепь или электрохимическая ячейка, составной частью которой является анализируемый раствор.

Электрохимическая ячейка и ее электрический эквивалент

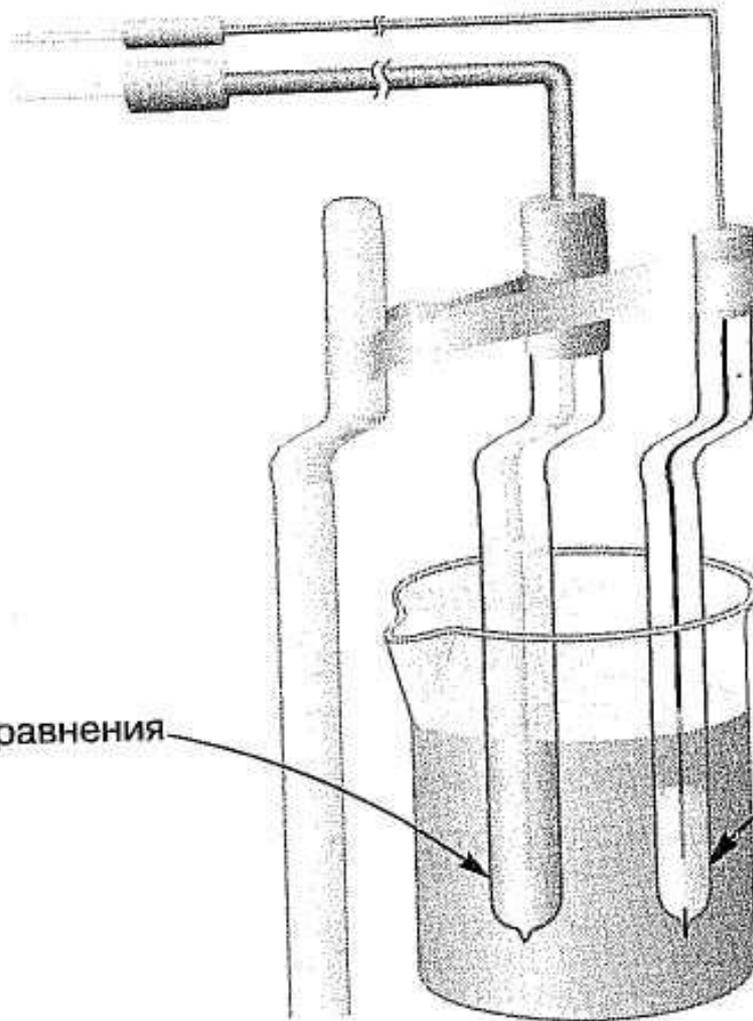


Ячейка для потенциометрических измерений

К потенциометру

Электрод сравнения

Индикаторный электрод



Диффузионный потенциал или потенциал жидкостного соединения

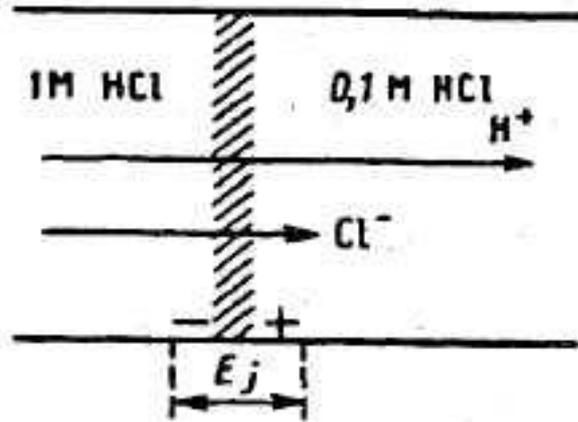


Схема возникновения диффузионного потенциала E_j на жидкостной границе 1 М HCl — 0,1 М HCl. (Подвижность ионов водорода почти в 5 раз выше подвижности ионов хлорида, поэтому со стороны более концентрированного раствора граница заряжена отрицательно.)

