

Дисциплина: Методы геохимического опробования и анализа

Тема:

**Электрохимические методы.
Потенциометрический анализ
объектов окружающей среды**

Классификации электрохимических методов

Электрохимические методы

Методы, основанные на протекании электродной реакции

В отсутствие тока (потенциометрия)

При протекании тока (вольтамперометрия, кулонометрия)

Методы не связанные с протеканием электродной реакции (кондуктометрия)

Электрохимические методы

прямые

косвенные

инверсионные

Измеряемый сигнал	Электрохимический метод
Потенциал	Потенциометрия
Количество электричества (в Кулонах)	Кулонометрия
Электропроводность (conductivity)	Кондуктометрия
Зависимость тока (в Амперах) от напряжения (в Вольтах)	Вольтамперометрия
Ток (в Амперах)	Амперометрия

Потенциометрия

ПРИНЦИПИАЛЬНАЯ СХЕМА ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИХ измерений



Теоретические основы потенциометрии

Уравнение Нернста:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln a = E_0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg a \quad (1)$$

E – разность потенциалов,

E_0 – стандартная разность потенциалов,

R – универсальная газовая постоянная,

n – заряд иона,

F – число Фарадея,

a – активная концентрация (активность) ионов, моль/л

$$a = \gamma C \quad (2)$$

γ – коэффициент активности,

C – аналитическая концентрация, моль/л

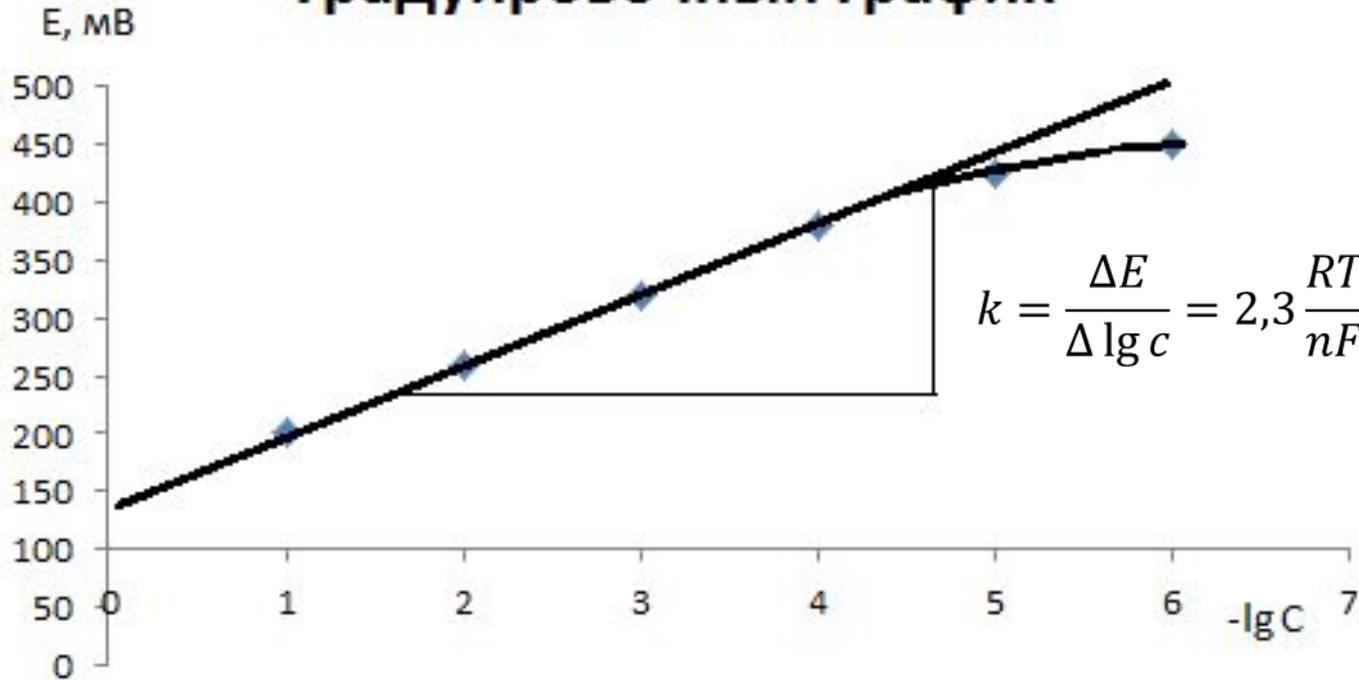
$$\gamma = f(\mathcal{J}) \quad \mathcal{J} = 1/2 \sum C_i \cdot z_i^2 \quad (3)$$

\mathcal{J} – ионная сила раствора

Количественные методы в прямой потенциометрии.

