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.

В электрохимических методах используют процессы, протекающие на электродах или в межэлектродных пространствах.

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*

  источник электрической энергии сама электрохимическая система, отсутствие тока в системе, равновесные потенциалы у электродов, применимость ур Нернста (потенциометрия)

- *с наложением внешнего потенциала*

  (вольтамперометрия, амперометрия, 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	$I = 0$	***Потенциометрия***
Ток I, мкА	$I = f(E)$	***Вольтамперометрия***
Ток I, мкА	E = const	***Амперометрия***
Количество электричества Q, Кл	I = const или E = const	***Кулонометрия***
Удельная электропроводность $См$, $см^{-1}$	1000 Гц	***Кондуктометрия***
Масса m, г	I = const или E = const	***Электрогравиметрия***

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. Легкополяризуемый, он должен реагировать на изменение концентрации определяемого вещества.

$$Ox + n\,e = Red$$

Чаще всего индикаторный электрод изготавливают из Pt, Ag, углерода, а также из других материалов. В зависимости от используемого метода анализа используются те или иные типы индикаторных электродов.

Основные понятия ЭХМА

- ***электрод сравнения***

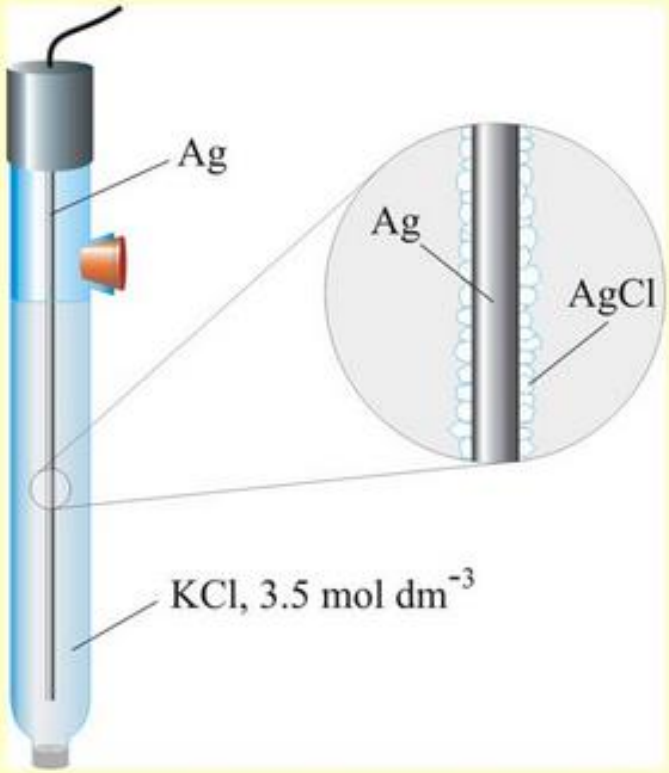
Неполяризуемый электрод, потенциал которого устойчивив во времени, не меняющийся при прохождении небольшого тока в момент проведения каких-либо реакций в анализируемом растворе.

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

Cl^- /AgCl, Ag

$$Ag + Cl^- - e = AgCl,$$

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

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

$$= 0.222 - 0.059 \lg a_{Cl^-}$$

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:

электрод сравнения	‖	исследуемый раствор	|	индикаторный электрод

Пример: $\mathbf{Hg\,|\,Hg_2Cl_2,KCl\;\|\;Fe^{3+},Fe^{2+}\,|\,Pt}$

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 :

Ox + *n* e = Red

При установлении динамического равновесия индикаторный электрод приобретает равновесный потенциал:

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

Индикаторные электроды

1. Металлические электроды
   - электроды 1 рода
   - электроды 2 рода
2. Мембранные (ионоселективные) электроды
   - *первичные ионоселективные электроды:* электроды с жесткой матрицей (стеклянные), электроды с кристаллическими мембранами
   - *электроды с подвижными носителями:* положительно заряженными, отрицательно заряженными, незаряженными
   - *сенсибилизированные (активированные) электроды:* газочувствительные, ферментные

Металлические электроды

1. Электроды 1 рода

Металлическая пластинка погруженная в раствор хорошо растворимой соли этого металла.

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

Примеры:

- Серебро, опущенное в раствор нитрата серебра

$$Ag^{+} + e \rightarrow Ag^{o} ,$$

- Медь, погруженная в раствор сульфата меди

$$Cu^{2+} + 2\,e \rightarrow Cu^{o} .$$

Мембранные электроды

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

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

Мембрана отделяет внутренний раствор от анализируемого раствора, куда помещается еще один электрод сравнения

Через мембрану возможно перемещение ионов только определенного вида.