Причиной его возникновения является различие скоростей перемещения разных ионов через образовавшуюся жидкостную границу, зависящее при фиксированной разности концентраций только от подвижностей ионов.

Потенциалы жидкостных соединений при 25 °С*

| Жидкостная граница | E_p , мВ |
|--------------------------|------------|
| 0,1 М КСl 0,1 М NaCl | +6,4 |
| 3,5 М КСl 0,1 М NaCl | +0,2 |
| 3,5 М КСl 1 М NaCl | +1,9 |
| 0,01 М КСl 0,01 М HCl | -26 |
| 0,1 М КСl 0,1 М HCl | -27 |
| 3,5 М КСl 0,1 М HCl | +3,1 |
| 0,1 М КСl 0,1 М NaOH | +18,9 |
| 3,5 М КСl 0,1 М NaOH | +2,1 |
| 3,5 М КСl 1 М NaOH | +10,5 |

* По данным [G. Milazzo, *Electrochemie*. Vienna: Springer, 1952 and D. A. MacInnes and Y. L. Yeh, *J. Am. Chem. Soc.*, **43** (1921) 2563].

солевой
мостик

Испытуемый
раствор

Индикаторный электрод

Один из электродов электрохимической ячейки должен обратимо реагировать на изменение состава анализируемого раствора. Этот электрод, являющийся как бы зондом, называют *индикаторным*.

Индикаторный электрод не должен реагировать с компонентами раствора, поэтому для их изготовления применяют химически инертные токопроводящие материалы: благородные металлы (золото, платина, ртуть), углеродные материалы (графит, стеклоуглерод).

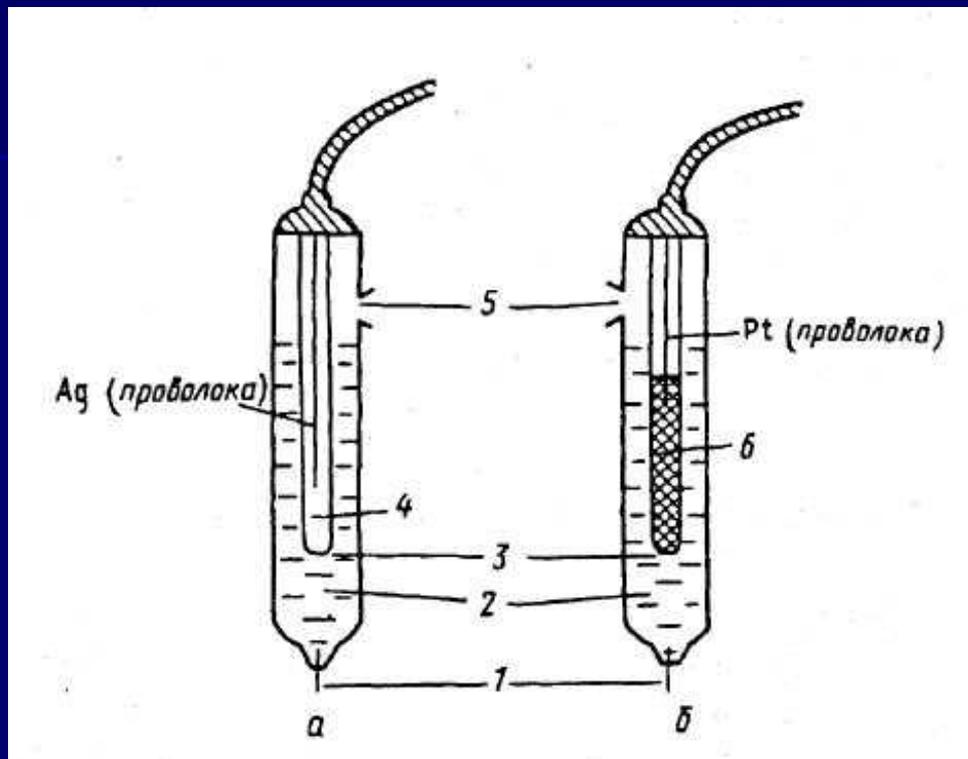
Электрод сравнения

Электрод сравнения должен обладать постоянным и не зависящим от состава раствора потенциалом. Иногда даже не обязательно знать его числовую величину, лишь бы она воспроизводилась от опыта к опыту и не изменялась при протекании через ячейку небольших токов.

