

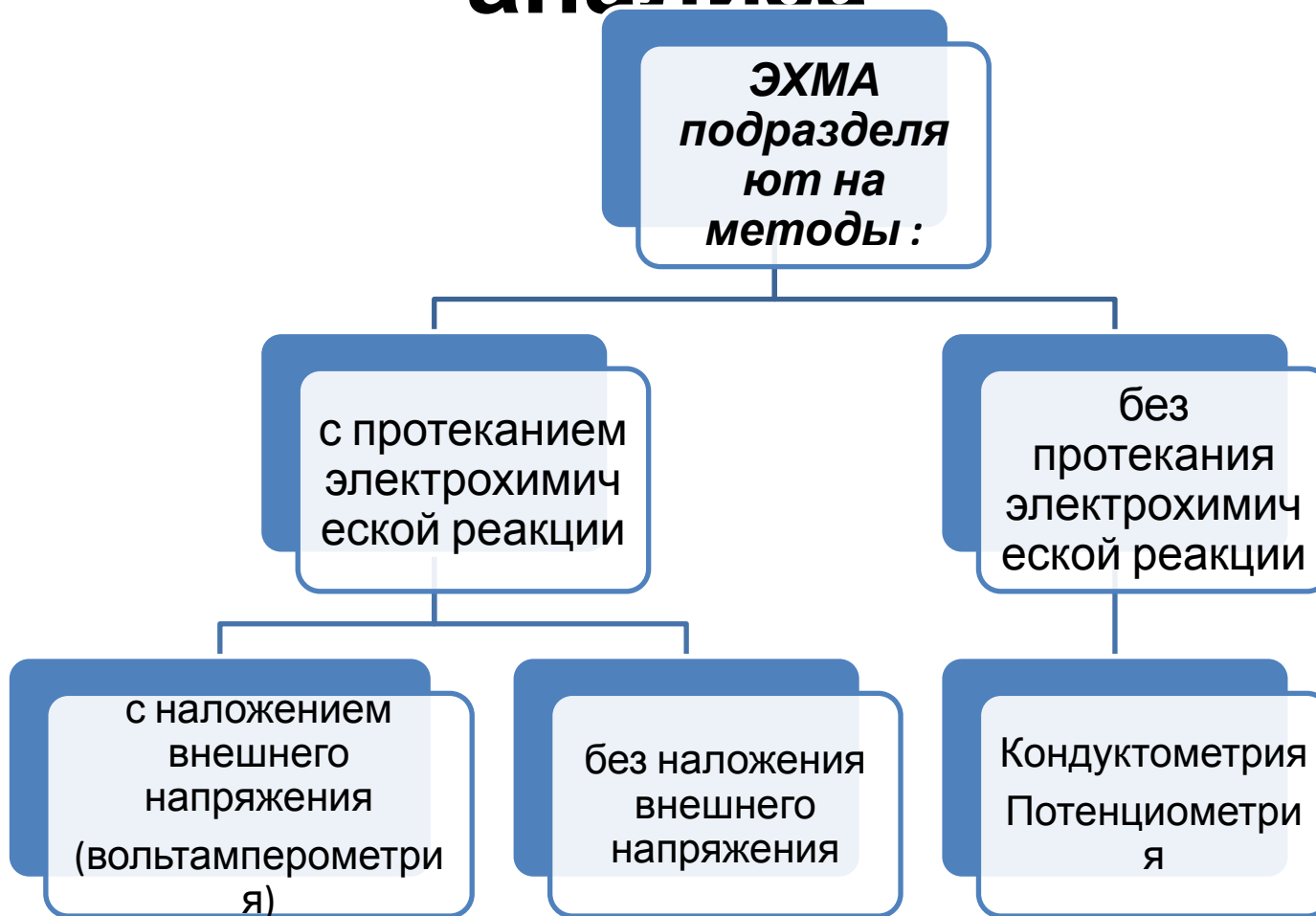
Электрохимические методы анализа

***Определение:* ЭХМА - это методы
качественного и количественного
анализа веществ, основанные на
электрохимических процессах,
протекающих в исследуемом растворе
или на границе соприкасающихся фаз
и связанных с изменением структуры,
химического состава или
концентрации**

Классификация.

- ***ЭХМА подразделяют на методы :***
- 1. с протеканием электрохимической реакции
- 2. без протекания электрохимической реакции
- ***Первая группа методов включает методы:***
- 1.1. с наложением внешнего напряжения
- 1.2. без наложения внешнего напряжения

Классификация электрохимических методов анализа



По измеряемому параметру ЭХМА подразделяются на:

Название метода	Измеряемая величина	Функциональная зависимость	Косвенный метод-титрование
<i>Потенциометрия</i>	Е, В	$E=f(C)$	Потенциометрическое
<i>Вольтамперометрия</i>	I, мкА	$I=f(E)$	Амперометрическое
<i>Кулонометрия</i>	Q, Кл	$Q=f(C)$	Кулонометрическое
<i>Кондуктометрия</i>	κ , См/см	$\kappa=f(C)$	Кондуктометрическое

Основные понятия и термины.

- **Электрод - система из двух электропроводящих фаз, одна из которых имеет электронную проводимость, а другая - ионную.**

Электроды подразделяют на ***индикаторные, вспомогательные и сравнения.***

Пример электрода - металл, погруженный в раствор соли этого металла.

Основные понятия и термины.

- **Потенциал электрода** - это потенциал, возникающий на границе раздела фаз вследствие образования двойного электрического слоя. При отсутствии тока через электрод его потенциал имеет равновесное значение, определяемое по уравнению Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Me^{n+}]}{[Me^0]}$$



W. Nernst.

**Вальтер Нернст.
(1864–1941)**

**Один из
ОСНОВОПОЛОЖНИКОВ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
(1864–1941)**

Основные понятия и термины

- **Поляризация электрода** - изменение значения его потенциала при протекании через электрод электрического тока
- **Электрохимическая реакция** - гетерогенная реакция, в ходе которой электроны переходят через границу раздела фаз, то есть через электрод протекает электрический ток.

ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ

- ***Определение:*** потенциометрия - метод определения концентрации веществ *непосредственным* измерением ***потенциала*** индикаторного электрода по отношению к электроду сравнения.

Типы электродов, используемых в потенциометрии

- **Индикаторные электроды:**
- *окислительно-восстановительные* электроды, например, платиновый в контакте с окислительно-восстановительной системой
- *металлические* - I, II и III рода
- *мембранные* ионселективные электроды

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ

- Это инертные электроды, их потенциал обратимо зависит от соотношения концентраций окислительно-восстановительной пары, присутствующей в растворе, согласно уравнению Нернста, например, в растворе, содержащем Fe^{2+} и Fe^{3+} , потенциал платинового электрода будет равен:
$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

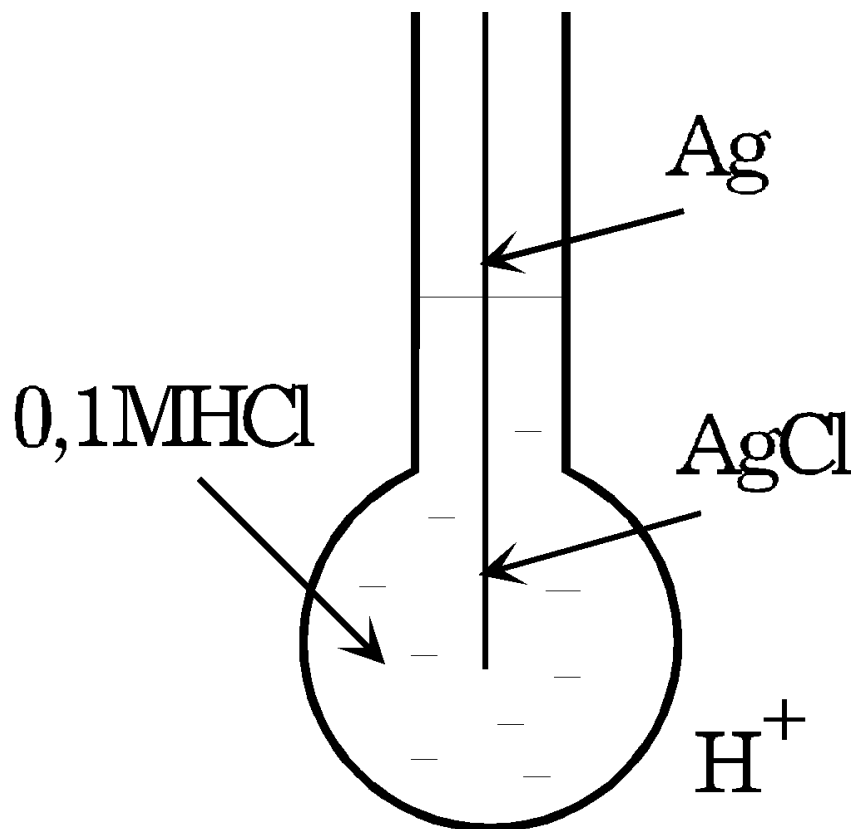
Металлические электроды

- **I рода** - металл в растворе своей соли, например Ag в растворе AgNO_3 , Cu в растворе CuSO_4 ,
- **II рода** - металл, покрытый своей малорастворимой солью и опущенный в раствор, содержащий анион этой соли, например $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$, $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$,
- **III рода** - металл, покрытый малорастворимой солью и опущенный в раствор, содержащий другой катион, образующий малорастворимое соединение с этим анионом, например, ртутный электрод, опущенный в насыщенный раствор $\text{Hg}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и CaC_2O_4 , содержащий избыток ионов кальция

Мембранные ионселективные электроды

- изготовлены на основе твердых или жидких мембран, главным свойством которых является проницаемость определенного вида ионов в направлении от раствора с большей активностью этих ионов к раствору с меньшей активностью. В результате такого перемещения на поверхности мембраны возникает потенциал, препятствующий дальнейшему перемещению ионов, который будет зависеть от разности активностей ионов в растворе по обе стороны мембраны.

Стеклянный электрод



$$E = K - 0,059 \lg a(\text{H}^+) = K + 0,059 \text{ pH}.$$

Типы электродов, используемых в потенциометрии

- **Электроды сравнения:** электроды, потенциал которых не зависит от концентрации ионов, участвующих в электродной реакции, чтобы при измерении их потенциал всегда оставался постоянным. Этим требованиям удовлетворяют электроды II рода - хлоридсеребряный и каломельный

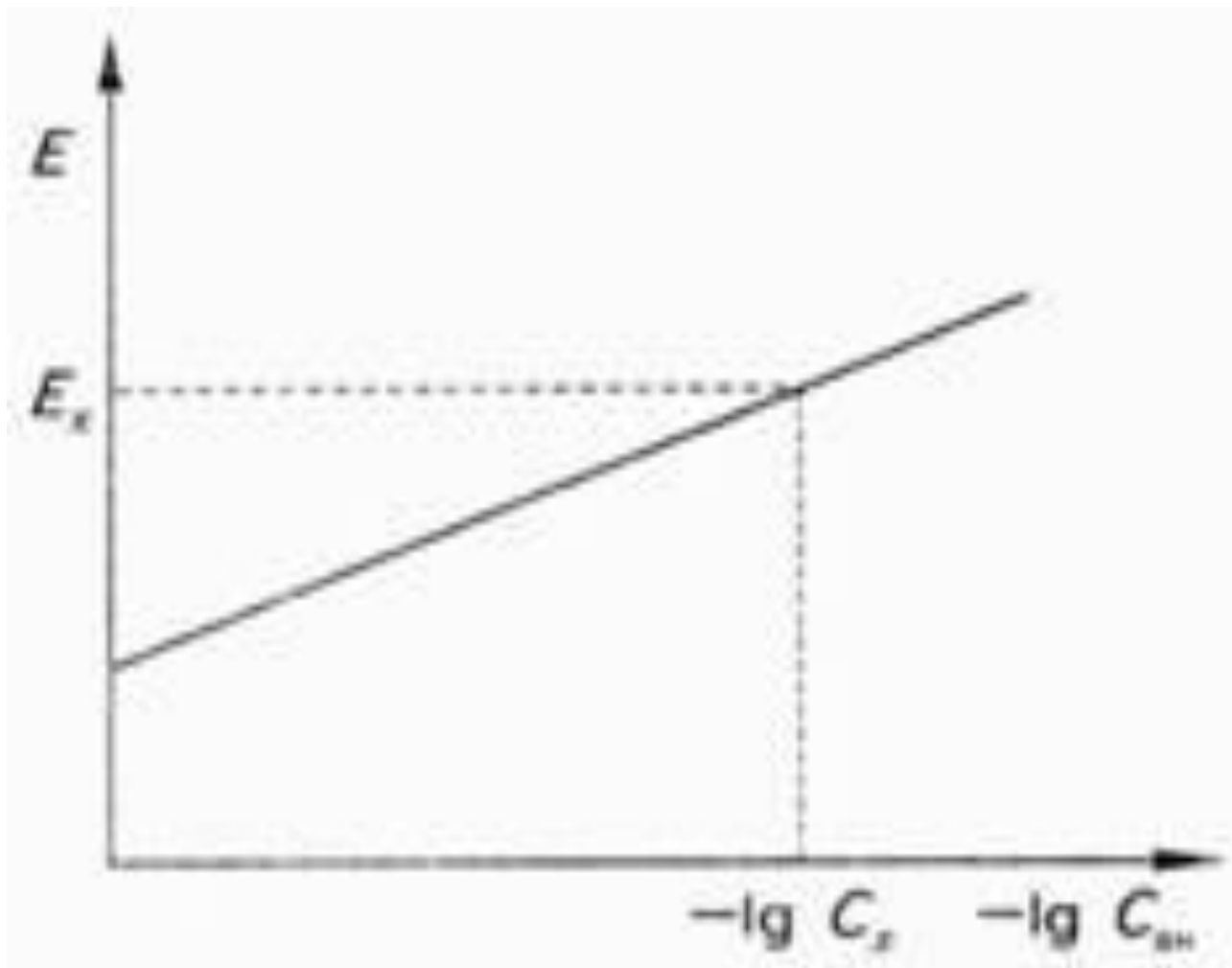
Хлоридсеребряный электрод

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ag^{+}]}{[Ag^{\circ}]} = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{ПР_{AgCl}}{[Cl^{-}]} = \text{const} - 0,059 \lg [Cl^{-}]$$

потенциал этого электрода будет зависеть лишь от концентрации хлорид-ионов, которую выбирают достаточно большой (обычно используют насыщенные растворы KCl), и поэтому потенциал такого электрода при прохождении через него небольшого тока не меняется

