

Електрохімічні методи аналізу засновані на вимірюванні електрохімічних явищ, які виникають у досліджуваному розчині або на поверхні електродів, які взаємодіють з розчинами.

---

- полярографія
- кулонометрія
- потенціометрія
- кондуктометрія

# Поляррографія

- **Поляррографія** — електрохімічний метод якісного та кількісного аналізу, а також вивчення кінетики хімічних процесів, що ґрунтуються на вивченні вольтамперних кривих (поляррограм), одержуваних при електролізі досліджуваної речовини (головним чином із ртутно-крапельним електродом).

Знаходить широке застосування в різних галузях промисловості:

- для аналізу об'єктів навколишнього середовища, руд, мінералів, гірських порід.
- використовується в автоматичних аналізаторах концентрації компонентів у розчинах, а також аналізаторах, що встановлюються безпосередньо в технологічних потоках.
- при контролі особливо чистих речовин, в металургії, геології, фармакології, виробництві органічних сполук і полімерів
- В медицині-для ранньої діагностики захворювання, визначення кисню і мікроелементів у тканинах, продуктах життєдіяльності
- При вивченні механізму електродних реакцій.

# З історії полярографії

- Велике значення для теорії електрохімічних методів мали роботи **Н. Н. Фрумкіна** і його школи, що вивчали подвійний електричний шар на границі метал - розчин, дифузійні процеси, що протікають у розчинах при проходженні електричного струму, явища перенапруги на електродах і механізм електродних реакцій.
- **І. П. Алімарин** зі співробітниками використав вібруючий електрод і тверді електроди різних конструкцій, які надалі знайшли застосування в полярографії та амперометричному титруванні.
- В 1932 р. в Одесі в Інституті рідких елементів було організоване виробництво перших вітчизняних полярографів. На I Всесоюзної конференції по полярографічному аналізі в Москві розглядалися теоретичні питання, пов'язані з розрахунком коефіцієнтів дифузії, відновленням кисневмісних аніонів на ртутному катоді. Деякі доповіді були присвячені застосуванню полярографічного методу для аналізу мінеральної сировини й використанню його в металургійному виробництві.



Теорією амальгамної полярографії протягом багатьох років займався **А. Г. Стромберг**. Він вивчив електродні процеси на амальгамному краплинному електроді й одержав коштовні результати. На основі теорії вповільненого розряду - іонізації з урахуванням концентраційної поляризації - А. Г. Стромберг вивів рівняння необоротної анодно-катодної хвилі на амальгамному краплинному електроді без обліку й з урахуванням величини дифузійного потенціалу.

Новим напрямком у полярографії є метод амальгамної полярографії з нагромадженням речовини на не рухливій ртутній краплі. Метод полягає у попередньому електролітичному осадженні малих кількостей речовини на стаціонарній ртутній краплі з реєстрацією кривих анодного розчинення амальгами при потенціалі, що безупинно змінюється.

С. І. Синякова , Е.М. Виноградова й Г. В. Прохорова запропонували рівняння для розрахунку концентрації металу в амальгамі. А. Г. Стромберг зі співробітниками вивів рівняння, що показує залежність анодного струму від часу електролізу, об'єму розчину й радіуса ртутної краплі з урахуванням зміни концентрації металу в розчині під час попереднього електролізу.

Полярографічний метод став одним з найпоширеніших методів аналізу рідких елементів, металів, сплавів і мінеральної сировини. На Україні полярографічним методом аналізу займався Е. М. Скобец.

# Кулонометрія

- **Кулонометрія** об'єднує методи аналізу, основані на вимірі кількості речовин, які виділяються на електроді в процесі електрохімічної реакції згідно з законами Фарадея. Розрізняють потенціостатичну і гальваностатичну кулонометрію, при чому остання включає прямий і інверсійний методи, електроаналіз і кулонометричне титрування.

# З історії кулонометрії

- Кулонометричний метод титрування вперше в СРСР застосували **М. С. Захар'євський, А. Огарьов, Ф. І. Тришин** і ін.
- **Ф. І. Тришин** сконструював автоматичний прилад, що реєструє, для визначення важких металів.
- **М. П. Козловський** і **О. А. Сонгіна** досліджували можливість використання ртутних електродів у кулонометрії з метою розширення області застосування методу при аналізі кольорових металів.
- **П. К. Агасян** вивчив умови генерації реактивів у процесі титрування й запропонував просту схему установки для кулонометричного титрування.



Кулонометрія широко застосовується

для аналізу технологічних розчинів, газових сумішей, руд, мінералів і ін.

Методом прямої кулонометрії виявляють іони міді, вісмута, миш'яку, урану і ін. металів

Застосовується для аналізу органічних речовин, в тому числі і лікарських препаратів (аскорбінової кислоти, новокаїну, пікринової кислоти, оксихіноліна і ін.)

# Потенціометрія

- **Потенціометрія** об'єднує методи, основанні на вимірі ерс оборотних електрохімічних ланцюгів, коли потенціал робочого електроду близький до рівноважного значення. Потенціометрія включає редоксметрію, іонометрію і потенціометричне титрування.

# З

## історії потенціометрії

- У післявоєнний період розгортаються дослідження з потенціометричного аналізу.
- **Н. А. Ізмайлов** вивчав різні розчинники, їхній вплив на силу кислот і можливість застосування неводних розчинників в аналітичній хімії для кислотно-основного титрування в неводних розчинах.
- **А. П. Крешков** розробив методи аналізу органічних і неорганічних сполук шляхом титрування в неводних розчинах. Новий варіант методу високочастотного титрування дозволив вирішити багато завдань аналітичного контролю виробництва й досліджувати процеси комплексоутворення в розчинах.

