

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	$I = \text{const}$ или $E = \text{const}$	<i>Кулонометрия</i>
Удельная электропроводность S_m , см ⁻¹	1000 Гц	<i>Кондуктометрия</i>
Масса m , г	$I = \text{const}$ или $E = \text{const}$	<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*

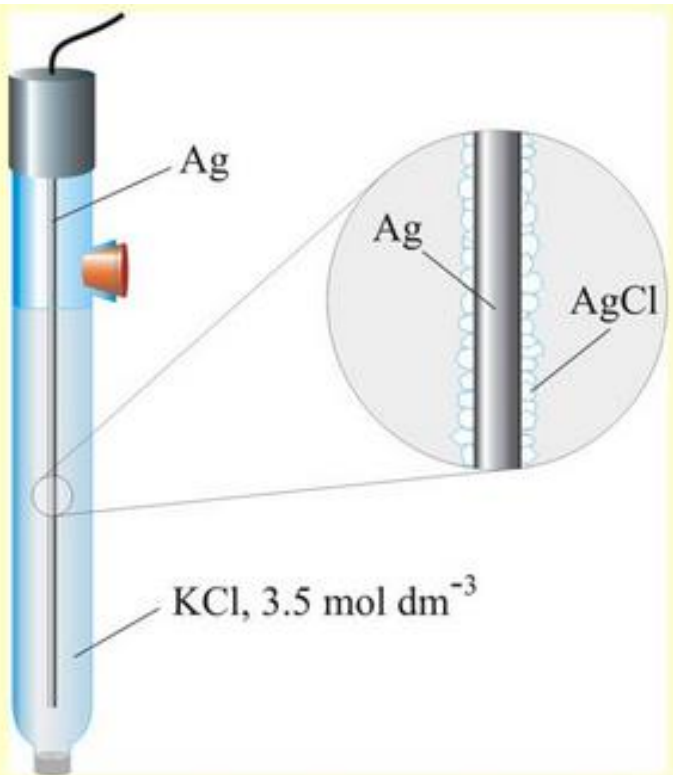
Неполяризуемый электрод, потенциал которого устойчив во времени, не меняющийся при прохождении небольшого тока в момент проведения каких-либо реакций в анализируемом растворе.

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

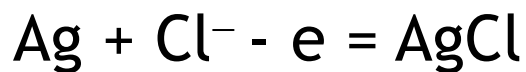
В качестве электродов сравнения чаще всего используют хлоридсеребряный и насыщенный каломельный электроды (электроды второго рода).

Основные понятия ЭХМА

Хлоридсеребряный электрод



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



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

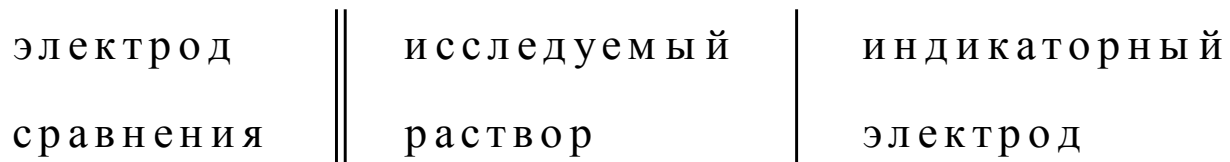
$$E = 0.222 + 0.059 \lg (1/a_{\text{Cl}^-})$$

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.

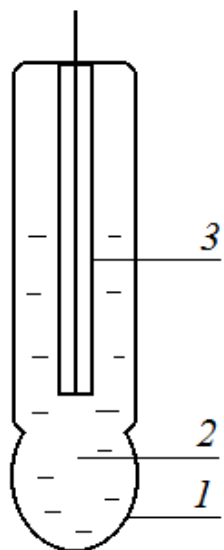
Через мембрану возможно перемещение ионов только определенного вида.