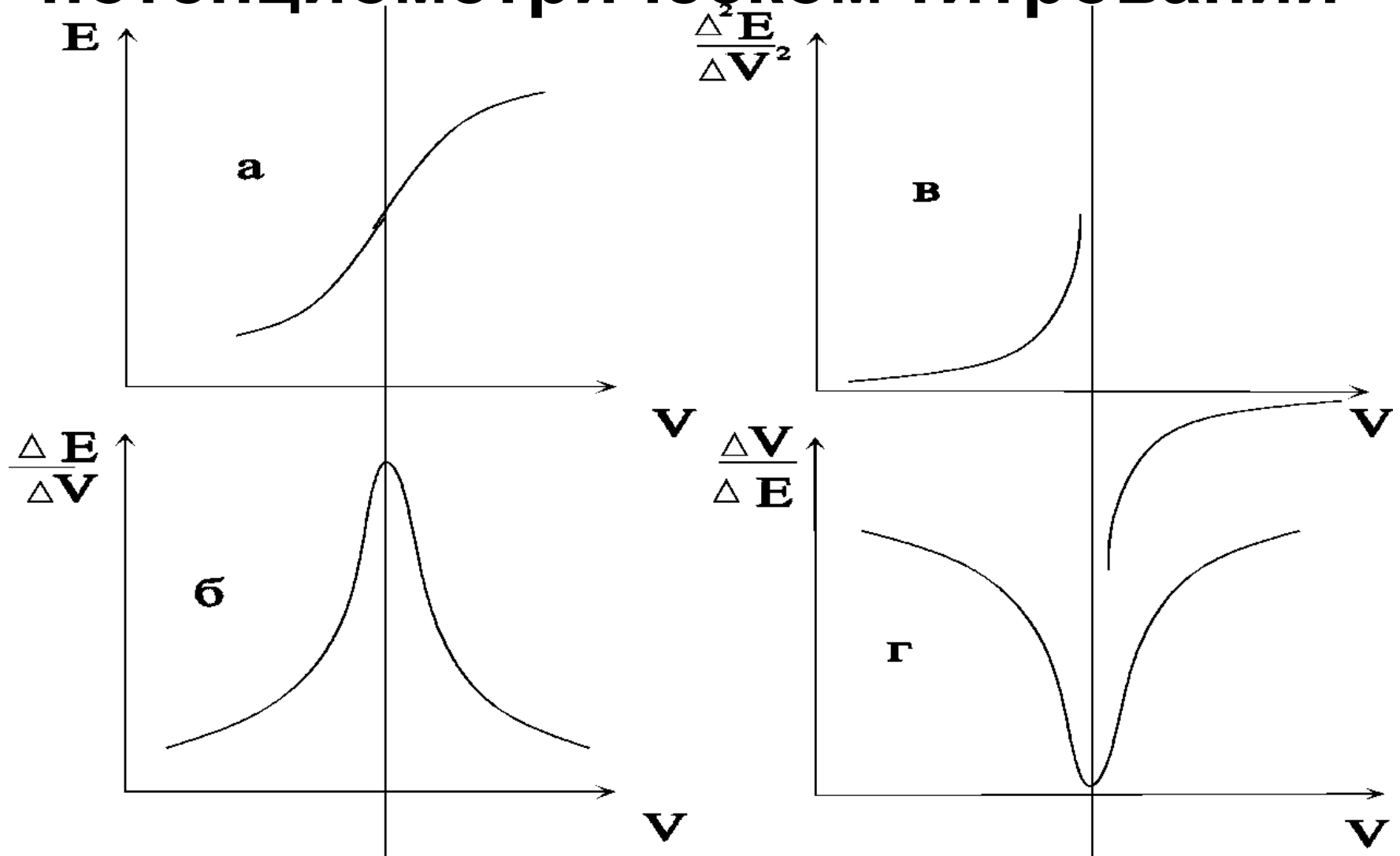
Методы определения концентрации в потенциометрии

- **Прямая потенциометрия:** Измерение потенциал индикаторного электрода по отношению к электроду сравнения и концентрация определяемого вещества рассчитывается по уравнению Нернста. На практике более удобным способом является использование градуировочного графика в координатах $E - pC$, построенному по серии стандартных растворов
- **Потенциометрическое титрование**



Градуировочный график для определения концентрации методом прямой потенциометрии

Определение точки эквивалентности в потенциометрическом титровании



Преимущества метода потенциометрического титрования

- Возможность титрования мутных и окрашенных растворов
- Возможность определения смеси веществ
- Возможность титрования в неводных растворителях
- Возможность автоматизации анализа, например, титрование до заданного значения pH.
- Возможность использования всех типов химических реакций.
- Возможность использования различных типов индикаторных электродов, в том числе ионселективных, для повышения избирательности определения

рт-метры-ионмеры
серии "Эксперт-001": слева -
переносной, справа -
лабораторный



Общий вид прибора «Эксперт-001»



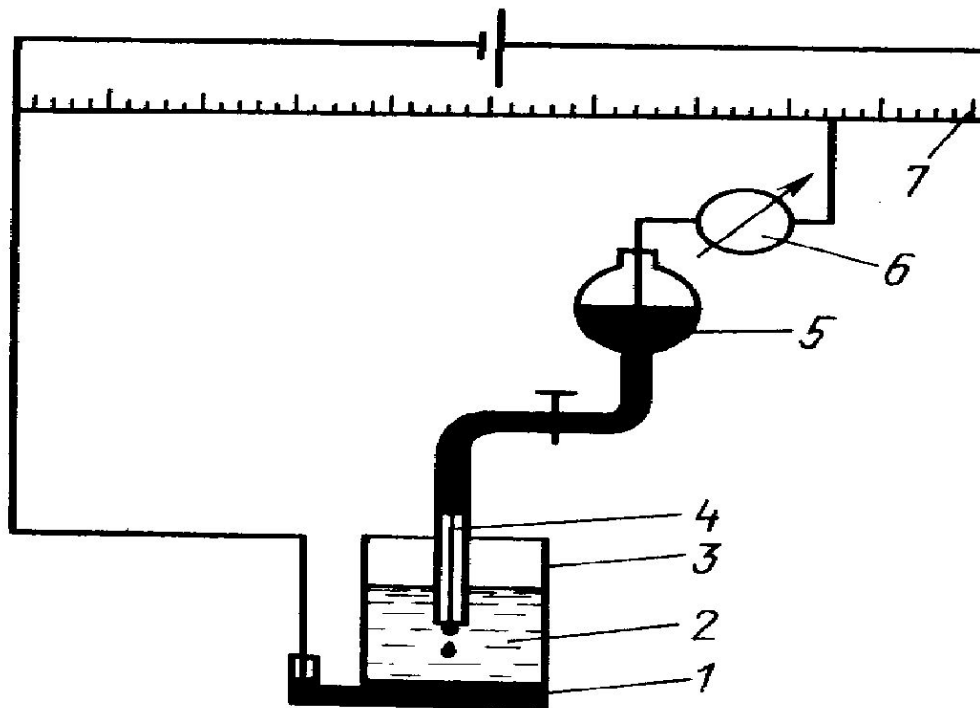
Вольтамперометрия

- **Определение:** вольтамперометрия - группа методов электрохимического анализа, основанных на измерении зависимости ***силы тока*** от величины ***потенциала*** рабочего электрода

Схема полярографической

установки

- 1-Вспомогательный электрод (донная ртуть), 2- анализируемый раствор,
3- ячейка, 4- ртутный капающий электрод, 5- резервуар с ртутью,
6- амперметр, 7- реохорд, 8- источник напряжения