Потенціометричні методи аналізу широко використовують для

автоматизації контролю технологічних процесів в хімічній, нафтохімічній харчовій. і ін. галузях промисловості, в медицині, біології, геології, а також при контролі забруднень навколишнього середовища.



# Кондуктометрія

До **кондуктометрії** відносяться методи, в яких виміряють електропровідність електролітів (водних і неводних розчинів, колоїдних систем, розплавів, твердих речовин). Кондуктометричний аналіз оснований на вимірі концентрації речовини чи хімічного складу середовища в міжелектродному просторі; він не зв'язаний з потенціалом електрода, який зазвичай близький до рівноважного значення. Кондуктометрія включає прямі методи аналізу (використовуються, наприклад, в солемірах) і косвені (наприклад, в газовому аналізі) з використанням постійного чи перемінного току (низької і високої частоти), а також хронокондуктометрію, низькочастотне і високочастотне титрування.

# З історії кондуктометрії

- З 1984-го по 1991-й рік. в Державний реєстр засобів вимірів було включено 18 приборів основних розробників кондуктометрів - НПО Аналітприбор, Харківського ОКБА Хімавтоматика і Барнаульського ОКБА Хімавтоматика. При цьому закордонні фірми на ринку не були присутніми.
- НПО Аналітприбор через свої заводи (Тбілприбор і Агат) випускало наступні кондуктометри. Кондуктометр поверхневих вод КПВ-102, вимірювач відносної електричної провідності морської води ГМ-85, кондуктометр солевих розчинів КСР 201, кондуктометр контролю аміаку КС-220М, лабораторний електродний кондуктометр КЭЛ-1М2, портативний кондуктометр для контролю електролітів ППК-01 (вимірює УЕП і опір розчину), переносний кондуктометр ЛК-563М1, автоматичний сейсмостійкий кондуктометр АУС-217, портативний переносний кондуктометр АУП-216, диференціальний компараторний кондуктометр ДКК-201.

Барнаульське ОКБА Хімавтоматика випускало лабораторні кондуктометри КЛ-2 і КЛ-3 з діапазоном вимірювання  $1 \cdot 10^{-4}$  до  $100 \text{ См/м}$  і основною приведеною похибкою  $\pm 0,25\%$  (КЛ-2) і  $\pm 0,6\%$  (КЛ-3), а також мікропроцесорний лабораторний кондуктометр КЛ-4.

Харківське ОКБА Хімавтоматика випустило наступні кондуктометри:

- КВА-3М - кондуктометр для автоматичного і безперервного виміру УЕП, приведеної до  $20^\circ\text{C}$  особливо чистої (дистильованої) води і видачі сигналу про досягнення УЕП заздалегідь устанавленого значення;
- кондуктометр КВА-1М являється аналогом прибору КВА-3М, але видає сигнал про досягнення УЕП води заданого значення одночасно в семи точках технологічного процесу;
- кондуктометр-резистивиметр індукційний скважиний термостійкий РИСТ-42;
- КВЧ 4 (вимірює УЕП водного розчину анозиту);
- КВЧ 6 (вимірює УЕП пульпи в екстракторах фосфорної кислоти);
- КВЧ 2-В3 (вимірює УЕП, приведену до робочого значення температури).

Три останні являються високочастотними кондуктометрами.

З 1992-го по 2000-й р. в Держреєстр було включено тільки 9 кондуктометрів.

Пояснюється цей факт розпадом СРСР, різким падінням промислового виробництва, зниженням потреб на средства виміру взагалі і кондуктометрів в тому числі, а також фактичним розпадом НПО Аналітприбор (м. Тбілісі) і Харківського ОКБА Хімавтоматика. Але почали з'являтися російські фірми, які випускають кондуктометри.

Кондуктометрія широко застосовується:

На методі прямої кондуктометрії основані конструкції солемірів і ін. кондуктометричних приладів, які дозволяють виявляти олеум, а також різні солі в мінеральній, річній і морській водах, фізіологічних рідинах і ін.

Пряму кондуктометрію застосовують при контролі *регенерації іонітів*, очистки води, *промивки осадів*.

При оцінці якості вин, соків і ін. напоїв.

Чистоти органічних розчинників, газів, твердих солей, текстильних матеріалів, паперу, зерна, землі і т.д.

Часто аналізуючі суміші спочатку спалюють, а виділені гази поглинають підходящими розчинами. По електропровідності поглиначів визначають кількість газів (в тому числі,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ), згідно-вміст відповідних елементів, напр. С, N, S, в металах, сплавах і орг. речовинах.

В косвеній кондуктометрії, яка дозволяє досліджувати суміші електролітів, наряду з електропровідністю розчинів вимірюють рефракцію, в'язкість, рН, густину чи ін. величини. Напр., при аналізі пром. нітруючих сумішей, які містять  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  і  $\text{H}_2\text{O}$ , додатково вимірюють густину. По сукупності всіх експериментальних даних визначають кількість, склад суміші.

Кондуктометричне титрування може бути основане на різних реакціях.

Найбільш широко використовуються кислотно-основні взаємодії. Так, розроблені методи визначення в воді кислот і основ, солей.