А также иметь:

- низкое электрическое сопротивление,
- отсутствие влияния на состав анализируемого раствора,
- способность не вызывать появления значительного диффузионного потенциала,
- простота конструкции.

Хлоридсеребряный и каломельный электроды



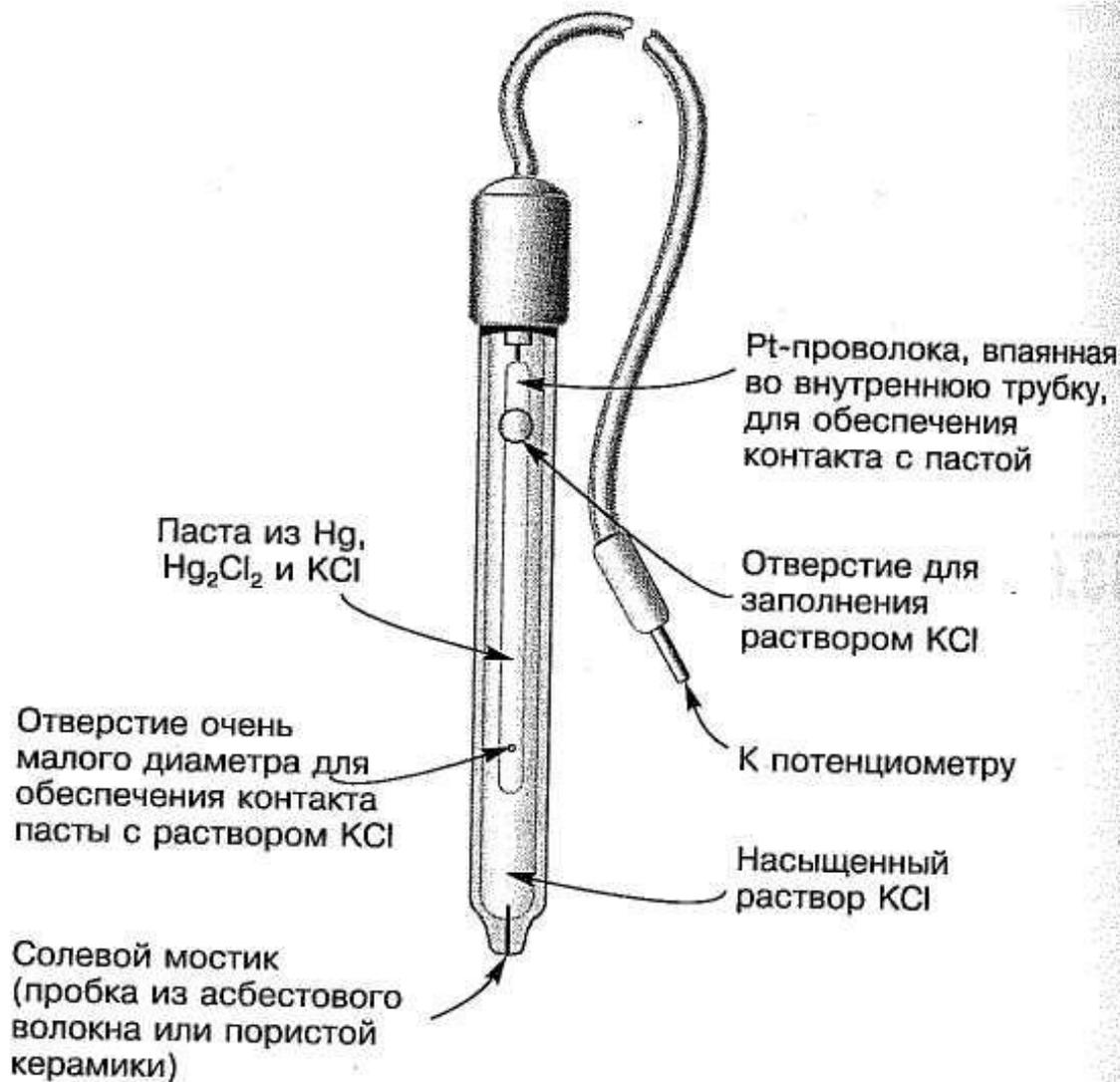
Электроды сравнения хлоридсеребряный (а) и каломельный (б) с двойным солевым мостиком:

1 — асбестовое волокно, обеспечивающее контакт с анализируемым раствором; 2 — внешний раствор KCl (насыщ.);

3 — крошечное отверстие для контакта; 4 — внутренний раствор KCl (насыщ.), AgCl (тв.); 5 — отверстие для ввода раствора KCl; б — паста из смеси Hg₂Cl₂, Hg и KCl (насыщ.)

Насыщенный каломельный электрод

С разрешения Arthur H. Thomas Company



Хлоридсеребряный и каломельный электроды

ХСЭ



$$E = E^0_{\text{AgCl/Ag,Cl}^-} - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-}$$

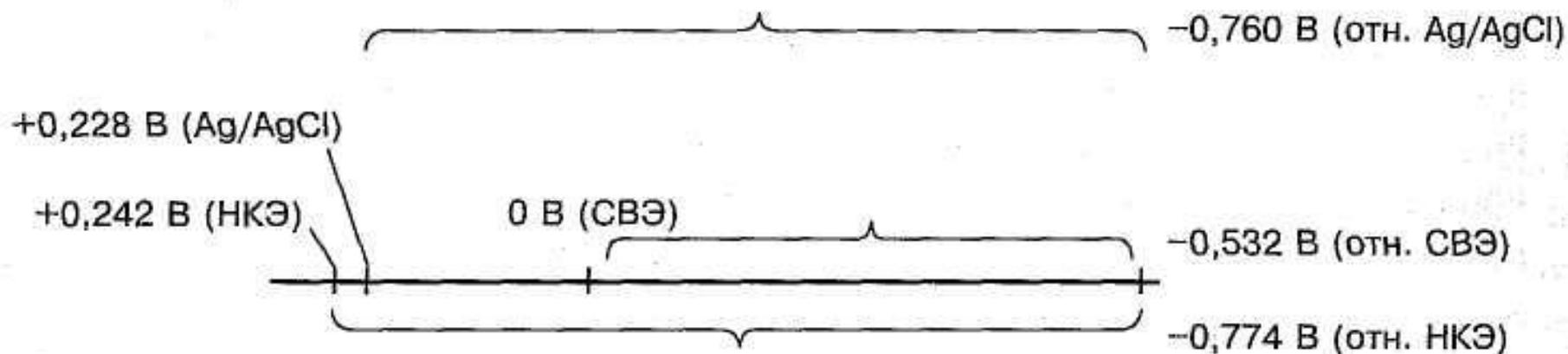
При 25 °С потенциал ХСЭ равен **0,222 ± 0,002 В** (относительно СВЭ).

НКЭ



При 25 °С потенциал **0,247 ± 0,001 В** (относительно СВЭ).

Схематическое представление пересчета величины потенциала относительно различных электродов сравнения



Гальванический элемент и электролитическая ячейка

В электрохимической ячейке, рассмотренной ранее, ток возникает в результате самопроизвольной химической реакции. Такие ячейки называют **гальваническими элементами**.

Но если измерительное устройство заменить активным инструментом, например источником постоянного напряжения, то эта же ячейка станет потребителем внешней энергии и будет работать в режиме **электролитической ячейки**. В этом случае, регулируя внешнее наложенное напряжение, можно не только изменить направление реакции, но и контролировать глубину ее протекания.

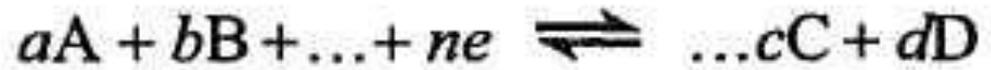
Равновесные электрохимические системы

В результате электрохимической реакции возникает фарадеевский ток.