Мембранные электроды

1. Электроды с жесткой матрицей

Электрод сравнения 1	Внешний анализируемый раствор $[H^+] = a_1$	Стеклянная мембрана	Внутренний раствор $[H^+] = a_2$	Электрод сравнения 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:

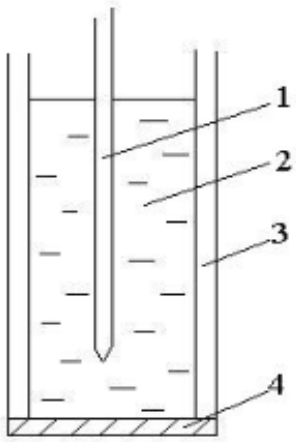
- **потенциалы** обоих электродов сравнения во внутреннем и внешнем растворах
- **граничный потенциал**, возникающий на поверхности разделов: внешний раствор - гель, гель - внутренний раствор
- **диффузионный потенциал**, связанный с различием в подвижности ионов водорода и ионов щелочных металлов в 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

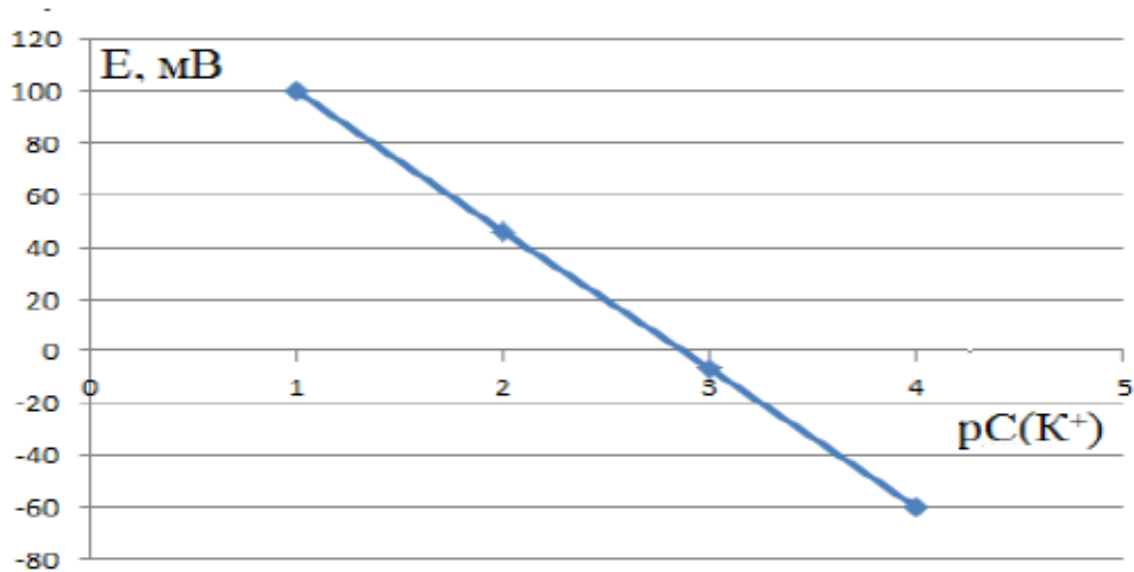
зависимость потенциала калий - селективного электрода от концентрации стандартных растворов K^+

C (KCl), 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 $E - pC(K^+)$



- ▶ Из графика при потенциале 60 мВ определяется $pC_x = 1,75$.
- ▶ Откуда $C_M(K^+) = 1,78 \cdot 10^{-2}$ моль/л