Ярослав Гейровский (1890-1967) Лауреат Нобелевской премии 1959 г



Портрет

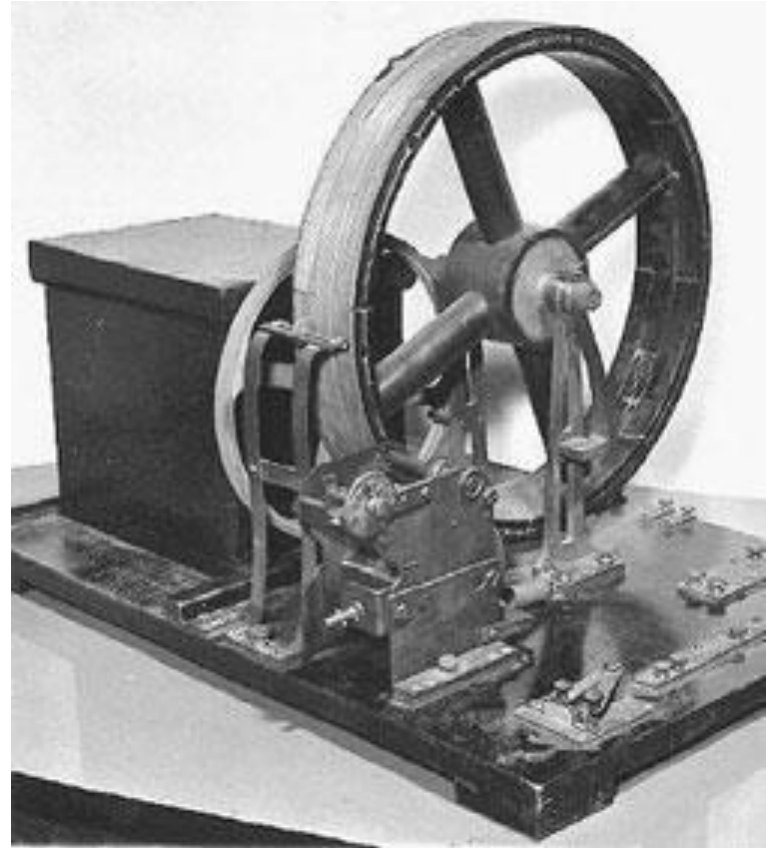


Памятник в

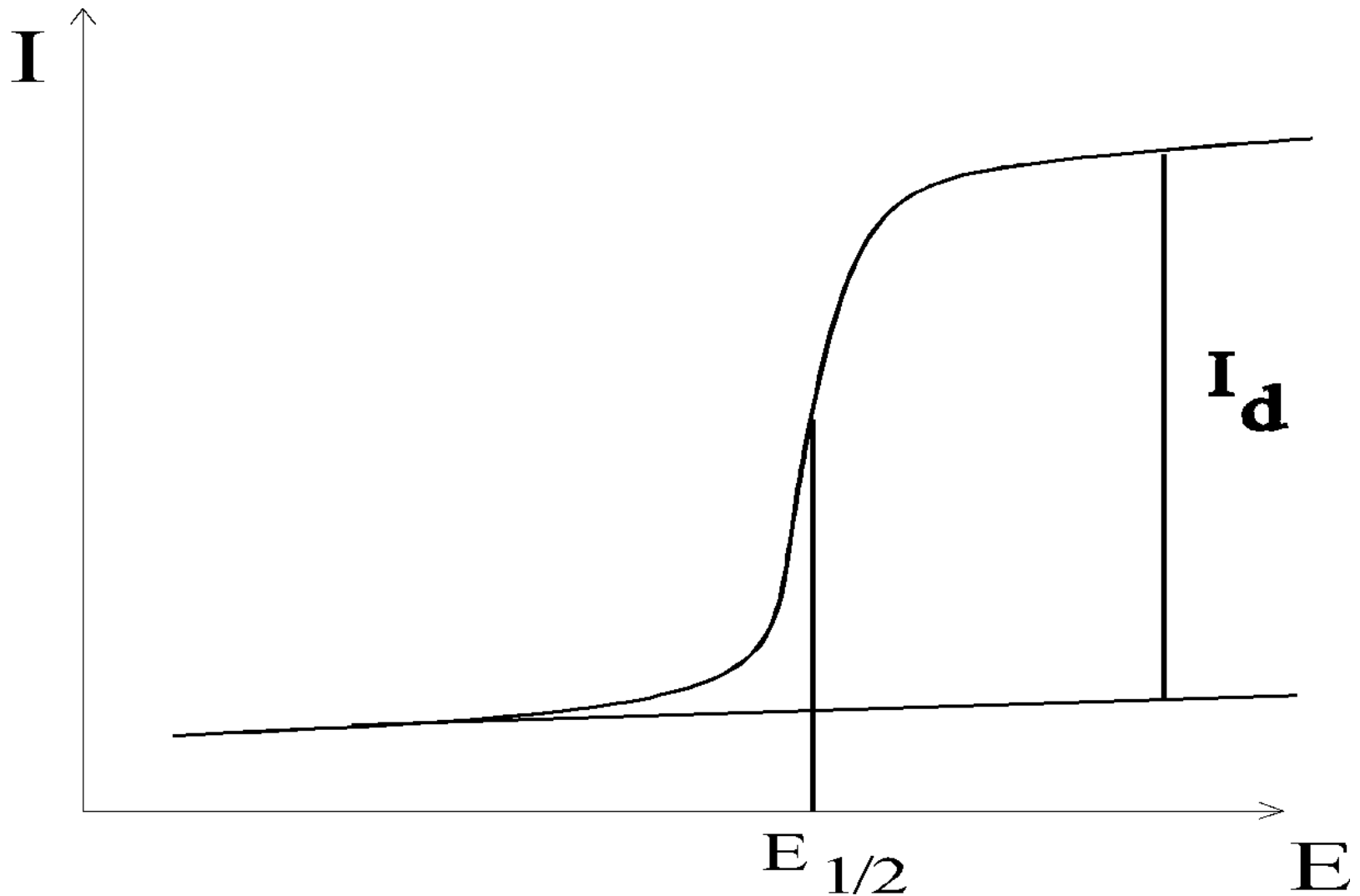


Первый полярграф

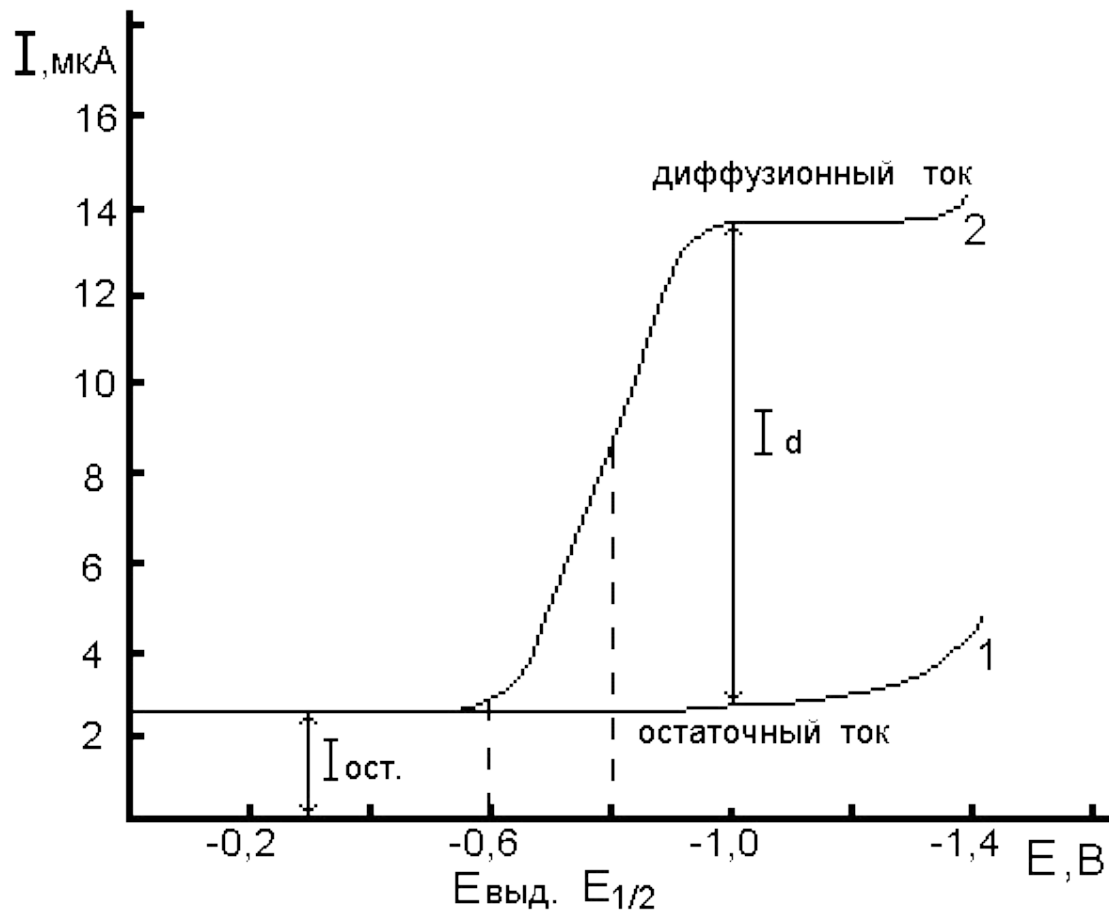
В 1925 году Я.Гейровский и М. Шиката сконструировали первый полярграф, позволивший автоматически регистрировать поляризационные кривые.



Полярграмма (полярографическая волна)



Полярограмма (полярографическая волна)



Основные уравнения в полярографии

Уравнение, описывающее полярограмму, было выведено *Гейровским и Ильковичем*:

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{I_d - I}{I}$$

Потенциал полуволны $E_{1/2}$ представляет собой потенциал той точки волны, где ток равен половине своего предельного значения. **Потенциал полуволны** не зависит от концентрации и является **качественной характеристикой** вещества. По значению потенциала полуволны в данном фоновом электролите можно провести идентификацию веществ, присутствующих в растворе, то есть провести **качественный анализ**.

Основные уравнения в полярографии

Уравнение, связывающее величину предельного тока с концентрацией, для ртутного капающего электрода вывел *Илькович*:

$$I_d = 605nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}C,$$

где n - число электронов, участвующих в электрохимической реакции, D - коэффициент диффузии вещества, $\text{см}^2/\text{с}$, m - масса ртути (мг), вытекающая из капилляра за 1 секунду, t - период капания, сек,

C - концентрация вещества, ммоль/л.

Уравнение Ильковича можно представить в виде

$I = K \cdot C$, где K - константа пропорциональности, называемая *константой Ильковича*. На этом уравнении основан *количественный анализ*.

Методы определения концентрации в полярографии

- **Метод градуировочного графика:** измеряется сила диффузионного тока (I) серии стандартных растворов с известной концентрацией определяемого вещества. Затем строится градуировочный график в координатах $I - C$, по которому и определяется концентрация неизвестного раствора.
- **Метод стандартных растворов.** Высота волны для неизвестного раствора сравнивается с высотой волны стандартного раствора, концентрация которого известна. Расчет неизвестной концентрации (C_x) проводят по формуле:

$$C_x = C_{ст} * h_x / h_{ст}$$

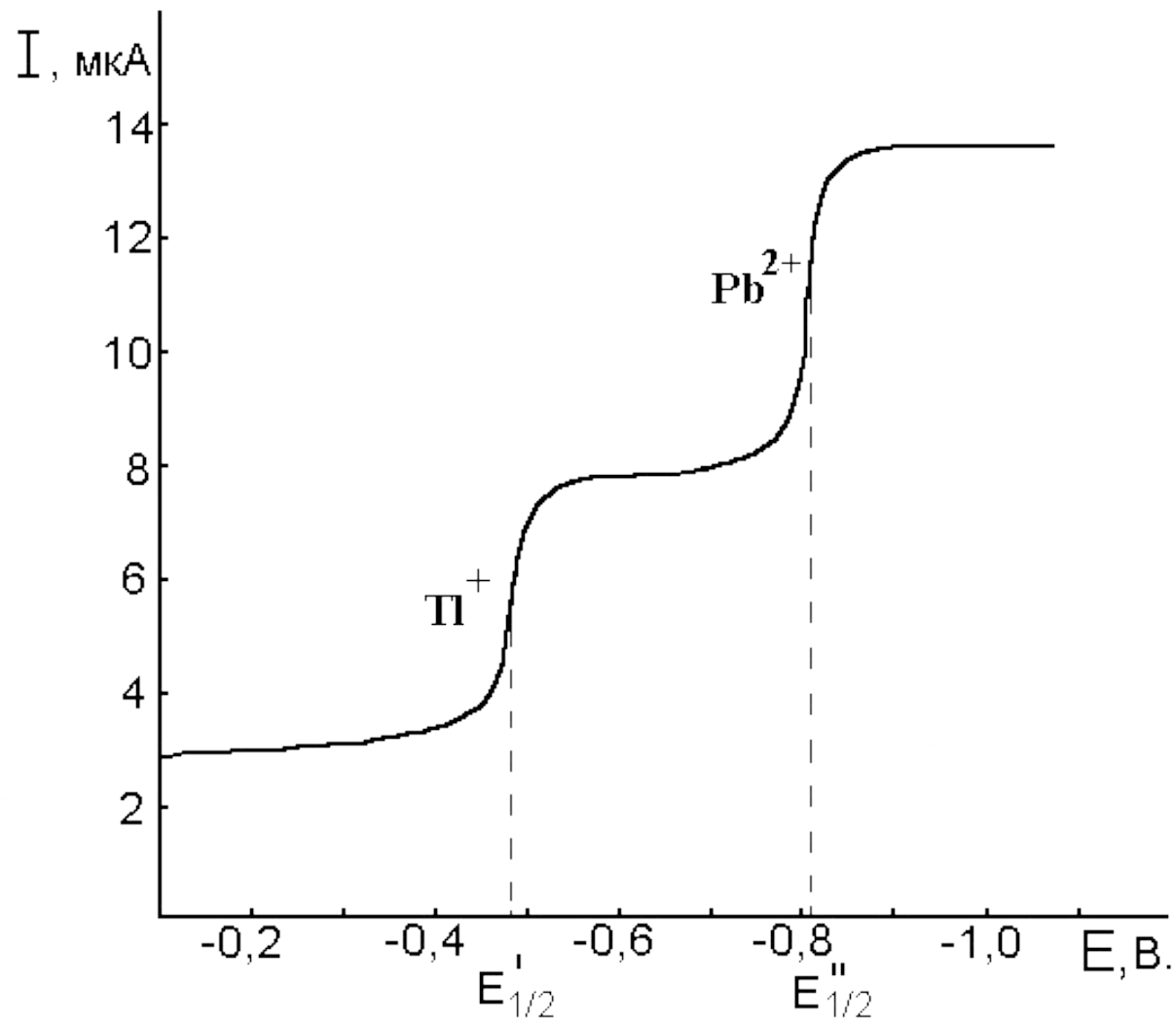
- **3. Метод добавок:** измеряется сила диффузионного тока (I) раствора с неизвестной концентрацией и с добавкой известного количества определяемого вещества.

$$C_x = \frac{I_{x+доб} - I_x}{C_{доб}}$$

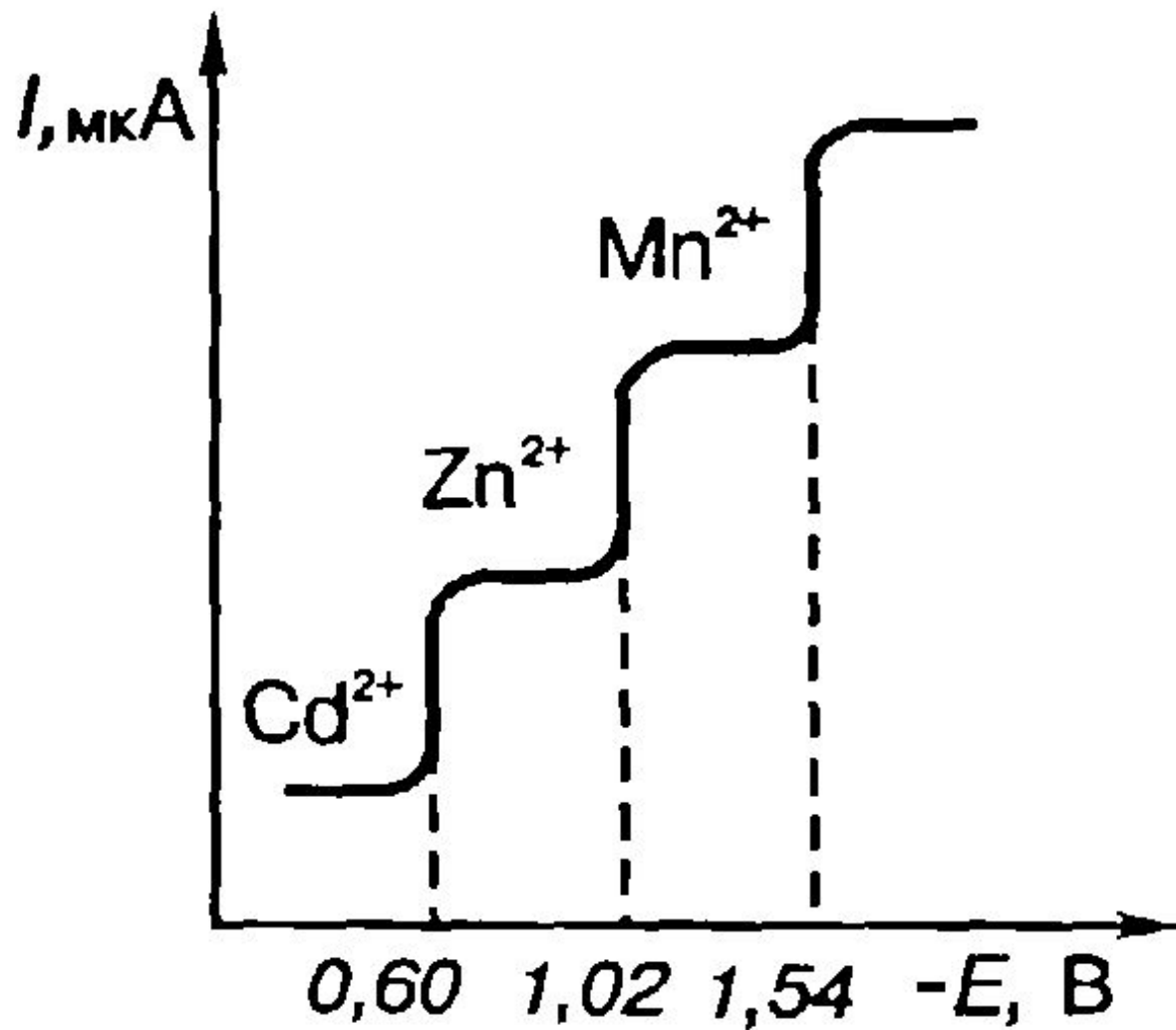
Возможности и применение полярографии

- Определение как качественное, так и количественное любых электрохимически активных веществ с нижним пределом обнаружения 10^{-5} моль/л и погрешностью около 2-5%.
- Одновременное определение нескольких компонентов в одном растворе при условии, что их потенциалы полуволн ($E_{1/2}$) различаются более чем на 0,2 В.
- Возможность определения органических веществ, содержащих следующие функциональные группы: $>C=O$, $>C=C-C=C<$, $>C=N-$, $-N=N-$, $-O-O-$, $-S-S-$, $>C=S$, $-N=O$, $-NO_2$, $>C=C-C=O$ и другие, способные к электровосстановлению или электроокислению

Полярограмма смеси ионов



Полярограмма смеси ионов



Развитие полярографического

Виды полярографии	Методы		С
	Аналитические характеристики		
	Разрешающая способность мин.		
• Дифференциальная полярография	• 0,1 В	10^{-5} моль/л	
• Вольтамперометрия с линейной разверткой потенциала	• 0,1 В	10^{-6}	
• Переменноточковая полярография			
• Инверсионная вольтамперометрия	• 0,04 В	$5 \cdot 10^{-8}$	
• Амперометрическое титрование	• 0,1 В	$10^{-9}-10^{-11}$	
	• -	-	

Дифференциальная полярография

Основана на электронном дифференцировании I-E кривых и получении кривой в форме первой производной, на которой максимум соответствует $E_{1/2}$, а высота пика пропорциональна концентрации. При одинаковой с классической полярографией минимально определяемой концентрацией метод характеризуется повышенной разрешающей способностью - разность $E_{1/2}$ для раздельной регистрации пиков достаточна **0,1 В**.

Вольтамперометрия с линейной разверткой потенциала

В этом методе увеличение потенциала рабочего электрода происходит с гораздо большей скоростью, чем в классической полярографии (1-10 В/с вместо 1-10 мВ/с), в связи с чем для регистрации быстро меняющегося тока используют практически безинерционный прибор - осциллограф. Вид получающихся при этом полярограмм отличается от классических наличием максимума тока, величина которого примерно в 10 раз превышает величину диффузионного тока за счет большего потока вещества к электроду при сокращении времени регистрации кривой. Пропорциональность тока пика концентрации вещества при этом сохраняется, что позволяет определять вещества с концентрацией до 10^{-6} моль/л при разрешающей способности как в дифференциальном методе - 0,1 В.

