

# Электрохимические методы анализа

доц. ОХИ,  
Воронова О.А.

**Электрохимические методы анализа** основаны на измерении электрохимических свойств системы:

- *потенциал,*
- *ток,*
- *количество электричества,*
- *электропроводность и др.*

значения которых пропорциональны количеству определяемого вещества и зависят от его природы.

Эти зависимости используют для количественного и качественного определения веществ.

# Классификация ЭХМА

## 1. По оценке количества вещества

- *прямые* - используют зависимость АС от концентрации определяемого компонента
- *косвенные* - используют зависимость АС от объема титранта с целью нахождения к.т.т.

## 2. По учету природы источника электрической энергии

- *без наложения внешнего потенциала*  
отсутствие тока в системе, равновесные потенциалы у электродов, применимость ур Нернста (потенциометрия)
- *с наложением внешнего потенциала*  
(амперометрия, кондуктометрия, кулонометрия, электрогравиметрия)

# Классификация ЭХМА

## 3. По протеканию электрохимической реакции

- *без протекания* электродной реакции

(кондуктометрия)

- *с протеканием* электродной реакции

(потенциометрия, кулонометрия, амперометрия, вольтамперометрия, электрогравиметрия)

# Классификация ЭХМА

## 4. По измеряемому параметру

| Измеряемый параметр                                  | Условия измерения                               | Метод                     |
|--|---|---------------------------|
| Потенциал $E$ , В                                    | $I = 0$   | <i>Потенциометрия</i>     |
| Ток $I$ , мкА  | $I = f(E)$                                      | <i>Вольтамперометрия</i>  |
| Ток $I$ , мкА  | $E = \text{const}$                              | <i>Амперометрия</i>       |
| Количество электричества $Q$ , Кл                    | $I = \text{const}$<br>или<br>$E = \text{const}$ | <i>Кулонометрия</i>       |
| Удельная электропроводность $S_m$ , см <sup>-1</sup> | 1000 Гц   | <i>Кондуктометрия</i>     |
| Масса $m$ , г  | $I = \text{const}$<br>или<br>$E = \text{const}$ | <i>Электрогравиметрия</i> |

# Основные понятия ЭХМА

- **электрохимическая реакция**

гетерогенная реакция, происходящую между отдельными частями двух соприкасающихся электропроводящих фаз (**электрод - раствор**), в ходе которой ионы или электроны проходят через границу раздела фаз, что вызывает протекание тока

- **электрохимическая ячейка**

состоит чаще всего из двух электродов (индикаторного электрода и электрода сравнения), погруженных в раствор электролита

# Основные понятия ЭХМА

- *индикаторный электрод*

Электрод, на котором протекает собственно электрохимическая реакция окисления или восстановления.



Он реагирует на изменение концентрации определяемого вещества.

В зависимости от используемого метода анализа используются те или иные типы индикаторных электродов.

# Основные понятия ЭХМА

- *электрод сравнения*

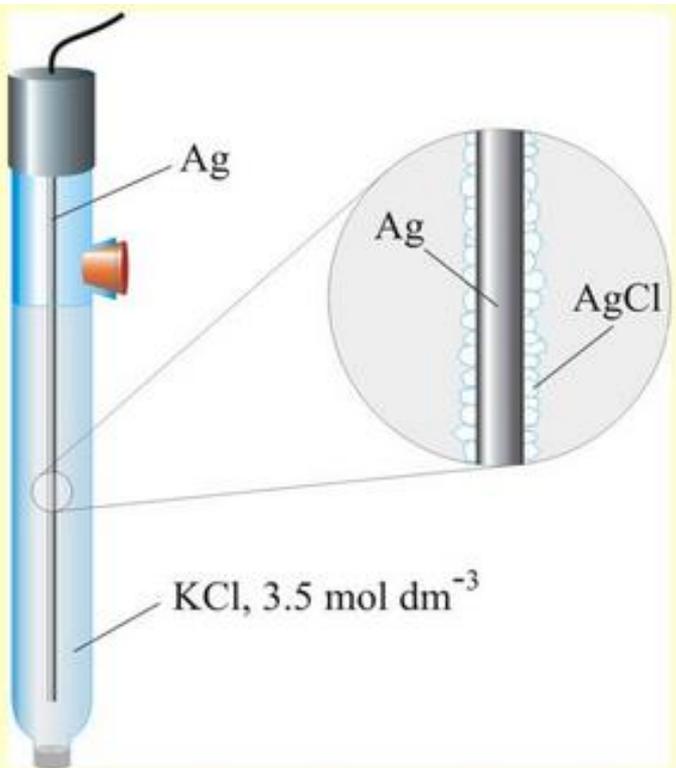
Неполяризуемый электрод, потенциал которого устойчив во времени, не меняющийся при прохождении небольшого тока в момент проведения каких-либо реакций в анализируемом растворе.