1. Метод градуировочного графика

Градуировочный график



$n = 1, \quad k = 56 \text{ мВ}$
 $n = 2, \quad k = 28 \text{ мВ}$
 $n = 3, \quad k = 19 \text{ мВ}$
При $t = 20^\circ \text{ C}$

Добавление регулятора ионной силы позволяет перейти от измерения активности к измерению концентрации:

$$E = E_0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg a = E_0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg \gamma C = E_0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg \gamma + \frac{2,3RT}{nF} \lg C = E_0' + \frac{2,3RT}{nF} \lg C$$

Количественные методы.

2. Калибровка по двум стандартным растворам

$$\dot{k} = \frac{\Delta E}{\Delta \lg c} = \frac{E_1 - E_2}{\lg C_1 - \lg C_2} \quad (4)$$

$$C_x = C_1 10^{\left[\frac{E_x - E_1}{k} \right]} \quad (5)$$

3. Калибровка шкалы прибора по двум стандартным растворам

Количественные методы. 4. Метод

В пробе: $E_1 = E_0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg C_{\text{пр}}$ (6)

В пробе с добавкой $V_{\text{ст}}$ мл стандартного раствора концентрации $C_{\text{ст}}$:

$$E_2 = E_0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{C_{\text{пр}}V_{\text{пр}} + C_{\text{ст}}V_{\text{ст}}}{V_{\text{пр}} + V_{\text{ст}}} \quad (7)$$

Вычтем из ур.(7) ур.(6):

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{C_{\text{пр}}V_{\text{пр}} + C_{\text{ст}}V_{\text{ст}}}{(V_{\text{пр}} + V_{\text{ст}})C_{\text{пр}}} \quad (8)$$

Решим ур.(8) относительно $C_{\text{пр}}$:

$$C_{\text{пр}} = \frac{C_{\text{ст}}V_{\text{ст}}}{V_{\text{ст}} + V_{\text{пр}}} \left(10^{\frac{\Delta E n F}{2,3RT}} - \frac{V_{\text{пр}}}{V_{\text{пр}} + V_{\text{ст}}} \right)^{-1} \quad (9)$$

Если $V_{\text{ст}} < 1\% V_{\text{пр}}$ ур.(9) упрощается: $C_{\text{пр}} = \frac{C_{\text{ст}}V_{\text{ст}}}{V_{\text{пр}}} \left(10^{\frac{\Delta E n F}{2,3RT}} - 1 \right)^{-1}$ (10)

к можно найти по двум стандартным растворам (ур.4) или путем

разбавления пробы с добавкой: $E_3 = E_0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{C_{\text{пр}}V_{\text{пр}} + C_{\text{ст}}V_{\text{ст}}}{V_{\text{пр}} + V_{\text{ст}} + V_{\text{разб}}}$ (11)

$$E_2 - E_3 = \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{V_{\text{пр}} + V_{\text{ст}} + V_{\text{разб}}}{V_{\text{пр}} + V_{\text{ст}}} \quad (12)$$

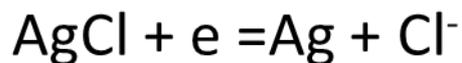
Из (12) найдем крутизну и подставим в (9) или (10).

Электроды в потенциометрии.