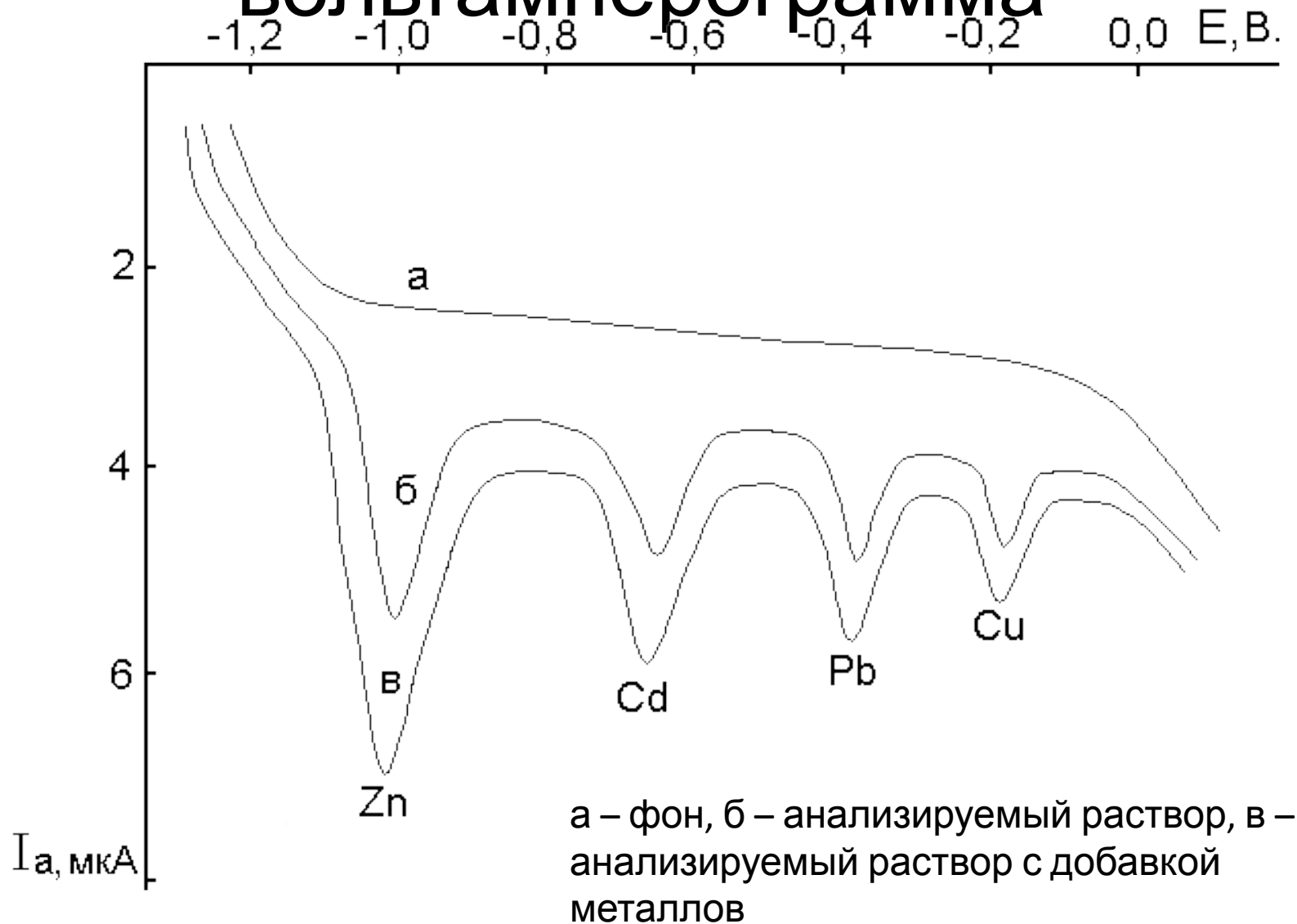
Переменнотоковая полярография

В этом методе на ячейку кроме линейно возрастающего напряжения подают переменное напряжение синусоидальной или прямоугольной формы амплитудой 10-50 мВ, что приводит к протеканию через раствор наряду с постоянным током переменного тока. Для регистрации полезного сигнала используют только переменный ток, что позволяет за счет уменьшения емкостной составляющей повысить чувствительность определений до $5 \cdot 10^{-8}$ моль/л, а разрешающая способность при этом возрастает до **0,04 В**, так как полярограмма в этом методе имеет вид узких пиков. Потенциал пика практически совпадает с $E_{1/2}$, а высота пика также пропорциональна концентрации

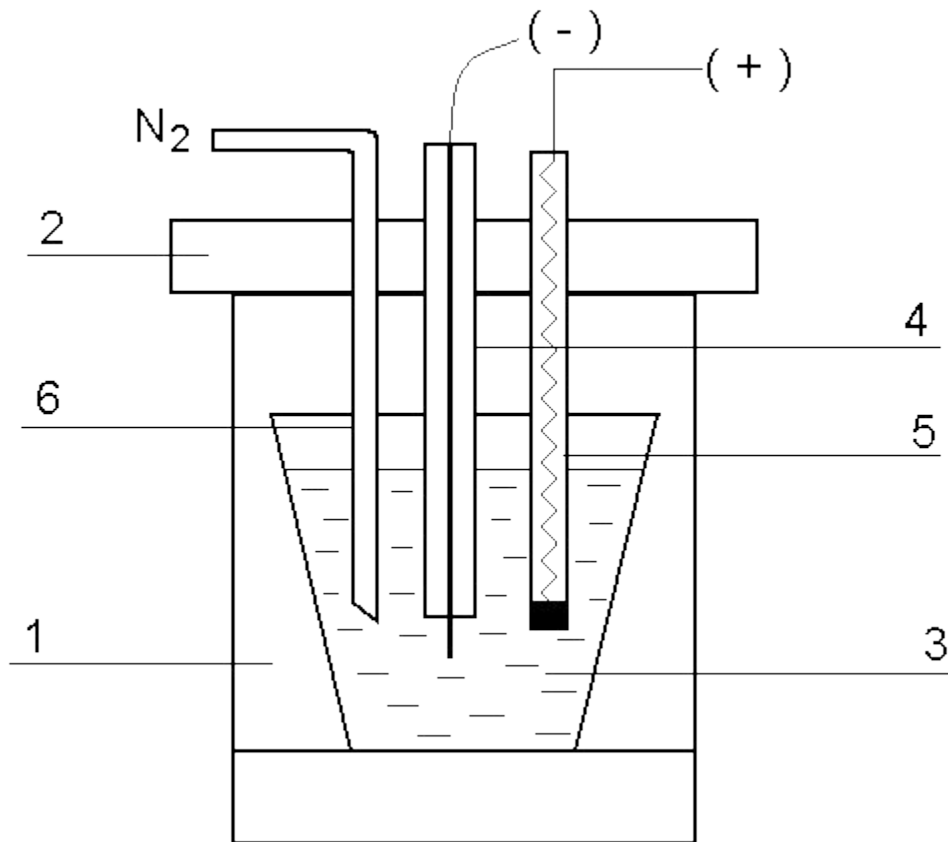
Инверсионная вольтамперометрия

Сущность этого метода заключается в электрохимическом концентрировании определяемого вещества на поверхности стационарного электрода с последующим растворением его и регистрации тока растворения. Концентрирование (накопление на электроде) проводят при потенциале электрода, соответствующем потенциалу предельного тока, при непрерывном перемешивании раствора для увеличения скорости подвода вещества к электроду (или используют вращающийся электрод) в течение определенного времени (1-30 мин). Затем прекращают перемешивание и уменьшают потенциал электрода, регистрируя анодную вольтамперограмму в виде пика растворения. Так как время растворения значительно меньше времени накопления, ток растворения гораздо больше тока накопления, что позволяет проводить определение обратимо восстанавливающихся металлов с концентрацией до 10^{-9} , а в отдельных случаях до 10^{-11} моль/л.

Инверсионная вольтамперограмма



Ячейка для инверсионной вольтамперометрии



Анализатор тяжёлых металлов АКВ-07МК



Датчик АКВ-07МК



Полярограф «Экотест-ВА»



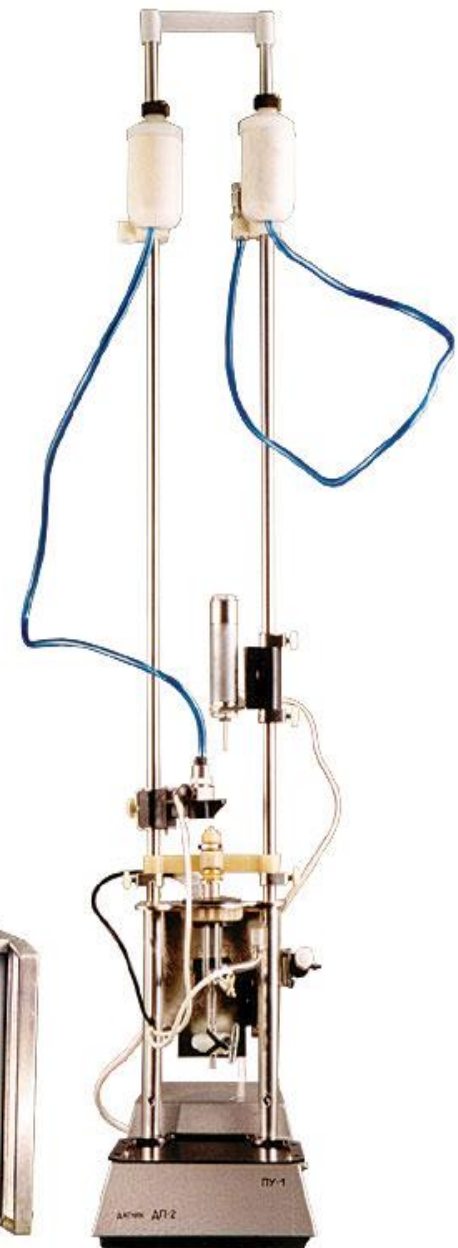
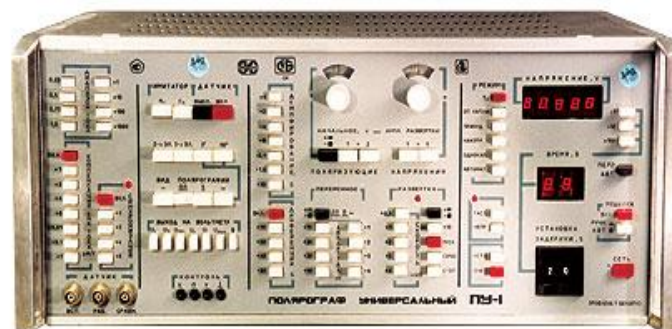
Комплект для полевых измерений тяжелых металлов с микроэлектродом



Комплекс "Экотест-ВА"



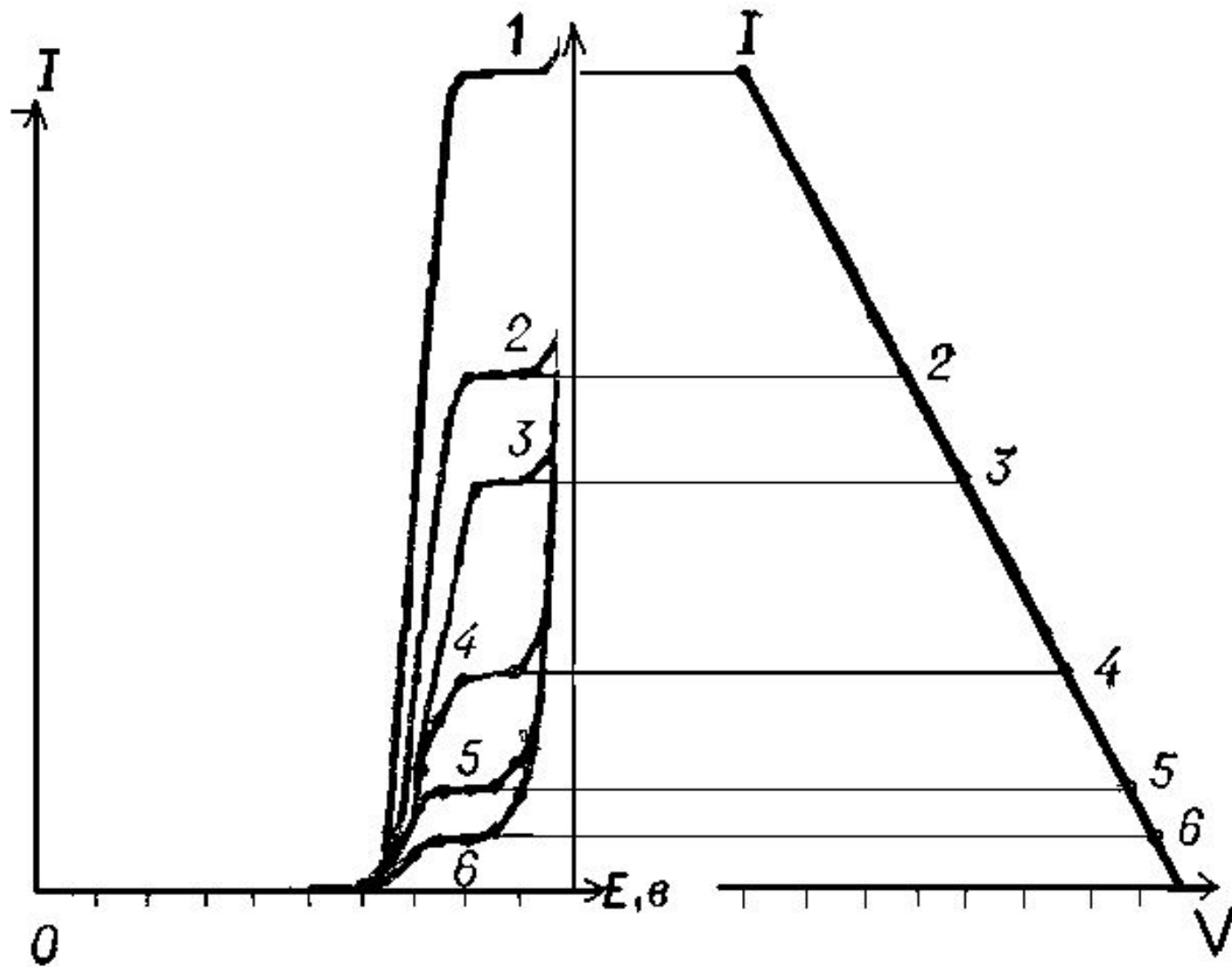
Универсальный полярограф ПУ.