Относительно электрода сравнения ведется отсчет какого-либо параметра индикаторного электрода.

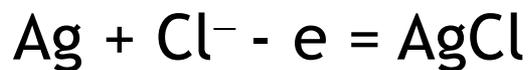
В качестве электродов сравнения чаще всего используют хлоридсеребряный и насыщенный каломельный электроды (электроды второго рода).

# Основные понятия ЭХМА

## Хлоридсеребряный электрод



представляет собой систему  
 $\text{Cl}^- / \text{AgCl}, \text{Ag}$



потенциал относительно  
нормального водородного  
электрода (при 25 С), В

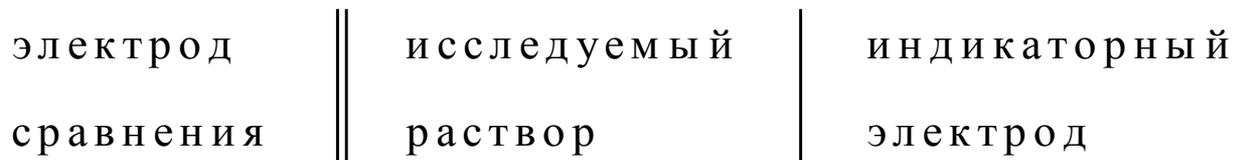
$$E = 0.222 + 0.059 \lg (1/a_{\text{Cl}^-})$$

# ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ И ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

# Потенциометрия

Метод основан на измерении разности *равновесных потенциалов* практически в отсутствие тока между индикаторным электродом и электродом сравнения, погруженными в анализируемый раствор.

Составляется *гальваническая цепь* типа:



Измеряемое напряжение

$$E = E_{\text{инд}} - E_{\text{ср}}$$

Возникновение электродного потенциала связано с электродным процессом **на границе**: *индикаторный электрод* - *раствор*, содержащий окислительно-восстановительную пару :



При установлении динамического равновесия индикаторный электрод приобретает равновесный потенциал:

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{ок}}}{a_{\text{вос}}}$$

# Индикаторные электроды

1. Металлические электроды
2. Мембранные (ионоселективные) электроды
  - *первичные ионоселективные электроды:*  
электроды с жесткой матрицей,  
электроды с кристаллическими мембранами
  - *электроды с подвижными носителями:*
  - *сенсibiliзированные (активированные)*  
*электроды:*  
газочувствительные,  
ферментные

## Металлические электроды

Потенциал электрода зависит от концентрации вещества, непосредственно участвующего в электродной реакции переноса электронов.

# Мембранные электроды

Сенсоры (чувствительные элементы), потенциалы которых линейно зависят от  $\lg a_x$  определяемого иона в растворе.

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{ок}}}{a_{\text{вос}}}$$

$$Y = b + kX$$

В мембранных электродах происходит обмен не электронов, а заряженных частиц (ионов) между раствором и мембраной электрода.

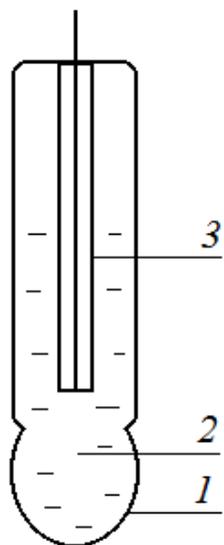
Через мембрану возможно перемещение ионов только определенного вида.