Электрод сравнен

Хлорсеребряный электрод:

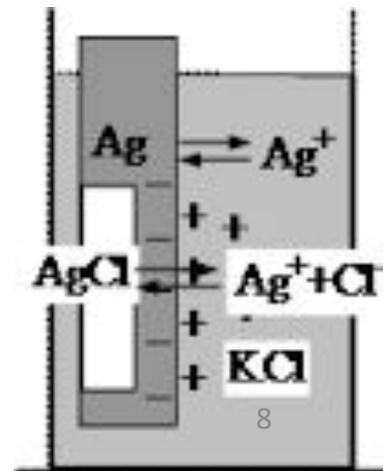
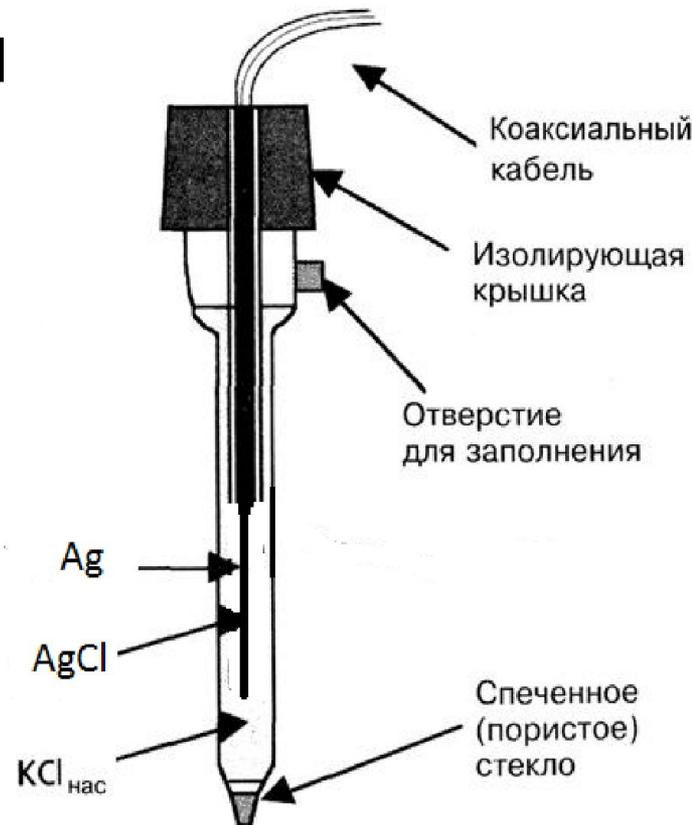
KCl, AgCl/Ag



$$\varphi = \varphi_o + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+} \quad (13)$$

$$\text{ПР}_{\text{AgCl}} = a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} \quad (14)$$

$$\varphi = \varphi_o + \frac{RT}{F} \ln \frac{\text{ПР}_{\text{AgCl}}}{a_{\text{Cl}^-}} = \varphi'_o - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} \quad (15)$$



Электроды в потенциометрии.

Ион-селективные электроды

1. Мембранные электроды с твердой мембраной:
 - стеклянные
 - кристаллические электроды на основе трудно-растворимых веществ
2. Жидкостные электроды
3. Косвенно-селективные электроды

Стеклянные электроды

$Ag, AgCl, HCl(0,1M) // \text{стекло} // \text{исследуемый раствор} / KCl(\text{насыщ.}), AgCl/Ag$

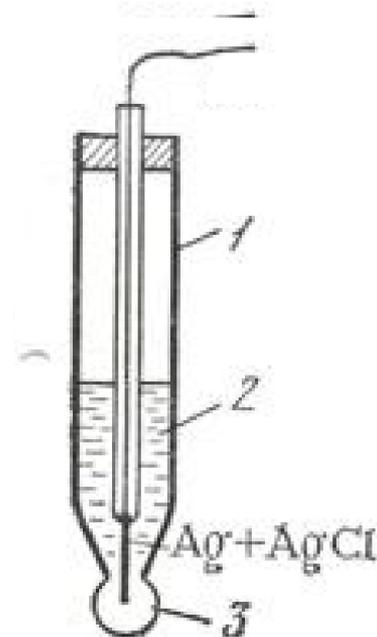
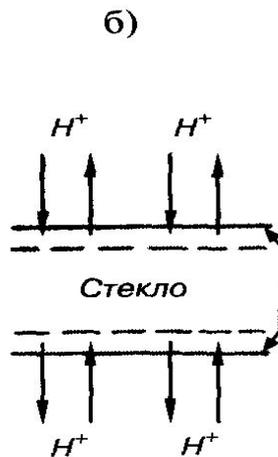
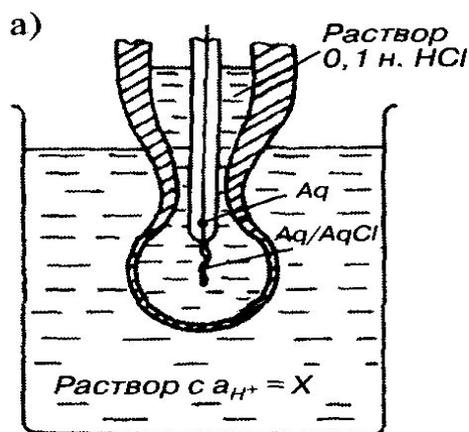
Уравнение Нернста:
$$E = E_0 + \frac{2,3RT}{F} \lg a_{H^+} \quad (16)$$