Амперометрическое титрование

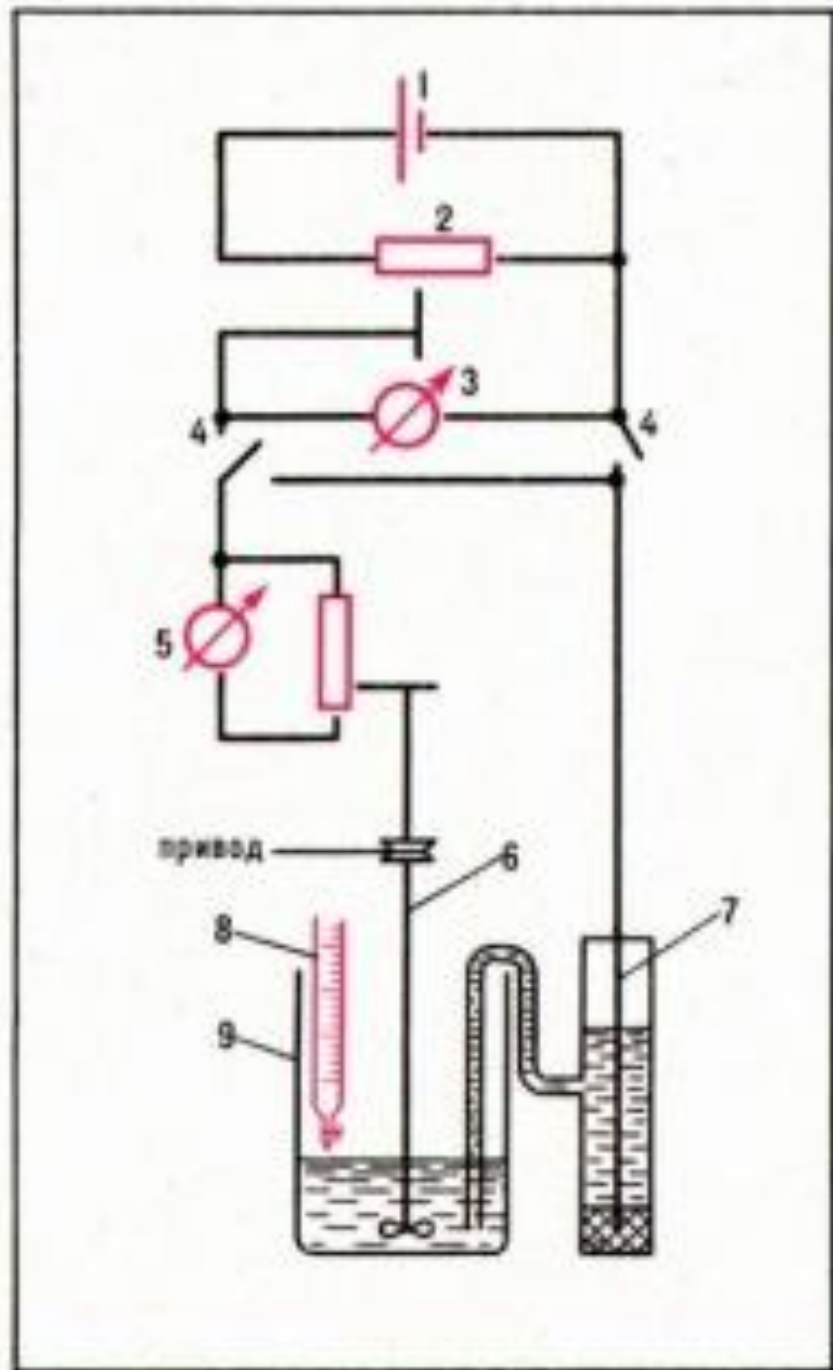
- Этот метод использует *изменение* величины предельного диффузионного *тока* в процессе титрования для определения *точки эквивалентности*

Связь полярографии с амперометрическим титрованием



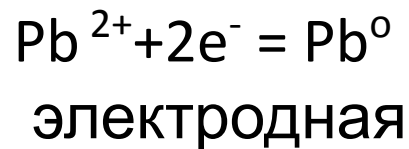
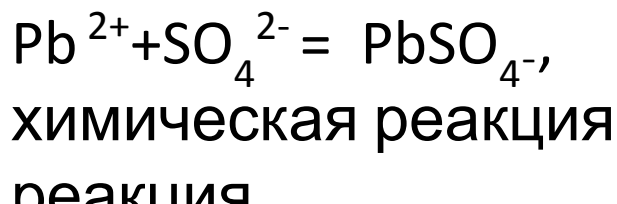
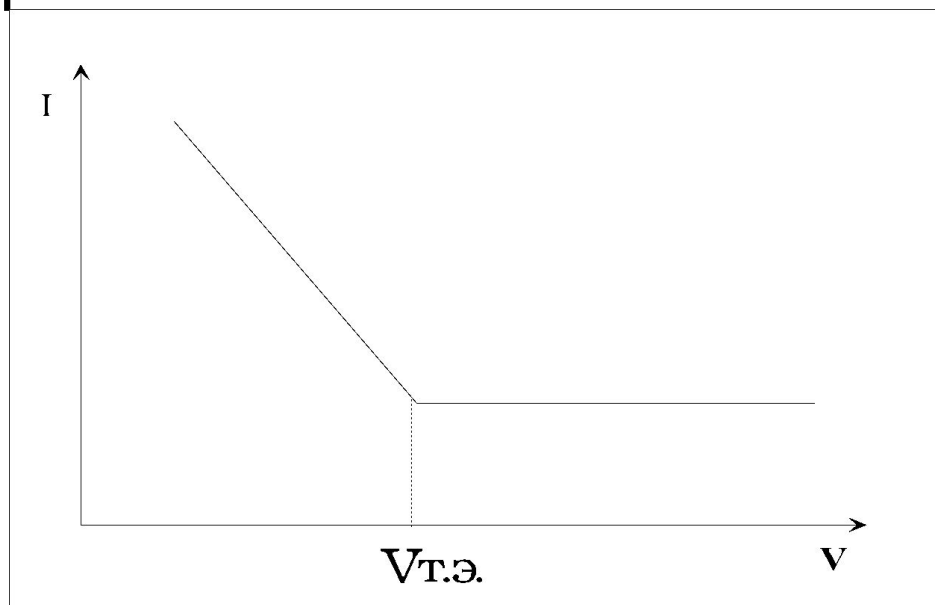
Принципиальная схема установки для амперометрического титрования:

- 1- источник тока;
- 2- реостат;
- 3- вольтметр;
- 4- контакты;
- 5- гальванометр с шунтом;
- 6- вращающийся индикаторный электрод;
- 7- электрод сравнения;
- 8- бюретка;
- 9- сосуд для титрования



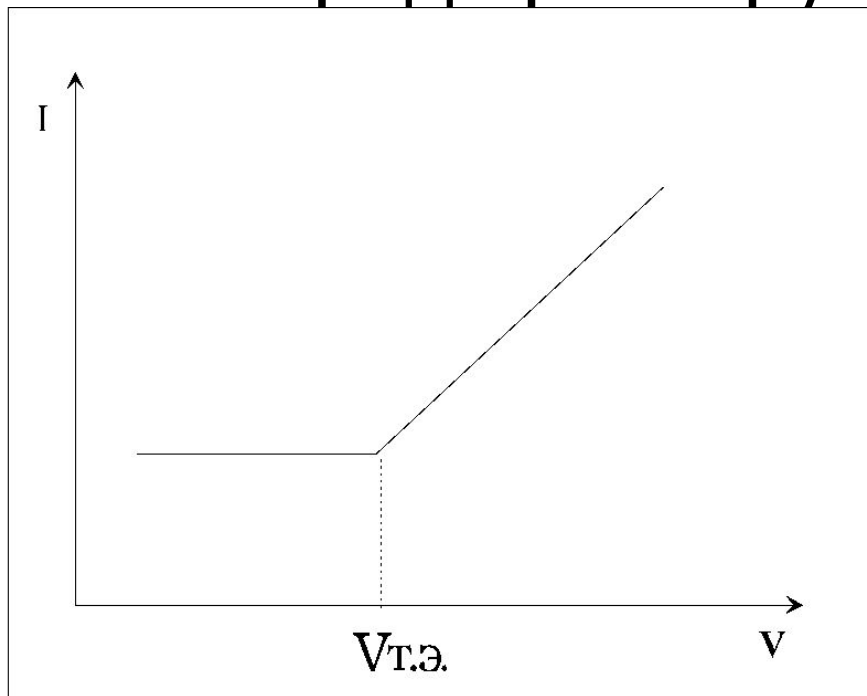
Типы кривых амперометрического титрования

- На электроде реагирует определяемое вещество



Типы кривых амперометрического титрования

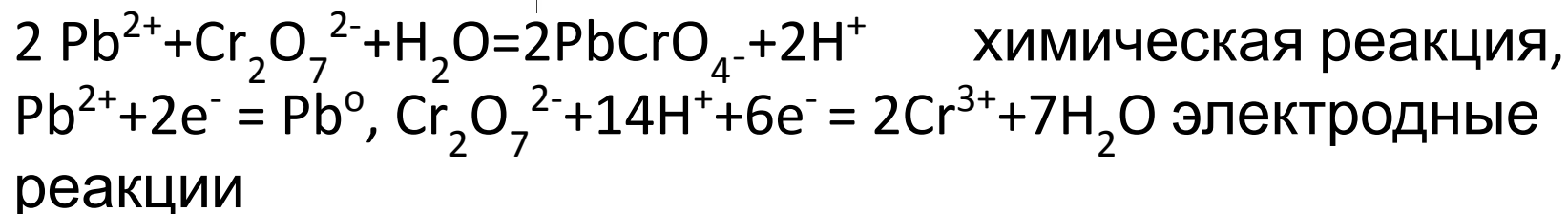
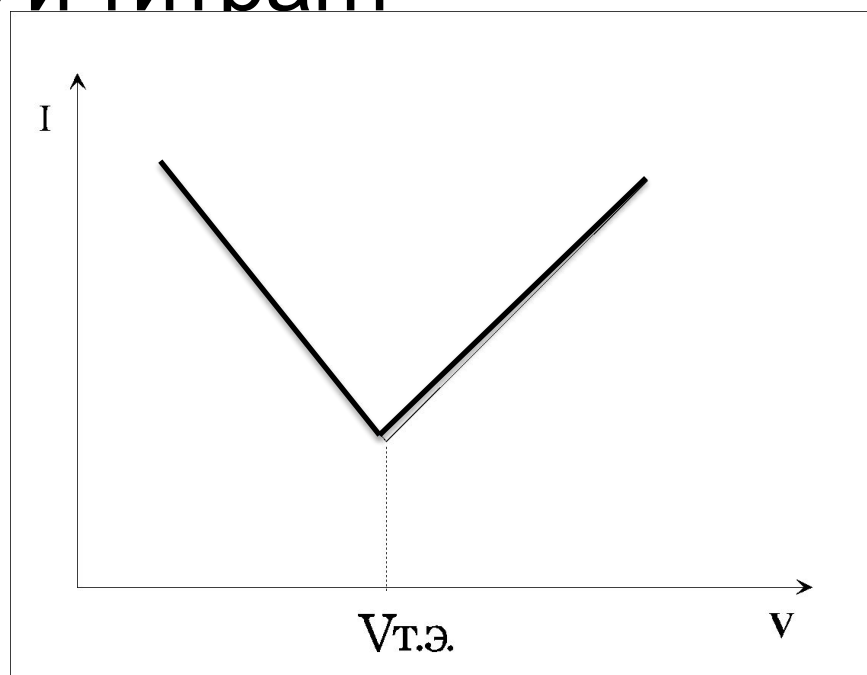
- На электроде реагирует титрант



$3Zn^{2+} + 2K_4[Fe(CN)_6] = K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 + 6K^+$ химическая реакция,
 $K_4[Fe(CN)_6] - e^- = K_3[Fe(CN)_6] + K^+$ электродная реакция

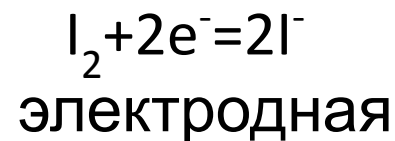
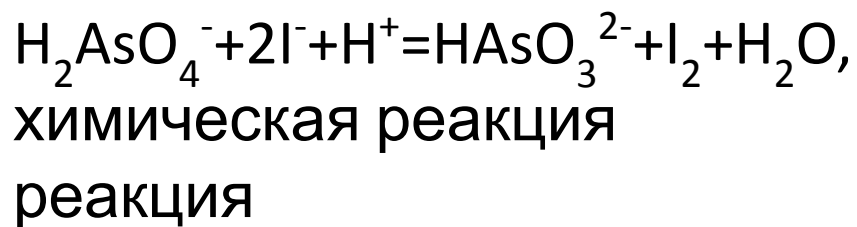
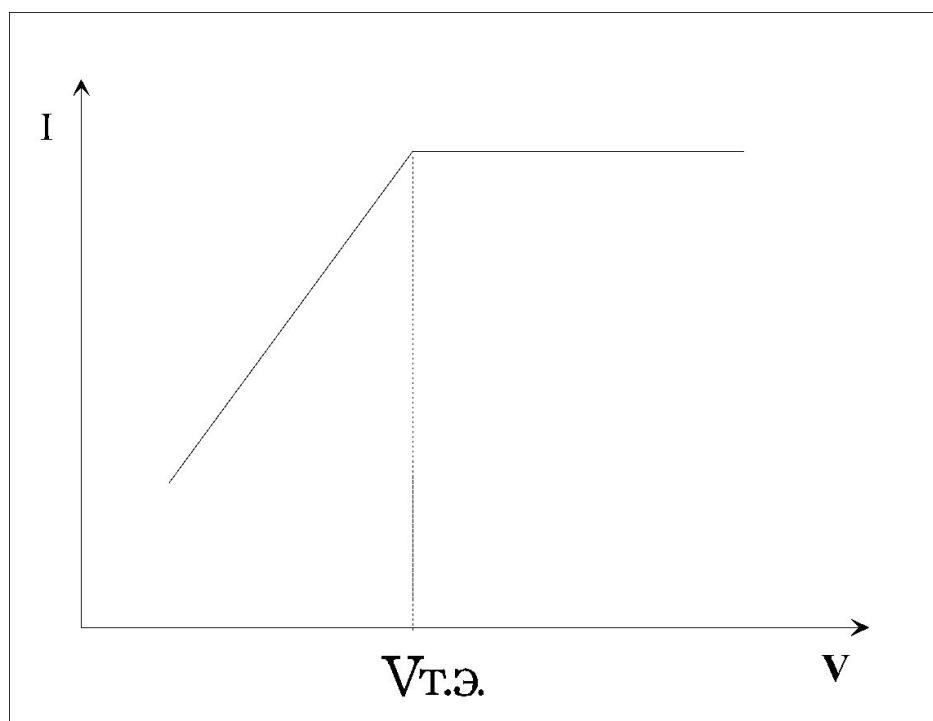
Типы кривых амперометрического титрования