При равновесии электрохимическая реакция протекает в обоих направлениях с одинаковыми скоростями, определяемыми плотностью тока обмена I_0 ($\text{A}\cdot\text{cm}^2$), $I_0 = |I_k| = |I_a|$. В этих условиях ток во внешней цепи не протекает и *систему называют равновесной*. Индикаторный электрод в условиях равновесия приобретает потенциал, называемый *равновесным*, E_p .

Равновесные электрохимические системы

- Критерием обратимости равновесных электрохимических систем служит подчинение уравнению Нернста. Для полуреакции:



$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_A^a a_B^b}{a_C^c a_D^d}$$

$$\frac{dE}{d \lg a_C} = -\frac{c}{n} 0,059,$$

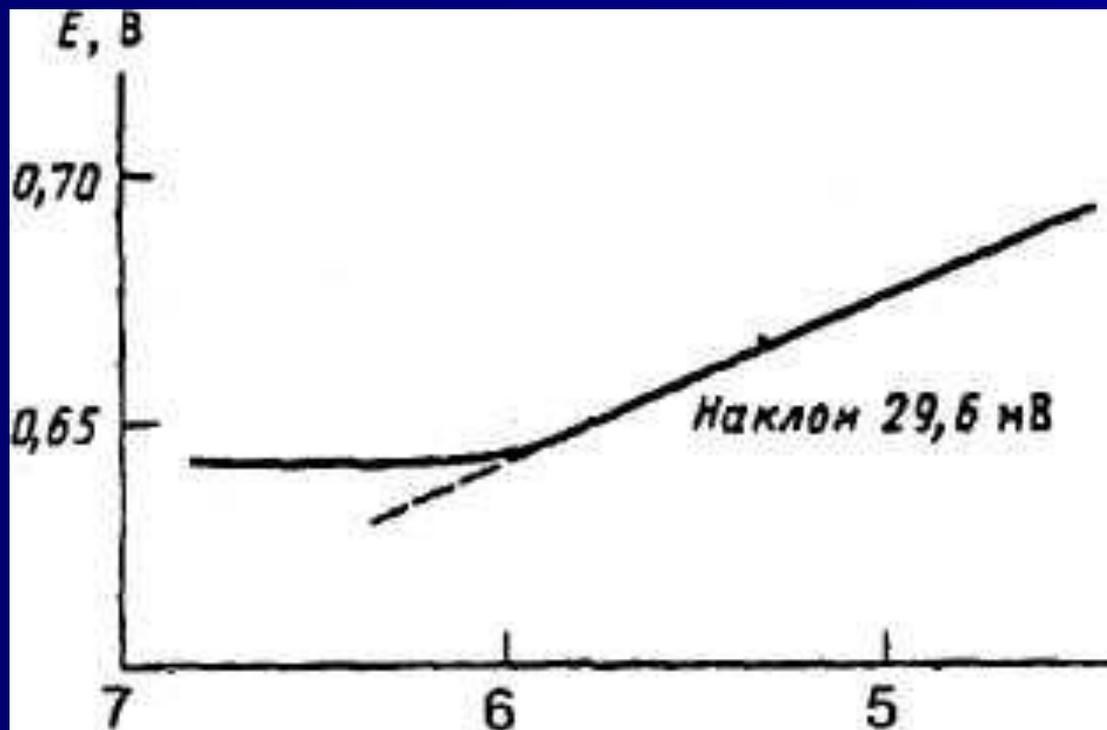
$$\frac{dE}{d \lg a_A} = +\frac{a}{n} 0,059$$

Равновесные обратимые электрохимические системы

Если эти уравнения выполняются для всех участников полуреакции, то окислительно-восстановительную систему называют **обратимой** или **нернстовской** :



Зависимость потенциала платинового электрода от концентрации брома в растворе с постоянной концентрацией бромид-иона:



$p\text{Br}_2$

Необратимые электрохимические системы

Известен, однако, ряд окислительно-восстановительных систем, не подчиняющихся уравнению Нернста ни при каких концентрациях. Такие системы принято называть необратимыми:



**Классификация электрохимических методов
анализа по измеряемому параметру электрохимической ячейки**

| Измеряемый параметр | Условия измерения | Метод |
|--|--|--------------------|
| Потенциал E , В | $I = 0$ | Потенциометрия |
| Ток I , мкА | $I = f(E_{\text{налож}})$ | Вольтамперометрия |
| Количество электричества Q , Кл | $I = \text{const}$ или $E = \text{const}$ | Кулонометрия |
| Удельная электропроводность κ , $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$ | L (1000 Гц) | Кондуктометрия |
| Масса m , г | $I = \text{const}$ или $E = \text{const}$ | Электрогравиметрия |

Потенциометрия

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.

Индикаторные электроды

В потенциометрии применяют:

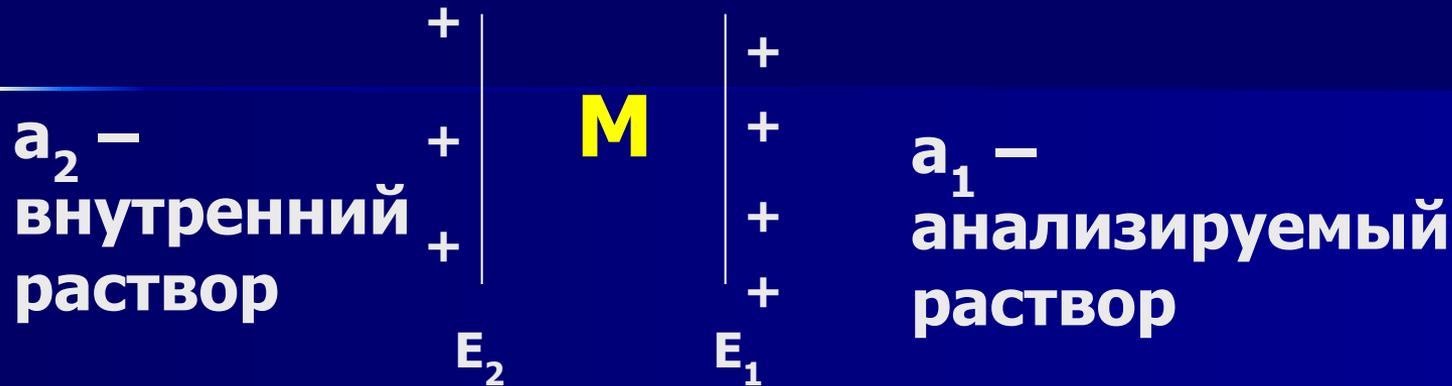
- 1) ***мембранные (ионселективные) и***
- 2) ***металлические индикаторные электроды.***

Мембранные электроды

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

Полупроницаемая мембрана — тонкая пленка, отделяющая внутреннюю часть электрода (внутренний раствор) от анализируемого и обладающая способностью пропускать ионы только одного вида (катионы или анионы).