Уравнение Никольского:
$$E = E_0 + \frac{2,3RT}{F} \lg(a_{H^+} + K_{H^+Na^+} \cdot a_{Na^+}) \quad (17)$$

Если $a_{H^+} \gg K_{H^+Na^+} \cdot a_{Na^+}$, то применимо ур. (16).

Если $a_{H^+} \ll K_{H^+Na^+} \cdot a_{Na^+}$, то электрод чувствителен к Na^+ :

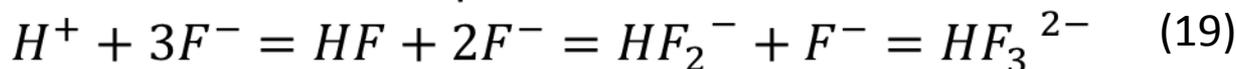
$$E = E_0' + \frac{2,3RT}{F} \lg a_{Na^+} \quad (18)$$



Кристаллические электроды на основе труднорастворимых веществ

F-селективный электрод ($\text{LaF}_3 + \text{EuF}_2$)

pH 2 - 10



$$E = E_0 - \frac{2,3RT}{F} \lg a_{\text{F}^-} \quad (21)$$

Сульфид-серебряный электрод (Ag_2S)

$$E = E_0 + \frac{2,3RT}{F} \lg a_{\text{Ag}^+} = E = E_0 + \frac{2,3RT}{2F} \lg \text{ПР} - \frac{2,3RT}{2F} \lg a_{\text{S}^{2-}} = E'_0 - \frac{2,3RT}{2F} \lg a_{\text{S}^{2-}}$$

$$\text{ПР} = a_{\text{Ag}}^2 \cdot a_{\text{S}^{2-}} \quad (23)$$

Галогенидные электроды ($\text{Ag}_2\text{S} + \text{AgGal}$)

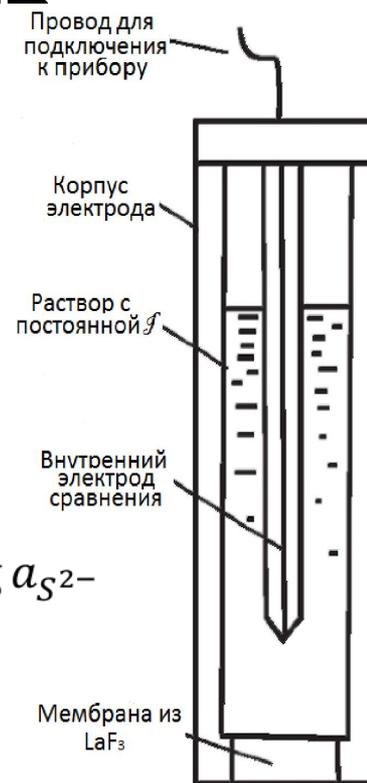
Пределы обнаружения: $\text{AgCl} + \text{Ag}_2\text{S}$ $5 \cdot 10^{-5}\text{M}$; $\text{AgBr} + \text{Ag}_2\text{S}$ $5 \cdot 10^{-6}\text{M}$; $\text{AgI} + \text{Ag}_2\text{S}$ 10^{-8}M .