- На электроде реагирует определяемое вещество и титрант



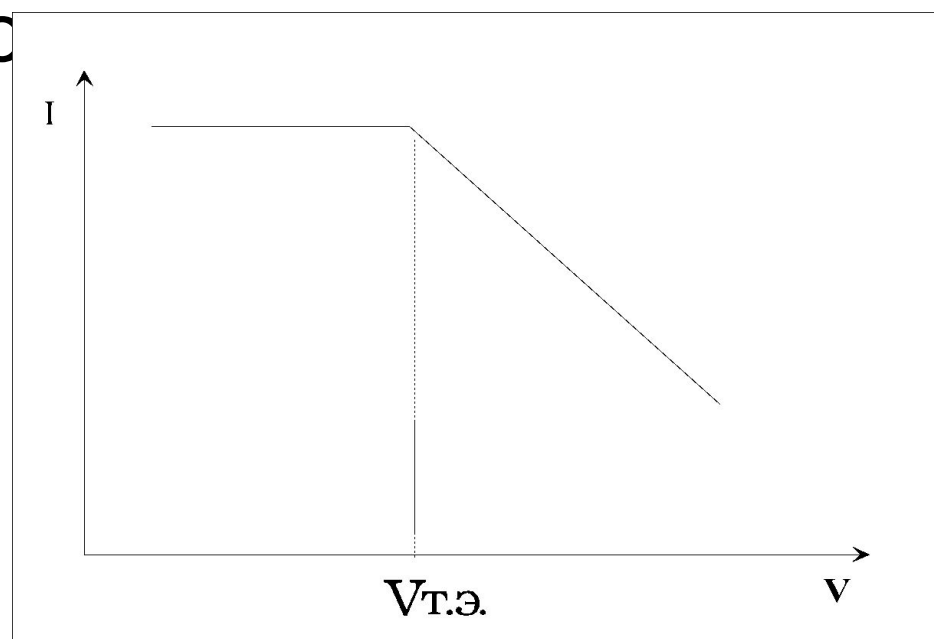
Типы кривых амперометрического титрования

- На электроде реагирует продукт реакции



Типы кривых амперометрического титрования

- На электроде реагирует индикаторное вещество

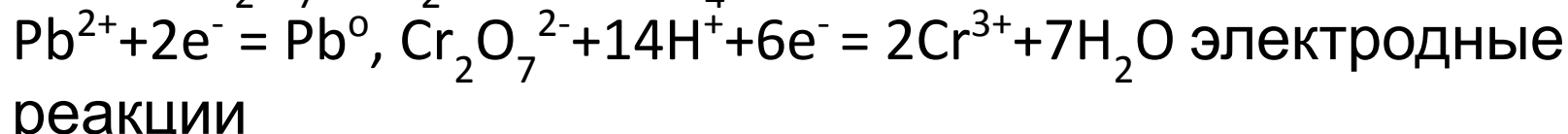
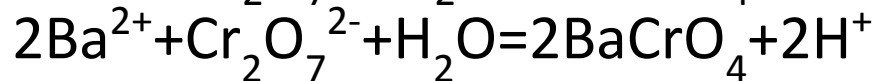
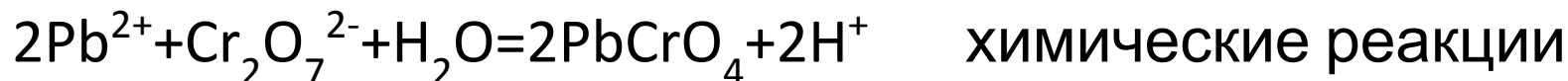
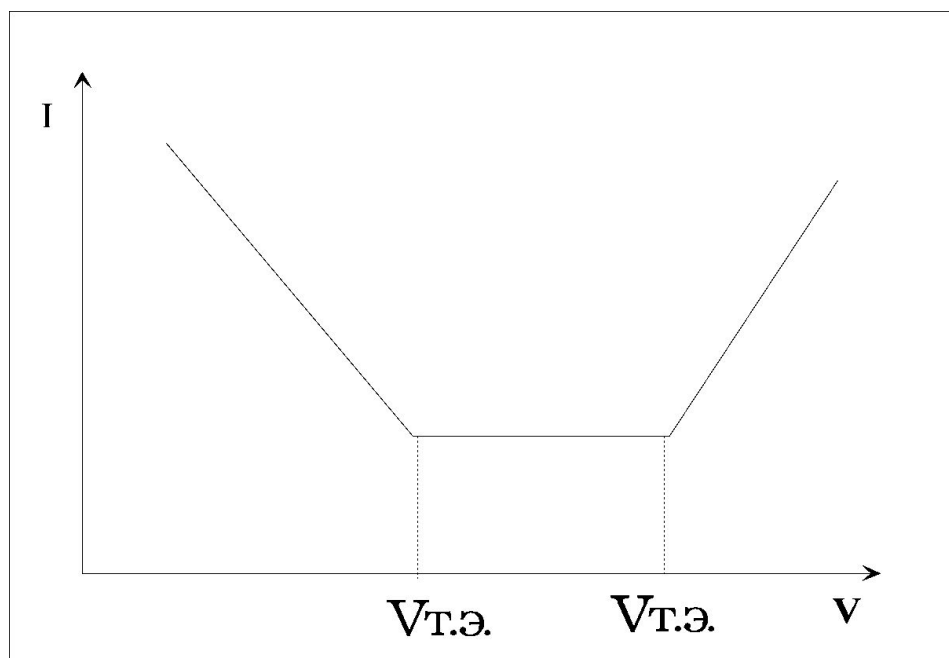


$\text{Al}^{3+} + 6\text{F}^- = [\text{AlF}_6]^{3-}$, $\text{Fe}^{3+} + 6\text{F}^- = [\text{FeF}_6]^{3-}$,
химические реакции
реакция

$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$.
электродная

Типы кривых амперометрического титрования

- Титрование смеси двух веществ



Преимущества амперометрического титрования

- простота аппаратуры
- выбор потенциала наложения для повышения избирательности метода
- возможность использования реакций любого типа
- возможность анализа электрохимически неактивных веществ
- возможность применения не только РКЭ, но и твердых электродов

Кулонометрия

- **Определение:** *кулонометрия* - электрохимический метод анализа, основанный на измерении *количества электричества*, необходимого для **количественного** электрохимического превращения определяемого вещества



**Майкл Фарадей.
(1791–1867)**

**Открыл законы
электролиза (1833),
названные его
именем**

Основное уравнение метода

- $$m = \frac{Q \cdot M}{n \cdot F} = \frac{I \cdot t \cdot M}{n \cdot F}$$

где m - масса вещества, г;

Q - количество электричества, Кл;

M - молярная масса вещества, г/моль;

n - число электронов, участвующих в электрохимической реакции, в расчете на одну молекулу вещества;

F - константа Фарадея, 96485 Кл/моль;

I - сила тока, А;

t - время электролиза, с.

Виды кулонометрии

- При контролируемом постоянном потенциале - ***потенциостатическая кулонометрия.***
- При постоянном токе - ***амперостатическая кулонометрия.***
- ***Кулонометрическое титрование***

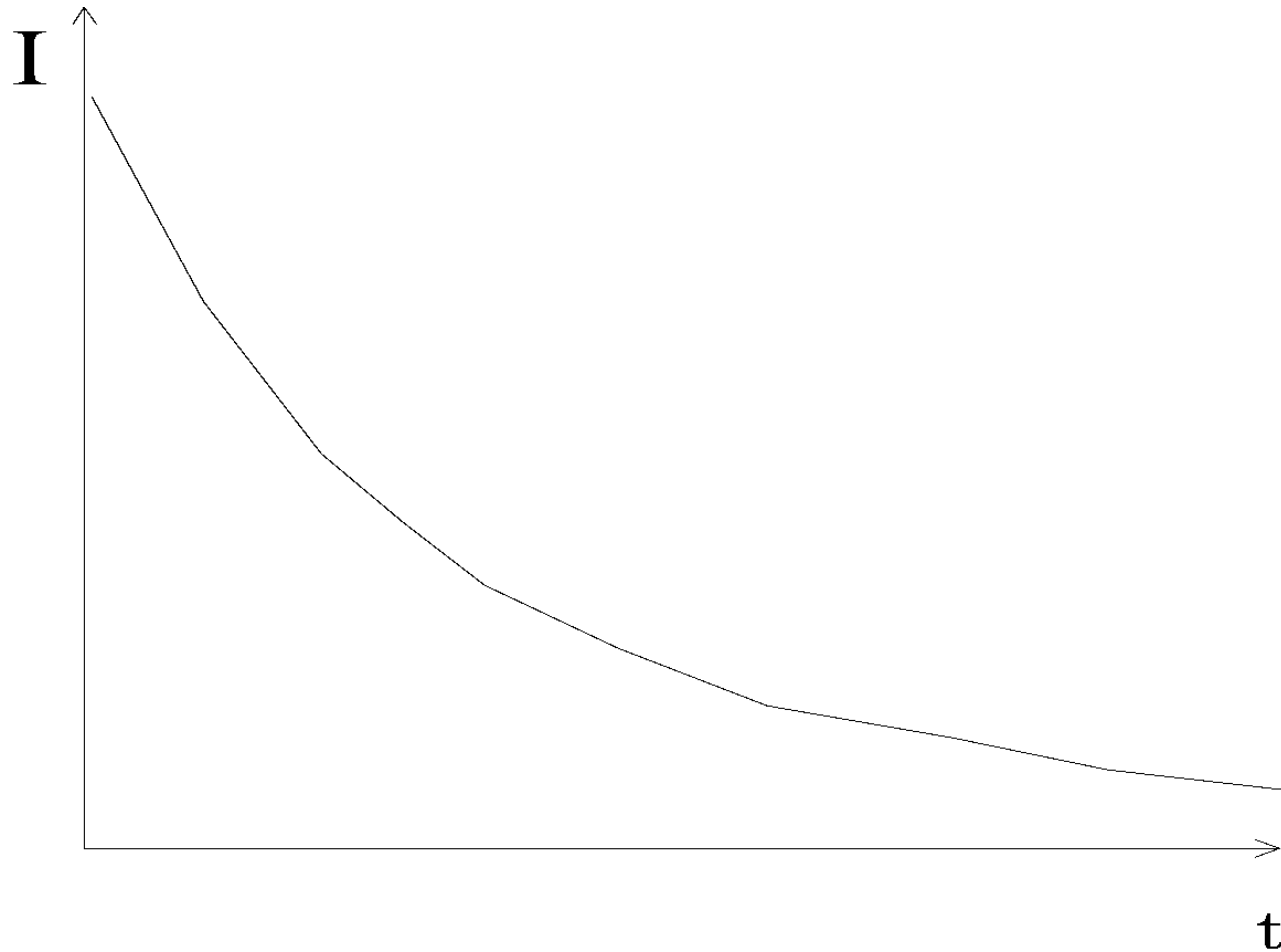
Потенциостатическая кулонометрия

Зависимость силы тока от времени определяется уравнением:

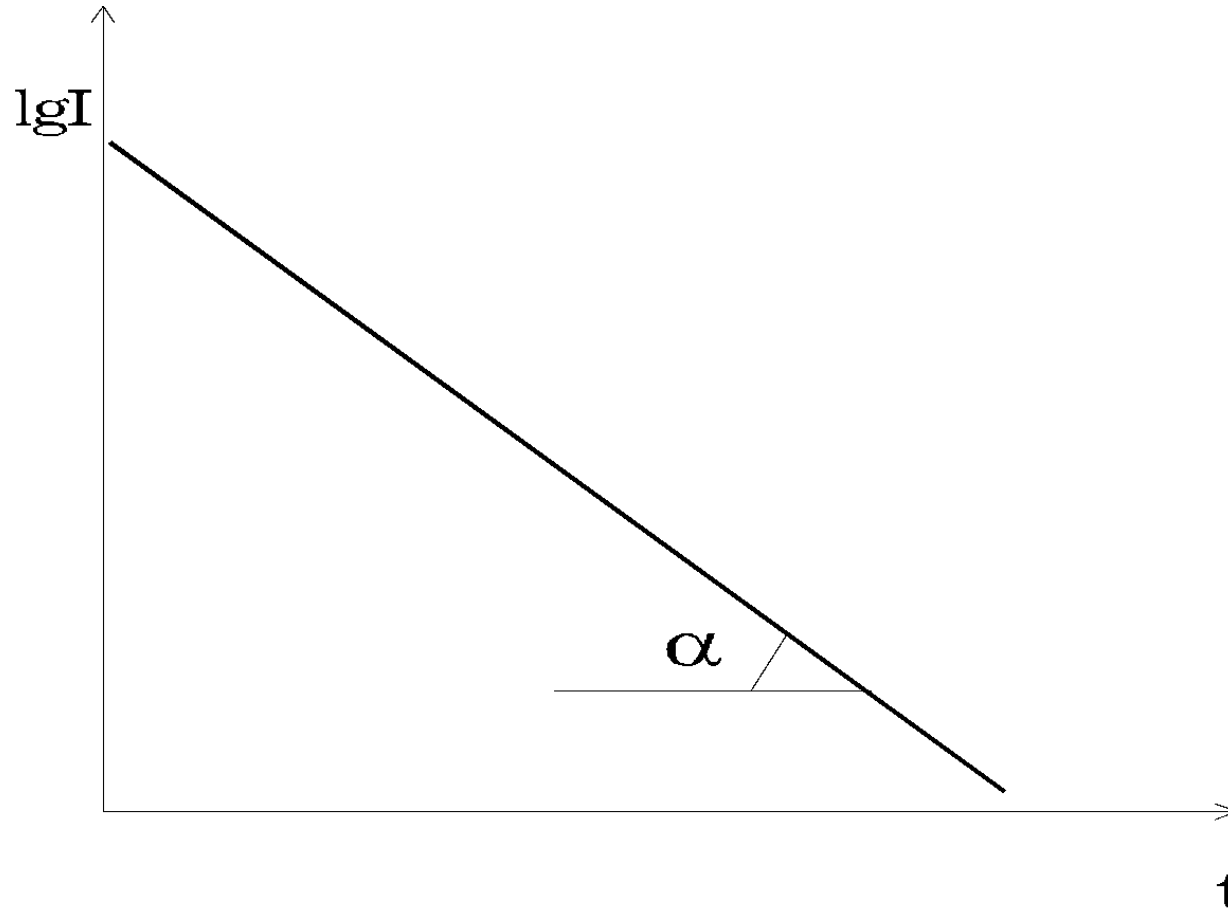
$$I = I_0 \cdot 10^{-kt},$$

где I - ток в момент времени t , I_0 - начальный ток, t - время, k - константа, зависящая от площади электрода, числа электронов, коэффициента диффузии и других факторов