# Мембранные электроды

## 1. Электроды с жесткой матрицей

|                            |  |                        |  |                            |
|----------------------------|--|------------------------|--|----------------------------|
| Электрод<br>сравнения<br>1 | Внешний<br>анализируемый<br>раствор<br>$[H^+] = a_1$ | Стеклянная<br>мембрана | Внутренний<br>раствор<br>$[H^+] = a_2$ | Электрод<br>сравнения<br>2 |
|----------------------------|--|------------------------|--|----------------------------|

/ стеклянный электрод /



Стеклянный электрод:

- 1 - стеклянная мембрана;
- 2 - внутренний раствор с известным значением pH;
- 3 - внутренний электрод сравнения

# 1. Электроды с жесткой матрицей

$$E = K + 0,059 \lg a_1 = K + 0,059 \lg [H^+] = K - 0,059 \text{pH}$$

Константа  $K$  учитывает:

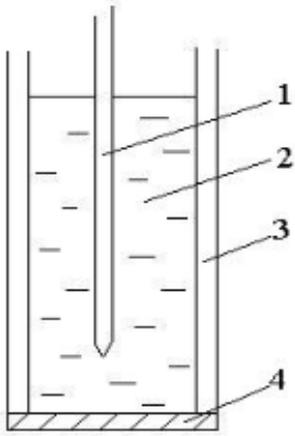
- **потенциалы** обоих электродов сравнения во внутреннем и внешнем растворах
- **граничный потенциал**, возникающий на поверхности разделов: внешний раствор - гель, гель - внутренний раствор
- **диффузионный потенциал**, связанный с различием в подвижности ионов водорода и ионов щелочных металлов в мембране
- **потенциал асимметрии**, возникающий в результате различных механических и химических взаимодействий на внешнюю и внутреннюю поверхность мембраны

## 2. Электроды с кристаллическими мембранами

Изготавливают из индивидуального кристаллического соединения или гомогенной смеси кристаллических веществ.

При изготовлении гетерогенных кристаллических мембран *электродно-активное* вещество смешивают с *инертной матрицей* (силиконовая смола) или наносят на *гидрофобизованный графит*.

## 2. Электроды с кристаллическими мембранами



- 1 - внутренний электрод сравнения
- 2 - внутренний раствор
- 3 - пластиковый корпус
- 4 - мембрана

**\*Твердотельные** (электроды с твердым контактом), используется прямой контакт металлического проводника и мембраны.

# Прямая потенциометрия

## *Ионометрический метод (ионометрия)*

Основан на *непосредственном измерении* потенциала индикаторного электрода и вычислении активности потенциалопределяющих ионов по уравнению Нернста.

Опытным путем определяют зависимость его потенциала от концентрации потенциалопределяющего иона ( $E = f(p C_x = -\lg a_x)$ ).

## Прямая потенциометрия

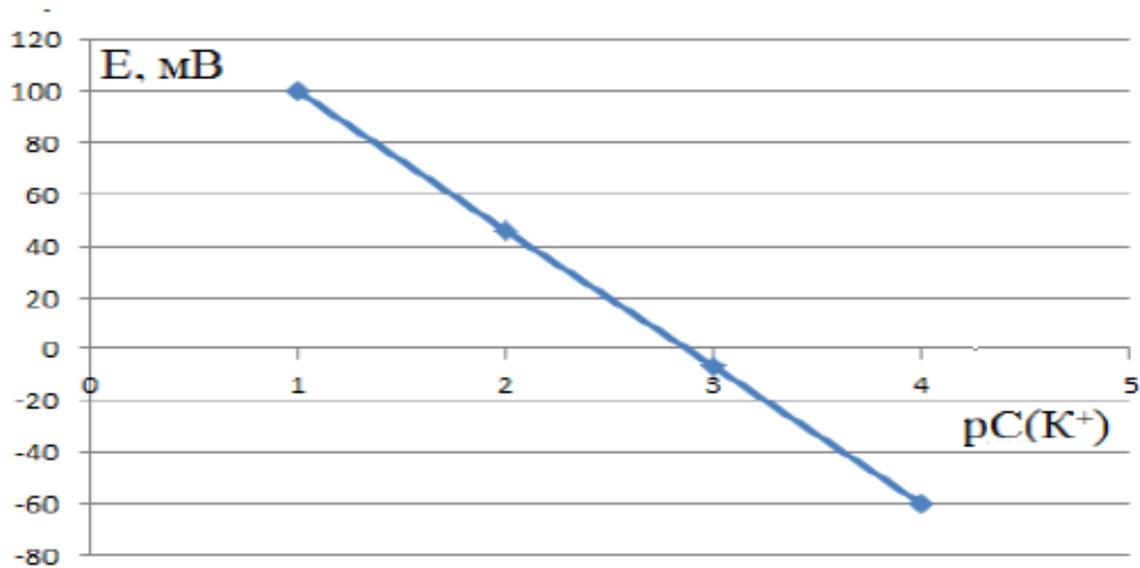
зависимость потенциала калий - селективного электрода от концентрации стандартных растворов  $K^+$