Число мешающих ионов уменьшается в ряду: $\text{Cl} - \text{Br} - \text{I} - \text{S}$.

$$E = E_0 + \frac{2,3RT}{F} \lg(a_{\text{Br}^-} + K_{\text{Br}^- \text{Cl}^-} \cdot a_{\text{Cl}^-}) \quad (24)$$

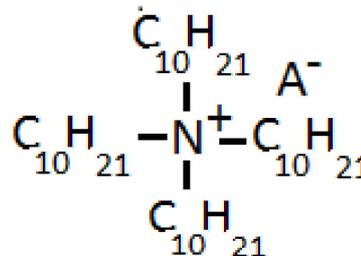
$$K_{\text{Br}^- \text{Cl}^-} = \frac{\text{ПР}_{\text{AgBr}}}{\text{ПР}_{\text{AgCl}}} = \frac{5,3 \cdot 10^{-13}}{1,78 \cdot 10^{-10}} = \frac{1}{350} \quad (25)$$

значит только 350 кратный избыток Cl^- будет существенно влиять на потенциал ИСЭ.



Жидкостные ионообменные электроды

1. Анионообменные электроды
(напр. нитрат-селективный)

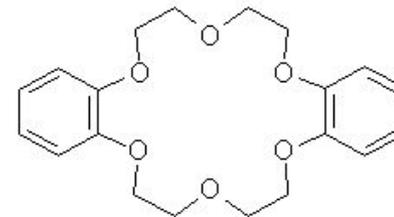
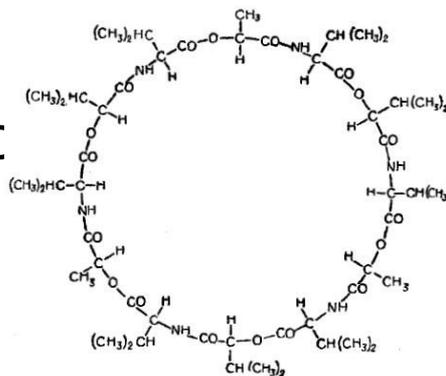


Селективность ионного обмена возрастает в ряду:



2. Катионообменные электроды (напр. кальций-селективный) $\left(\begin{array}{c} \text{C}_{10}\text{H}_{21}-\text{O} \\ | \\ \text{C}_{10}\text{H}_{21}-\text{O} \end{array} \right)_2 \text{P}=\text{O} \text{Ca} \quad \text{B} (\text{O-Ph})_4^-$

3. Электроды на основе нейтральных переносчиков



Косвенно-селективные электроды

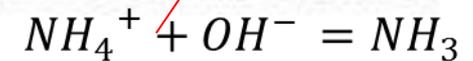
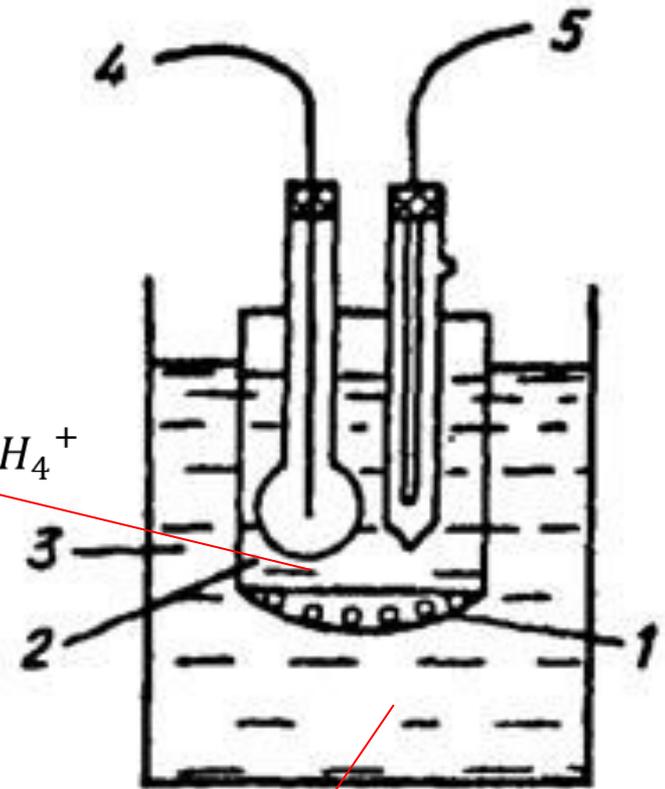
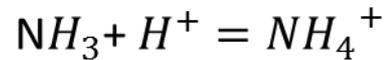
Газ-селективные электроды