Мембранный потенциал E_M

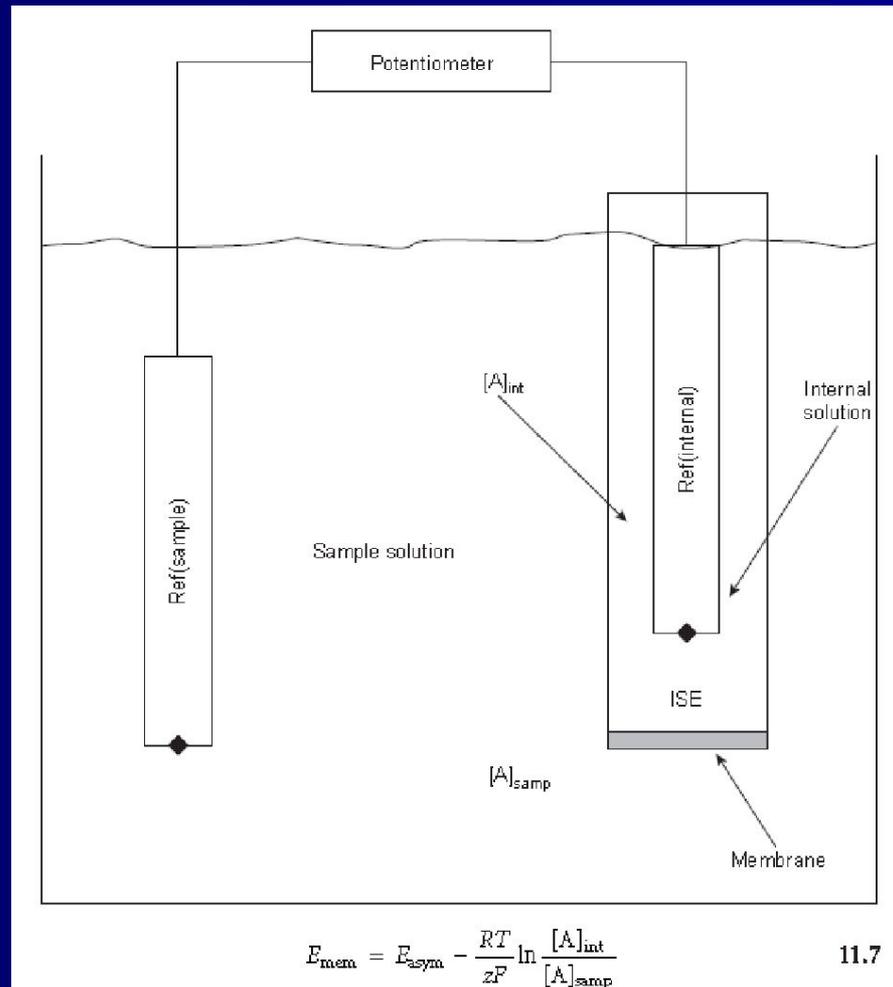


$$E_M = E_1 - E_2 = 0,059 \lg a_1 / a_2 .$$

Активность ионов A^+ во внутреннем растворе постоянна,
поэтому:

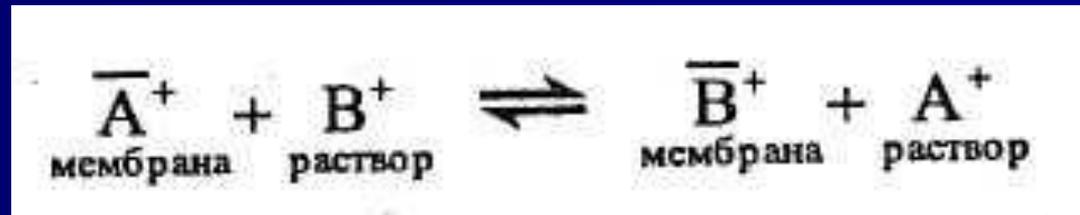
$$E_M = \text{const} + 0,059 \lg a_1$$

Electrochemical cell for potentiometry with an ion-selective membrane electrode



Селективность мембранного электрода

Любая мембрана в той или иной мере проницаема для всех ионов одного вида, 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:



Селективность мембранного электрода

- Потенциал мембранного электрода в растворе, содержащем кроме определяемого иона А посторонние ионы В, С и другие, описывается модифицированным уравнением Нернста (уравнением Никольского):

$$E_m = \text{const} + \frac{0,059}{z_A} \lg [a_A + k_{A,B}^{\text{пот}} a_B^{z_A/z_B} + k_{A,C}^{\text{пот}} a_C^{z_A/z_C} + \dots],$$

- где z_A — целое число, по знаку и величине равно заряду иона А (зарядовое число); z_B , z_C — то же, для ионов В и С; $k^{\text{пот}}$ — потенциометрический коэффициент селективности; const включает значения потенциалов внешнего и внутреннего электродов сравнения и зависит от природы мембраны.