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

Прямая потенциометрия

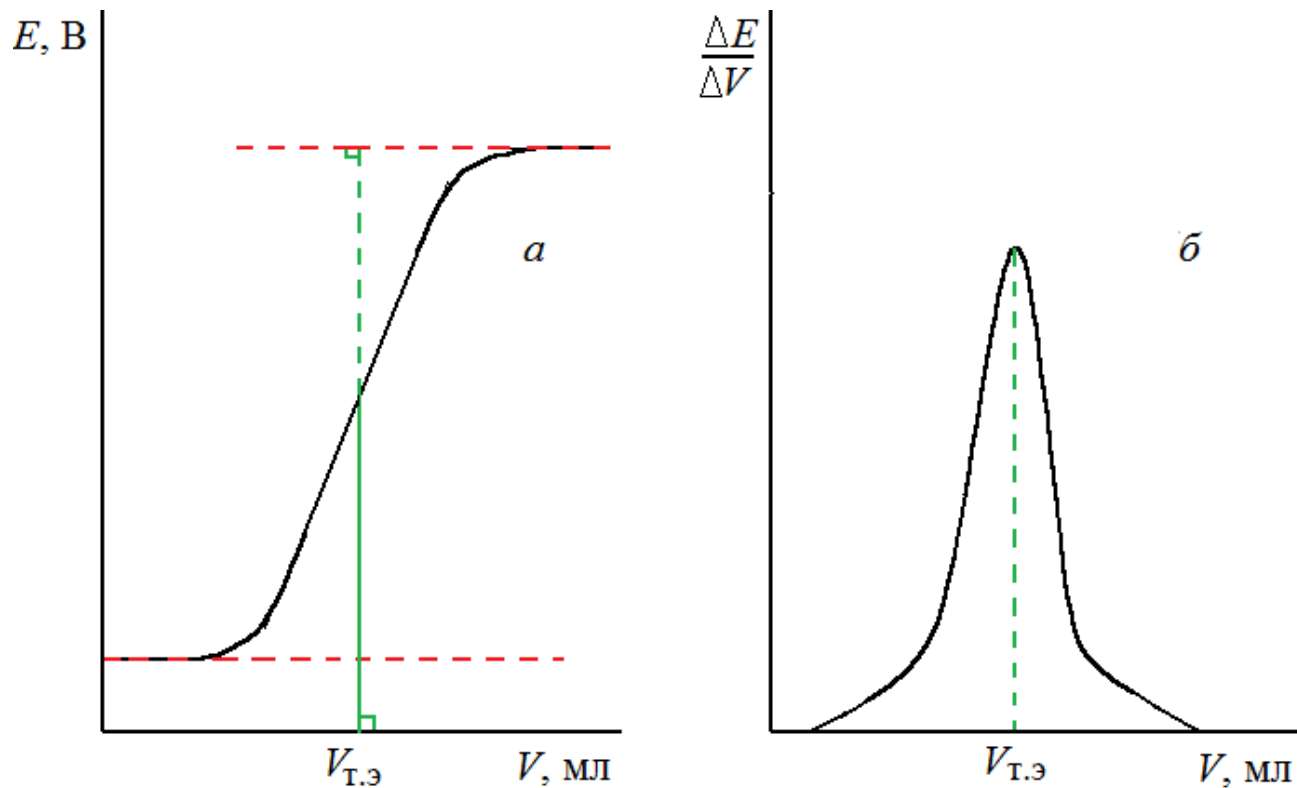


Потенциометрическое титрование

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

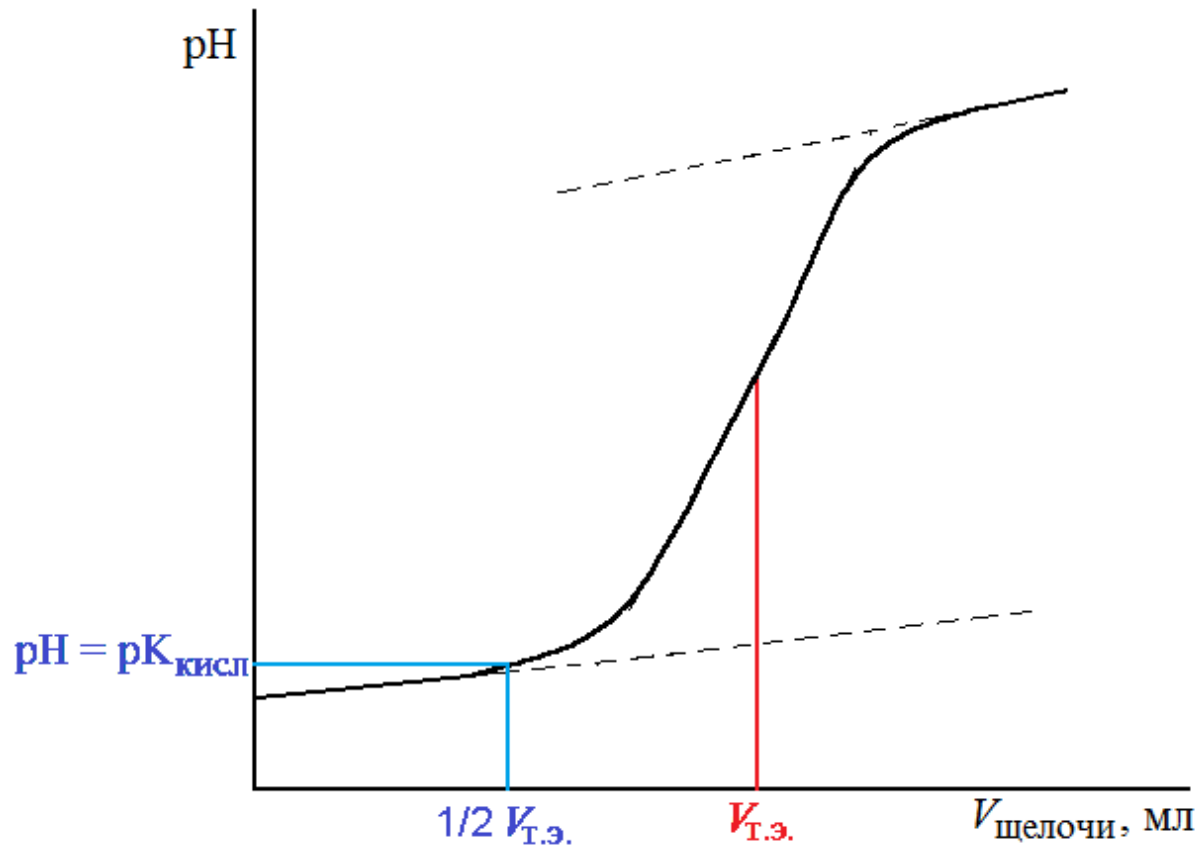
Потенциометрическое определение физико-химических свойств веществ