|                    |                   |                   |                   |                   |
|--------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| C (KCl),<br>МОЛЬ/Л | $1 \cdot 10^{-1}$ | $1 \cdot 10^{-2}$ | $1 \cdot 10^{-3}$ | $1 \cdot 10^{-4}$ |
| E, мВ              | 100               | 46,0              | -7,0              | -60,0             |

$$pC = -\lg C$$

# Прямая потенциометрия

градуировочный график в координатах E - pC(K<sup>+</sup>)



- ▶ Из графика при потенциале 60 мВ определяется pC<sub>x</sub> = 1,75.
- ▶ Откуда C<sub>M</sub>(K<sup>+</sup>) = 1,78 • 10<sup>-2</sup> моль/л

$$m_{K^+} = \frac{C_M \cdot V \cdot M}{1000}$$

# Прямая потенциометрия

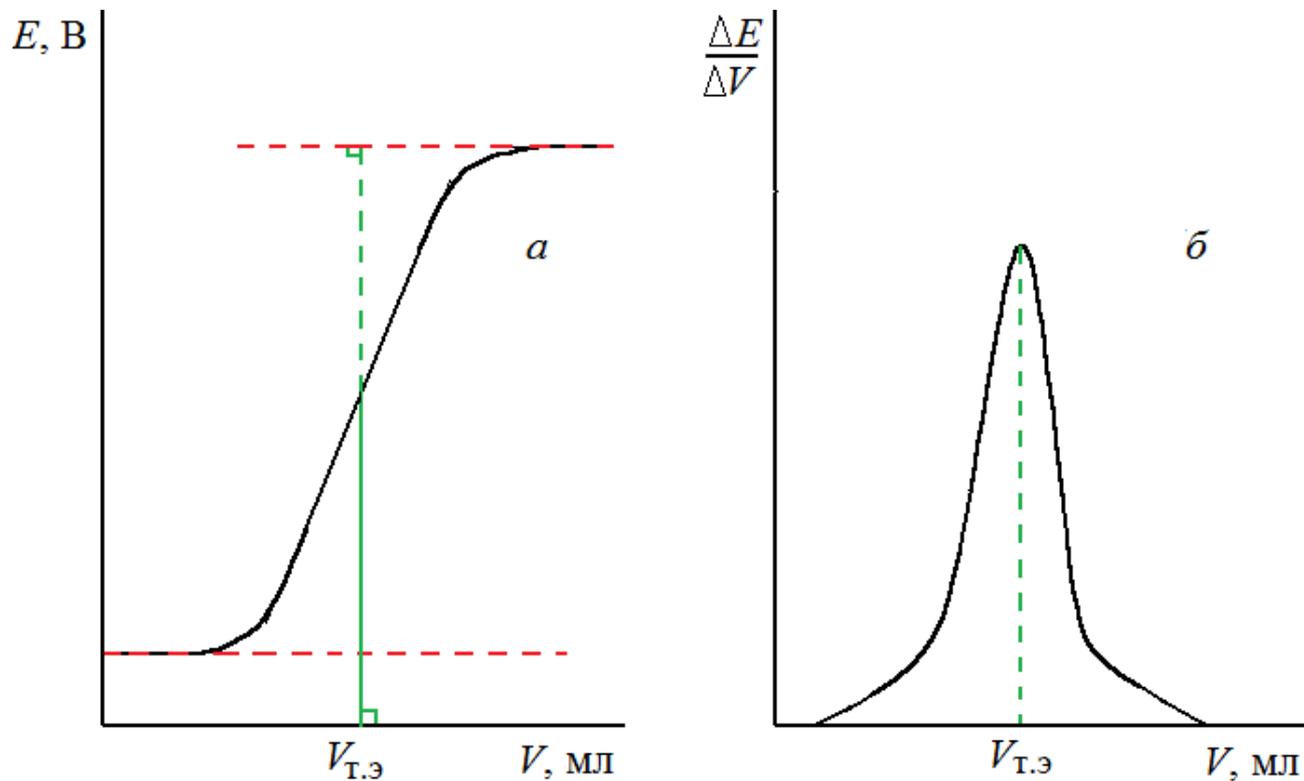


# Потенциометрическое титрование

Основан на *определении точки эквивалентности* по результатам потенциометрических измерений при проведении химической реакции между титрантом и определяемым веществом.