Активность ионов, к которым мембрана проницаема, во внутреннем растворе постоянна.

Мембранные электроды

После погружения электрода в анализируемый раствор начинается движение иона, проникающего через мембрану, в направлении его более низкой активности.

Ионы несут заряд и в мембране возникает потенциал, препятствующий дальнейшему перемещению ионов.

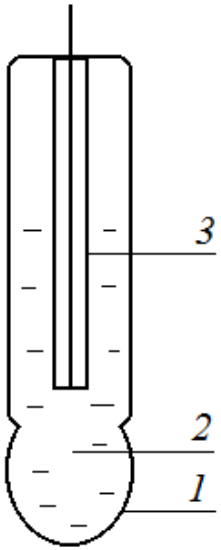
Чтобы измерить мембранный потенциал, необходимо обеспечить контакт с внутренним раствором и с внешним раствором

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

Стеклянный шарик (мембрана):

- диаметр 15÷20 мм
- толщина стенок 0,06÷0,1 мм,
- из стекла особого состава:

  22 % Na_2O, 6 % CaO, 72 % SiO_2.
- внутрь шарика раствор с определенным значением pH (0,01 моль/л HCl)

Ионообменная реакция сводится к обмену ионами водорода между внешним раствором и стеклом (NaGl).

$$H^+ + Na^+Gl^- \rightleftharpoons Na^+ + H^+Gl^-$$

внеш р-р тв. м-на внеш р-р тв. м-на

1. Электроды с жесткой матрицей

$$E = K + 0,059 \lg \frac{a_{1(\text{внешн. раствор})}}{a_{2(\text{внутр. раствор})}}$$

$$E = K + 0,059 \lg a_1 = K + 0,059 \lg \left[H^+ \right] = K - 0,059 pH$$

Константа *К* 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

Изготовляют из индивидуального кристаллического соединения или гомогенной смеси кристаллических веществ.

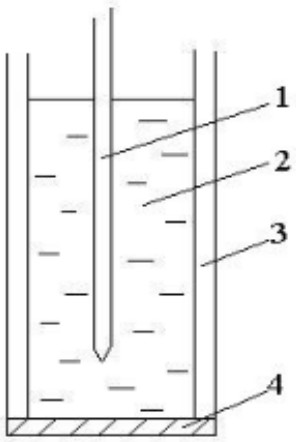
При изготовлении гетерогенных кристаллических мембран *электродно-активное* вещество смешивают с *инертной матрицей* (силиконовая смола) или наносят на *гидрофобизованный графит*.

Электрическая проводимость этих мембран обусловлена способностью иона решетки с наименьшим радиусом и зарядом перемещаться по вакансиям решетки.

2. Электроды с кристаллическими мембранами

Достоинства:

- характерна высокая специфичность, обусловленная тем, что размер, форма и распределение заряда вакансии решетки позволяют занять это место только определенному подвижному иону.
- низкая растворимость материала мембраны позволяет достигать очень низких пределов обнаружения.



1 – внутренний электрод сравнения
2 – внутренний раствор
3 – пластиковый корпус
4 – мембрана, приготовленная из пористой диафрагмы, пропитанной ионообменным раствором

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

3. Электроды с подвижными носителями

Жидкие мембраны – раствор ионообменника или «нейтрального переносчика» в органическом растворителе, удерживаемый на пористом полимере.

Органический растворитель влияет на свойства электрода.

Современные конструкции выполняют на основе пластифицированных мембран.

Электродно-активное вещество смешивают в определенных пропорциях с *органическим растворителем* и *пластификатором*, из полученной пленки вырезают диск нужного диаметра и приклеивают к тефлоновому корпусу.

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 потенциал-определяющего иона (E = f (p C_x = -lg a_x)).

- измеряемые концентрации ионов до 10^{-6} моль/л в растворе.
- необходимый для определения объем раствора может составлять всего 0,05÷0,1 мл.