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

Вычисляют

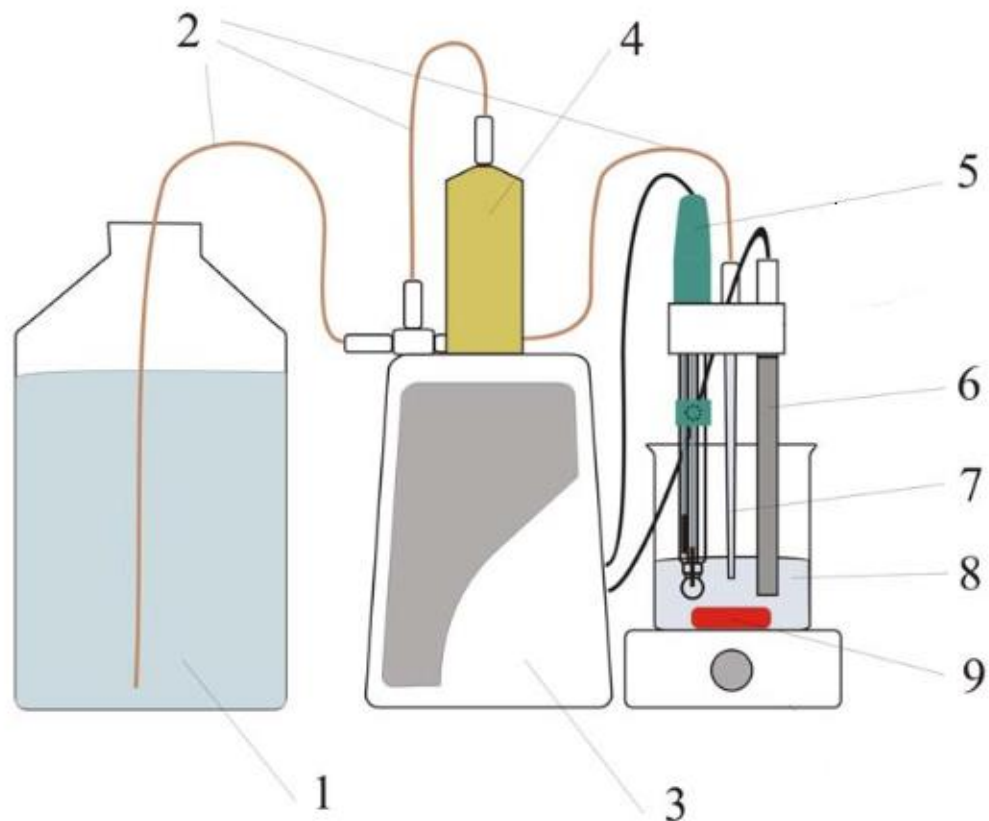
- константы диссоциации кислот и оснований,
- константы устойчивости координационных соединений,
- произведение растворимости,
- тепловые эффекты и другие термодинамические характеристики процессов в растворе.

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