(1- гидрофобная мембрана,

2- внутренний электролит –раствор NH_4Cl ,

3 – проба, 4 – стеклянный электрод,

5 – электрод сравнения)

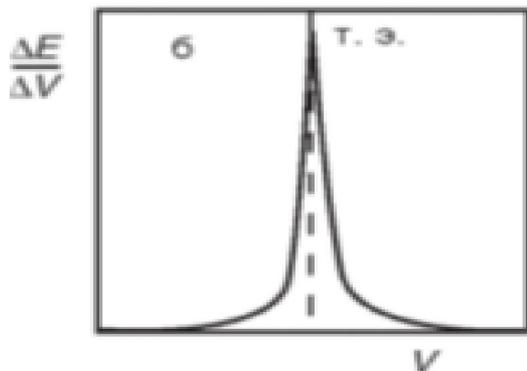
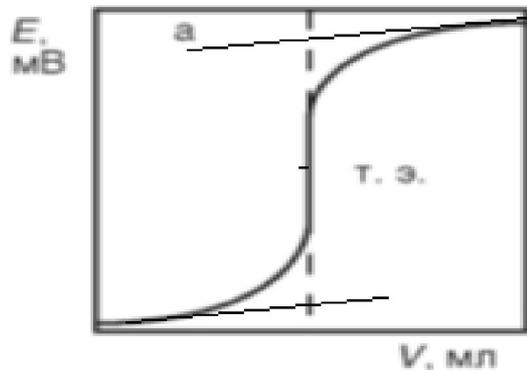


Ферментные электроды

Фермент на поверхности электрода селективно расщепляет вещество пробы, а электрод реагирует на продукт расщепления

Потенциометрическое титрование

- Кислотно-основное титрование (определение кислотности почв, суммы поглощенных оснований, емкости катионного обмена и т.д.)
- Осадительное титрование (определение хлоридов аргентометрическим методом, определение сульфатов со свинец-селективным электродом)
- Комплексометрическое титрование (определение жесткости)
- Окислительно-восстановительное титрование (определение перманганатной, бихроматной окисляемости)



V , мл	ΔV , мл	E , мВ	ΔE , мВ	$\Delta E / \Delta V$
5,00		250		
	0,10		13	130
5,10		263		
	0,10		28	280
5,20		291		
	0,10		100	1000
5,30		391		
	0,10		55	550
5,40		446		
	0,10		22	220
5,50		468		
	0,10		10	100
5,60		478		

Титрование до фиксированного потенциала

● определение хлоридов аргентометрическим титрованием

$$\text{ПР}_{AgCl} = a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-} \approx [Ag^+] \cdot [Cl^-] = 17 \cdot 10^{-10} \quad (26)$$

$$[Ag^+] = [Cl^-] = \sqrt{\text{ПР}} = 1,26 \cdot 10^{-5} \quad (27)$$

$$E_{\text{ЭКВ}} = E_0 - \frac{2,3RT}{nF} \lg C_{Cl^-} = E_0 - \frac{2,3RT}{nF} \lg 1,26 \cdot 10^{-5} = E_0 + 56 \cdot 4,898$$

$$E_{[Cl^-]=10^{-3}} = E_0 - \frac{2,3RT}{nF} \lg 10^{-3} = E_0 + 56 \cdot 3 \quad (29)$$

$$E_{\text{ЭКВ}} = E_{[Cl^-]=10^{-3}} + 110 \quad (30)$$

Принцип измерения ЭДС

Компенсационный метод

1 – неизвестная ЭДС,

2 - известная переменная ЭДС

Когда $E_1 = E_2$, ток в цепи равен нулю.

Некомпенсационный метод

$$I = \frac{\text{ЭДС}}{R_i + R_{\Pi}} \quad (31)$$

$$U = \text{ЭДС} - IR_i \quad (32)$$

$$U = \text{ЭДС} - \frac{\text{ЭДС} \cdot R_i}{R_i + R_{\Pi}} = \text{ЭДС} \frac{R_{\Pi}}{R_i + R_{\Pi}} \quad (33)$$

$$\text{Если } R_{\Pi} \gg R_i, \text{ то } U = \text{ЭДС}. \quad (34)$$

$$R_{\Pi} \approx 10^8 - 10^{15} \text{ Ом.}$$