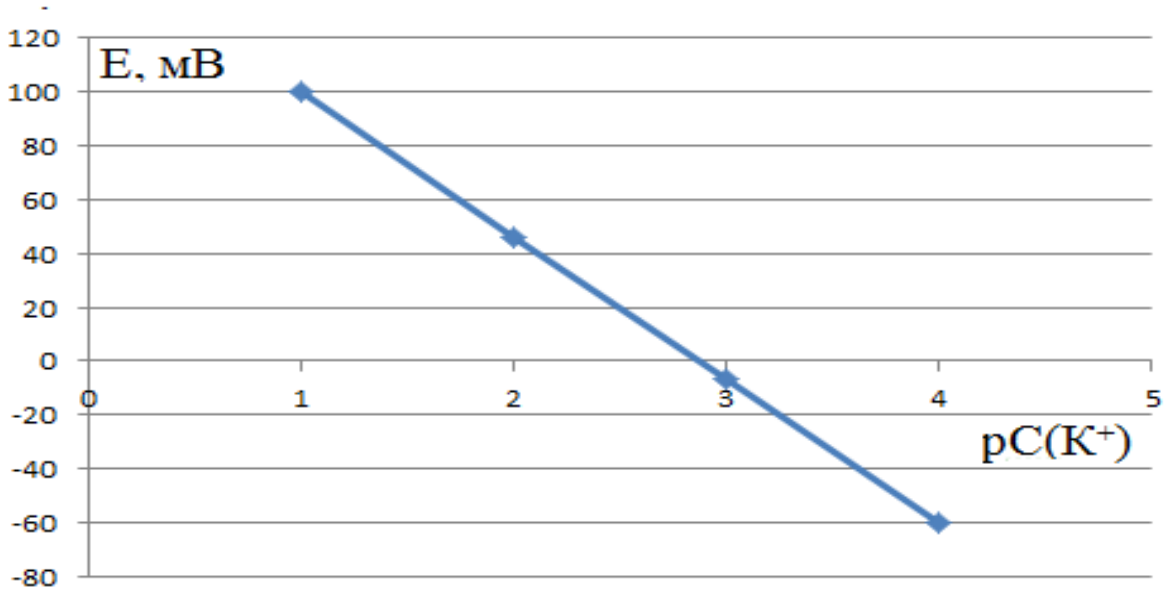
Прямая потенциометрия

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

Прямая потенциометрия

градуировочный график в координатах Е – pC(K+)



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

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

Прямая потенциометрия

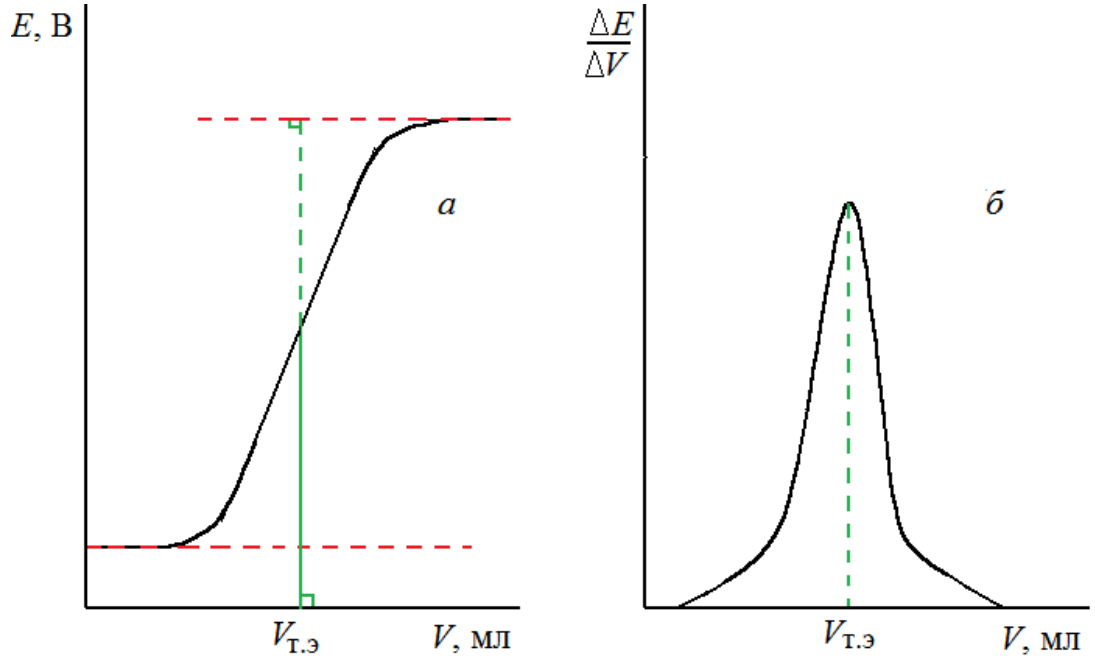
Потенциометрическое титрование

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

Вблизи точки эквивалентности *происходит резкое изменение (скачок) потенциала* индикаторного электрода, если хотя бы один из участников реакции титрования является участником электродного процесса.