Из полученной кривой потенциометрического титрования находят эквивалентную точку и рассчитывают концентрацию определяемого иона по закону эквивалентов.

# Потенциометрическое титрование



*Кривые потенциометрического титрования:*  
а – интегральная кривая;  
б – дифференциальная кривая;

## Виды потенциометрического титрования от типа химической реакции

- кислотно-основное - **стеклянный**
- окислительно-восстановительное - **инертный**
- комплексометрическое - **ионселективный**
- осадительное - **ионселективный**

## Применение

- химические, биологические и медицинские исследования

## Достоинства

- для определения мутных и окрашенных растворов

## Недостатки

- не всегда быстрое установление потенциала индикаторного электрода после добавления титранта
- необходимость делать большое число отсчетов при титровании

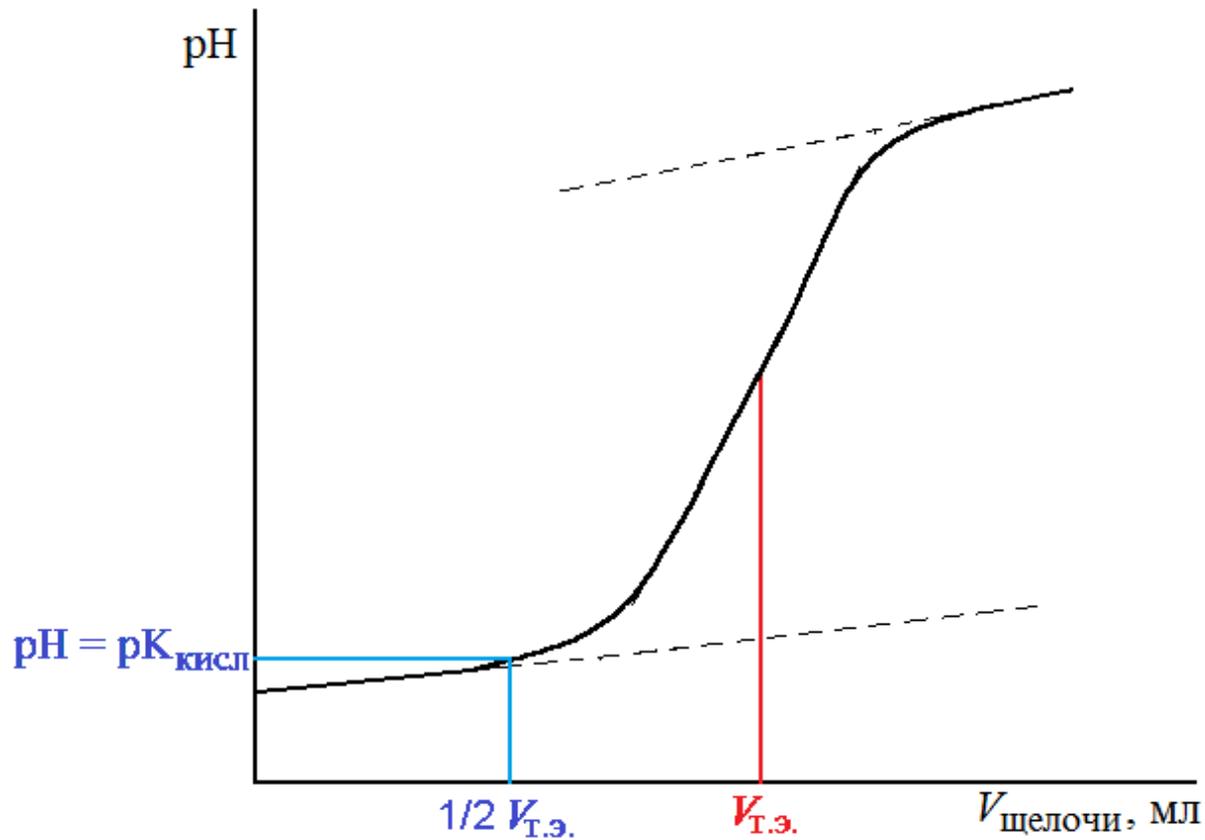
# Потенциометрическое определение физико-химических свойств веществ