Зависимость силы тока от времени



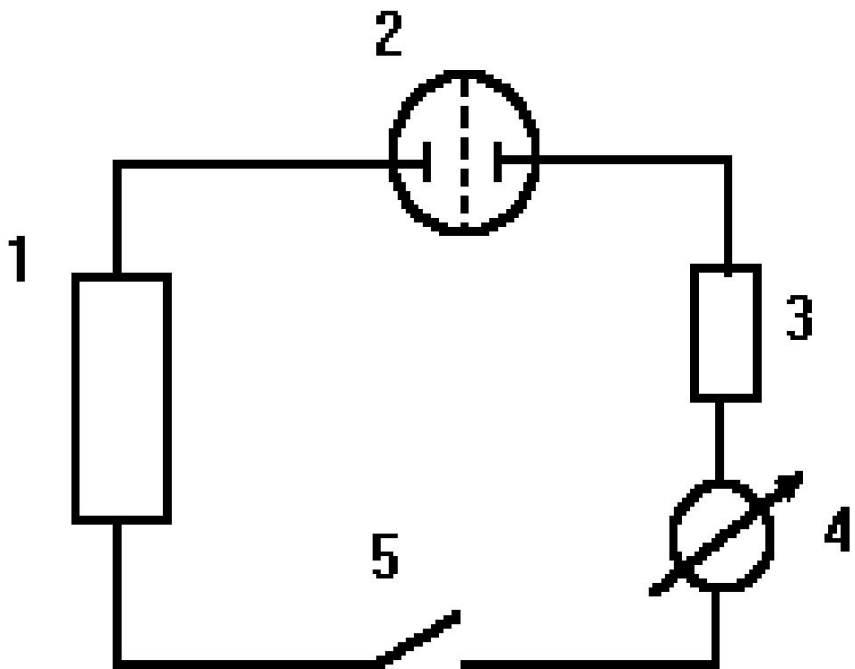
Сокращение времени анализа



$$Q = I_0 / \operatorname{tg} \alpha$$

Амперостатическая кулонометрия

Схема установки для амперостатической кулонометрии



1 – источник постоянного напряжения (100-200 В)

2 – электрохимическая ячейка

3 – постоянное сопротивление (10-25 кОм)

4 – амперметр

5 - тумблер

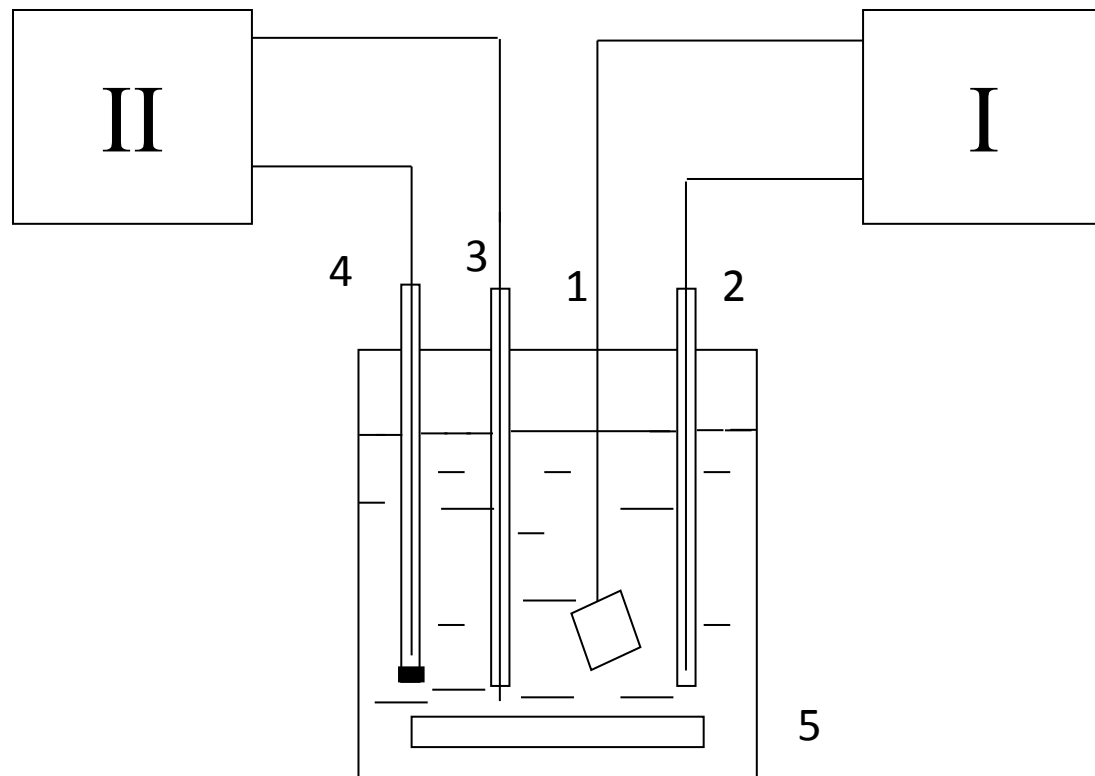
Кулонометрическое

ТИТрование

Титрант, используемый в кулонометрическом титровании, получается на электроде из вспомогательного вещества при прохождении через раствор электрического тока. Такой способ называется **электрогенерированием** титранта, а рабочий электрод в этом случае называют **генераторным** электродом.

Образовавшись на электроде, титрант вступает в реакцию с определяемым веществом. Точку эквивалентности определяют с помощью химических индикаторов или одним из инструментальных методов анализа

количество электричества рассчитывают по простой формуле: $Q = I \cdot t$.



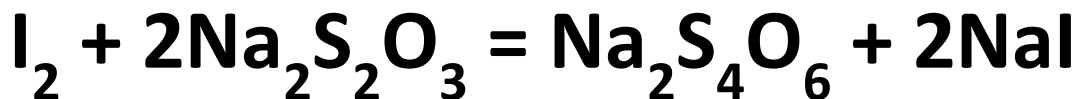
Принципиальная схема установки для кулонометрического титрования с электрохимической индикацией к.т.т.:

1 - рабочий (генераторный) электрод; 2 – вспомогательный электрод; 3 – индикаторный электрод; 4 – электрод сравнения; 5 – мешалка; I - контур генераторной системы; II - контур индикаторной системы.

Примеры кулонометрического титрования

Определение тиосульфата натрия
электрогенерированным йодом, когда на электроде (аноде) протекает электрохимическая реакция: $2\text{I}^- - 2\text{e}^- = \text{I}_2$,

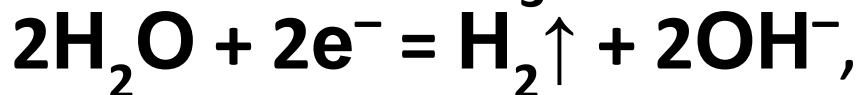
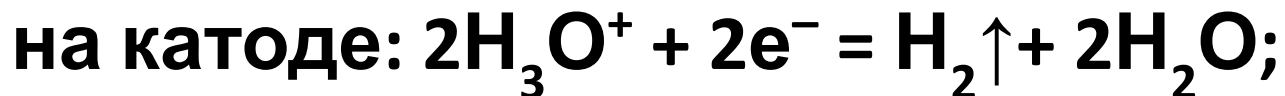
а в растворе химическая:



Точку эквивалентности легко определить по появлению синей окраски, образованной избытком иода с крахмалом.

Примеры кулонометрического титрования

Определение кислот титрованием электрогенерированными ионами OH^-



После завершения химической реакции избыток ионов OH^- создаст в растворе щелочную среду, что можно обнаружить с помощью кислотно-основного индикатора (фенолфталеина) или потенциометрически со стеклянным индикаторным электродом.

Преимущества кулонометрического титрования

- Высокая точность (до 0,01%), обусловленная высокой точностью измерения тока и времени
- Высокая чувствительность - минимально определяемые концентрации до 10^{-6} моль/л
- Возможность использования малоустойчивых титрантов, не применяемых в обычном титровании из-за нестабильности стандартных растворов, таких как Ag(II) , Cr(II) , Cu(I) , Sn(II) , Fe(II)
- Возможность автоматизации анализа
- Не требуется стандартных веществ и стандартизации титранта, так как стандартом является физическая константа F - константа Фарадея
- Возможность использования любых типов химических реакций

Кулонометр «Эксперт-006»



Кондуктометрия

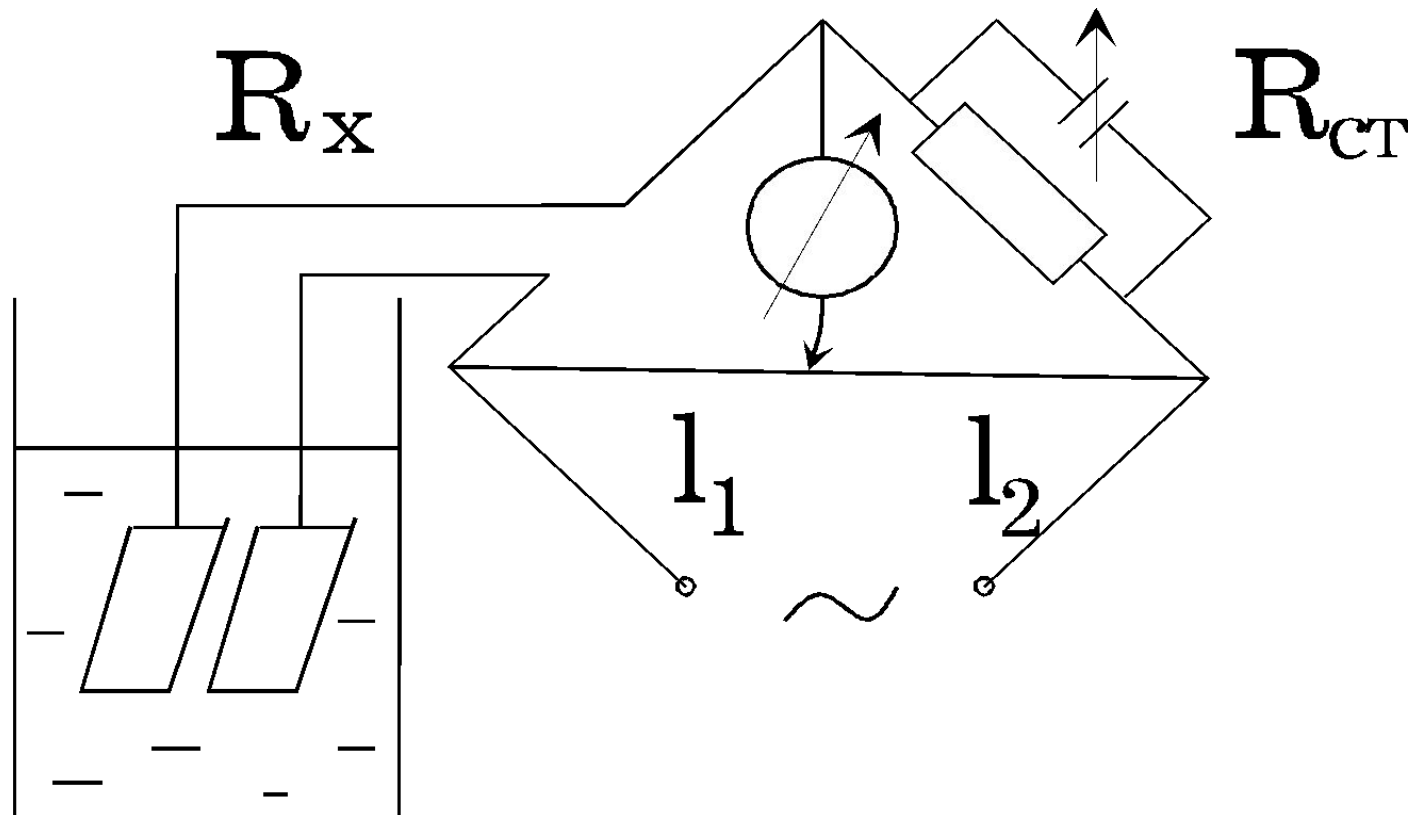
- **Определение:** Кондуктометрический метод анализа основан на измерении электрической проводимости растворов, зависящей от концентрации электролита

Основные уравнения

МЕТОДА

- **Электрическая проводимость L , См (Сименс):**
 $L=1/R$, где R -сопротивление раствора, Ом.
- **Сопротивление раствора $R= r \cdot l/S$,** где l - расстояние между электродами, S - площадь электродов, r - удельное сопротивление.
- **Удельная электрическая проводимость $\kappa=1/r$**
- **Эквивалентная электрическая проводимость $l = \kappa \cdot 1000/C$,** где C - концентрация, моль/л.
- **Подвижность ионов U - скорость их движения (v)** при напряженности электрического поля 1 В/см, умноженная на константу Фарадея F :
 $U=v \cdot F$.
- **Проводимость раствора $L=k \cdot (S/l) \cdot C \cdot U$,** при S и l постоянных, что справедливо для