Используют для исследования реакций в растворе, определения констант равновесия и различных характеристик вещества.

Вычисляют

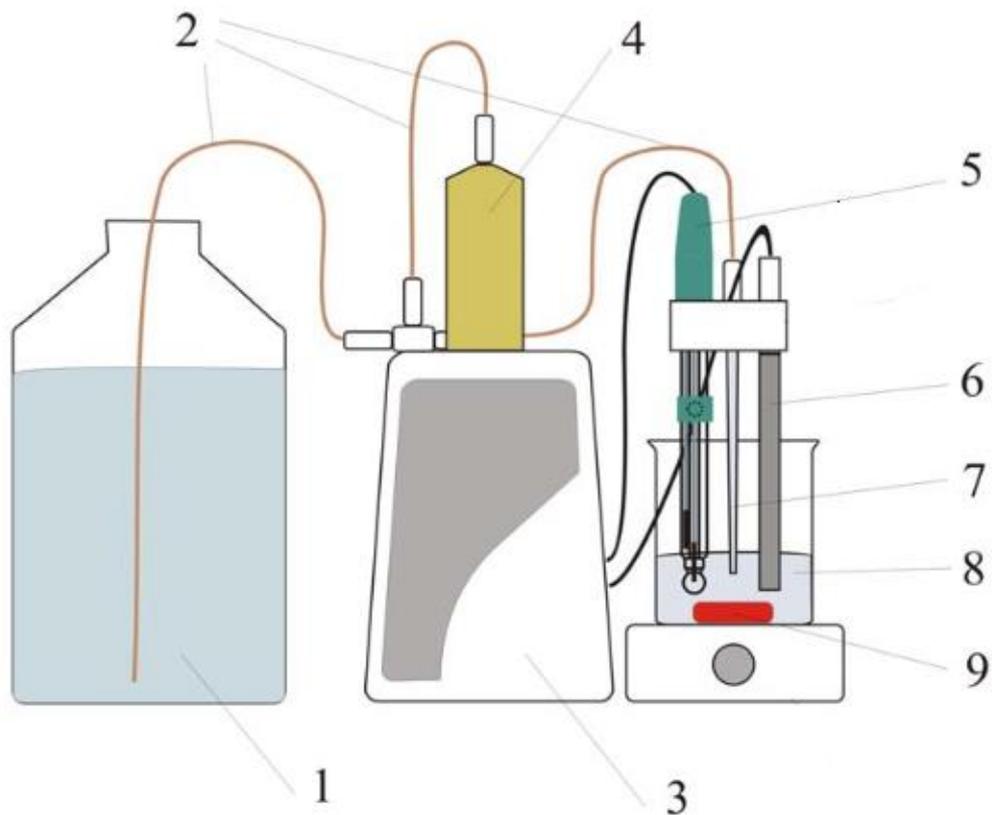
- константы диссоциации кислот и оснований,
- константы устойчивости координационных соединений,
- произведение растворимости,
- тепловые эффекты и другие термодинамические характеристики процессов в растворе.

# Потенциометрическое определение физико-химических свойств веществ



Кривая потенциометрического титрования слабой кислоты щелочью

# Автоматические титраторы



1 – бутылка с титрантом

3 – бюретка

5 – комбинированный электрод

6 – термометр сопротивления

7 – носик жидкостного тракта

8 – стакан с пробой

2 – жидкостной тракт

4 – блок титрования

9 – магнитная мешалка

# Автоматические титраторы