Схема установки для измерения электропроводности

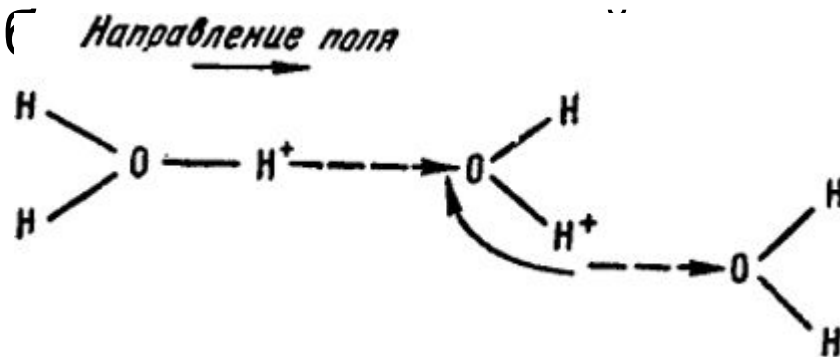


$$R_x = R_{СТ} * I_1 / I_2$$

Подвижности некоторых ионов в воде при 25° С, См·см²

Ион	Подвижность	Ион	Подвижность
H ⁺ (H ₃ O) ⁺	349,82	OH ⁻	198,0
K ⁺	73,52	SO ₄ ²⁻	79,8
Ba ²⁺	63,64	Cl ⁻	76,34
Na ⁺	50,11	NO ₃ ⁻	71,44
Li ⁺	38,69		

Подвижности ионов водорода и гидроксила в водных растворах аномально велики по сравнению с подвижностями других ионов. Это обусловлено особым механизмом переноса электрического заряда ионами $\text{H}^+(\text{H}_3\text{O}^+)$ и OH^- . Так, в кислых растворах при наложении поля положительный заряд переходит от иона гидроксония вместе с атомом водорода к ближайшей молекуле воды, которая становится ионом H_3O^+ . Этот ион, в свою очередь, передает заряд соседней молекуле воды и т.д. Таким образом, за короткое время положительный заряд переносится на значительное расстояние. Описанный механизм может



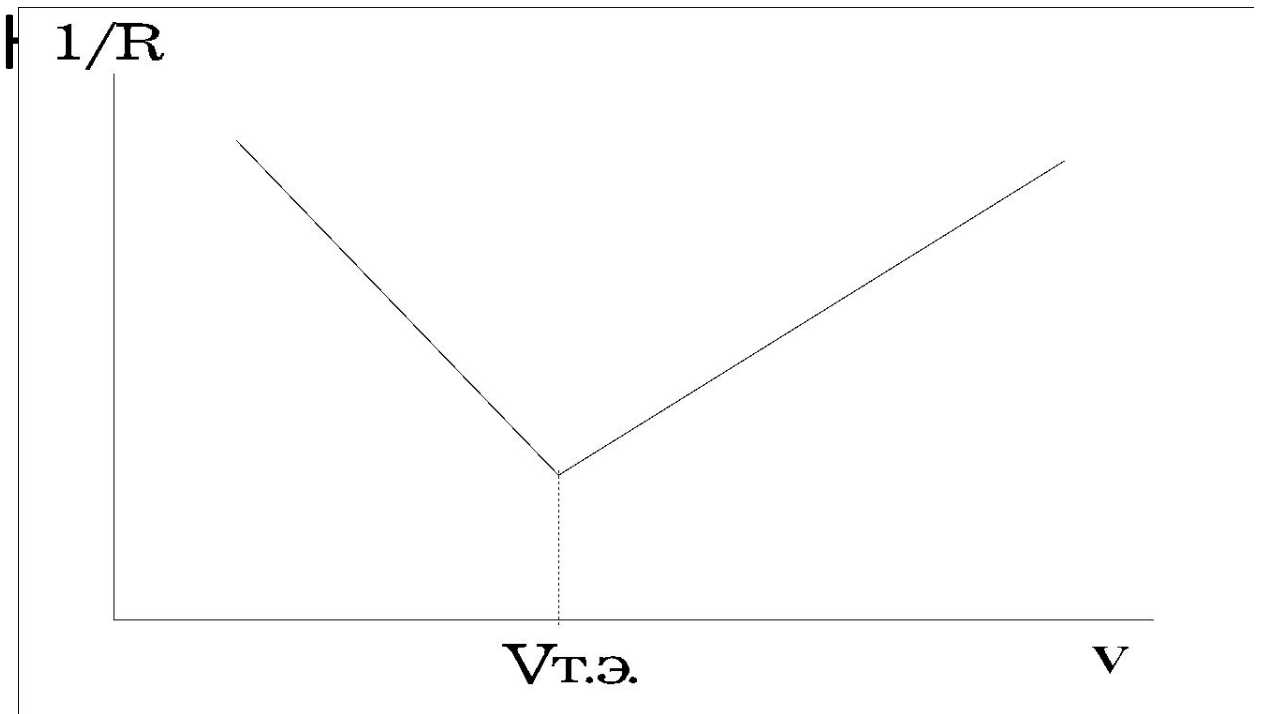
Благодаря такому эстафетному механизму переноса протонов ионы гидроксония в действительности не двигаются через раствор и перенос тока осуществляется путем перераспределения электронов в молекулах воды.

Методы определения концентрации веществ

- **Прямая кондуктометрия.** По градуировочному графику в координатах $L - C$. Метод прямой кондуктометрии ***не селективен***, любые посторонние электролиты будут мешать определению. При проведении измерения необходимо термостатирование раствора. Применяется для оценки общего содержания электролитов в растворе и анализе растворов индивидуальных веществ
- **Кондуктометрическое титрование.** Основано на определении точки эквивалентности по изменению электрической проводимости раствора в процессе титрования, что связано с различной подвижностью ионов.

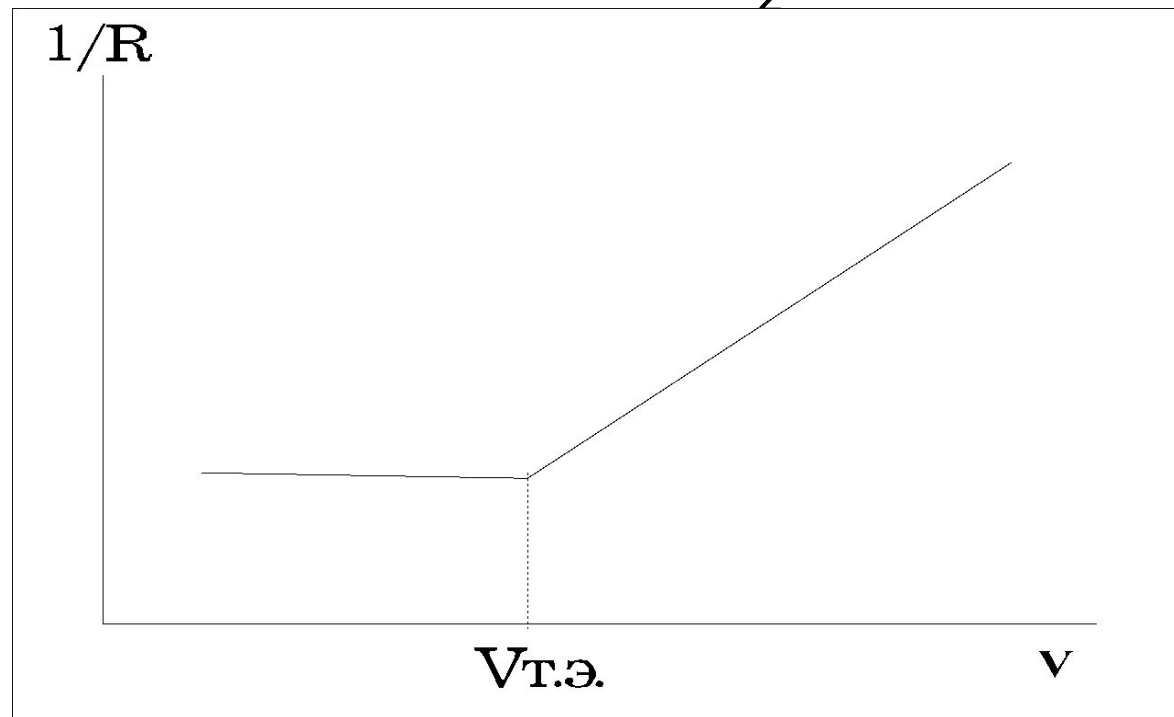
Типы кривых кондуктометрического титрования

- Определяемое вещество и титрант имеют ионы с высокой подвижностью, например



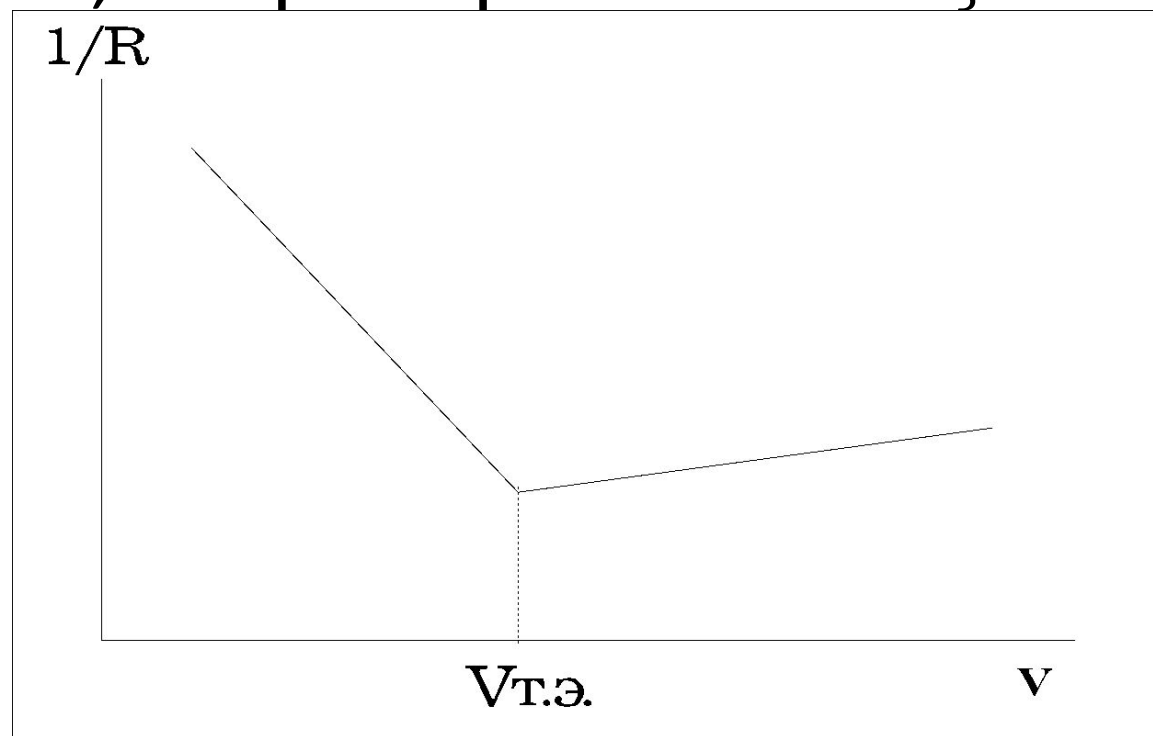
Типы кривых кондуктометрического титрования

- Определяемое вещество имеют ионы с низкой подвижностью, а титрант с высокой, например $\text{CaCl}_2 + \text{NaOH}$



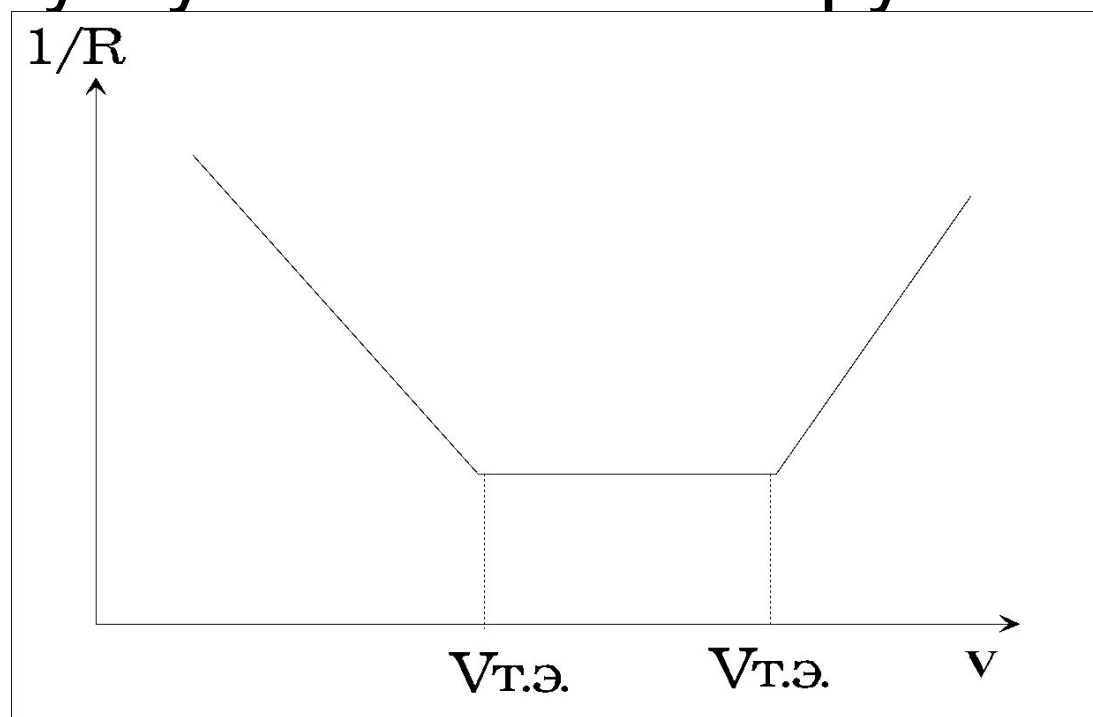
Типы кривых кондуктометрического титрования

- Определяемое вещество имеет ионы с высокой подвижностью, а титрант с низкой, например $\text{HCl} + \text{NaHCO}_3$



Типы кривых кондуктометрического титрования

- Титруется смесь веществ с разной степенью диссоциации, например смесь соляной и уксусной кислот титруют щелочью



Возможности и преимущества метода кондуктометрического титрования

- Возможность титрования окрашенных и мутных растворов.
- Возможность анализа смеси веществ.
- Возможность использования всех типов химических реакций - кислотно-основных, осаждения, комплексообразования, окислительно-восстановительных.
- Возможность автоматизации анализа.
- Возможность анализа разбавленных растворов с концентрацией до 10^{-4} М.

Кондуктометр "Эксперт - 002" с датчиком наливного типа