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

Потенциометрическое титрование



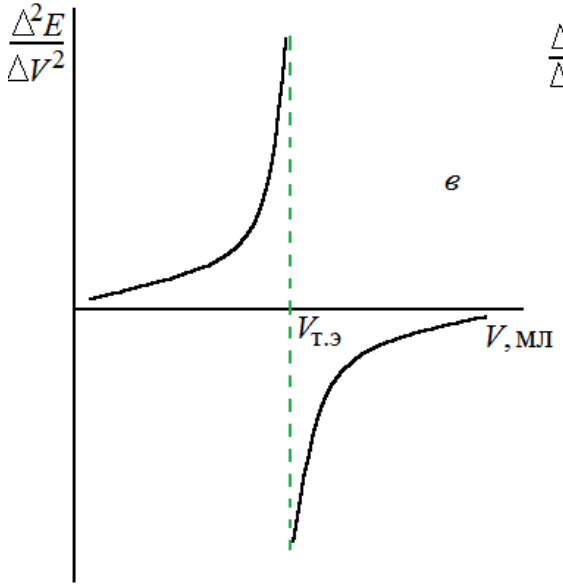
Кривые потенциометрического титрования:

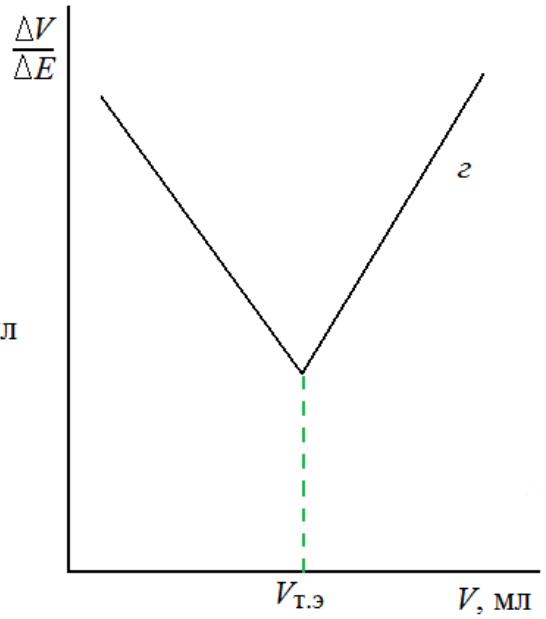
а – интегральная кривая;

б – дифференциальная кривая;

в – кривая титрования по второй производной;

г – кривая Грана



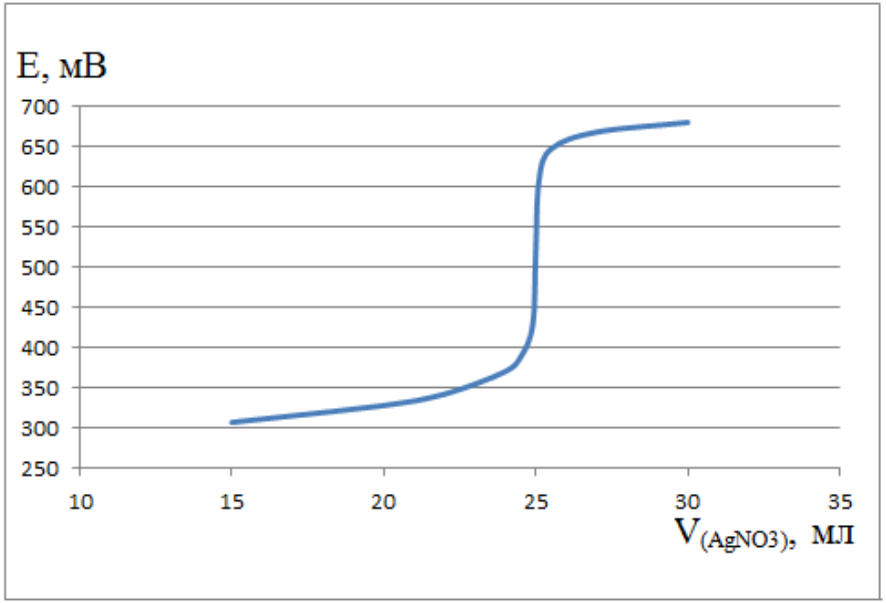


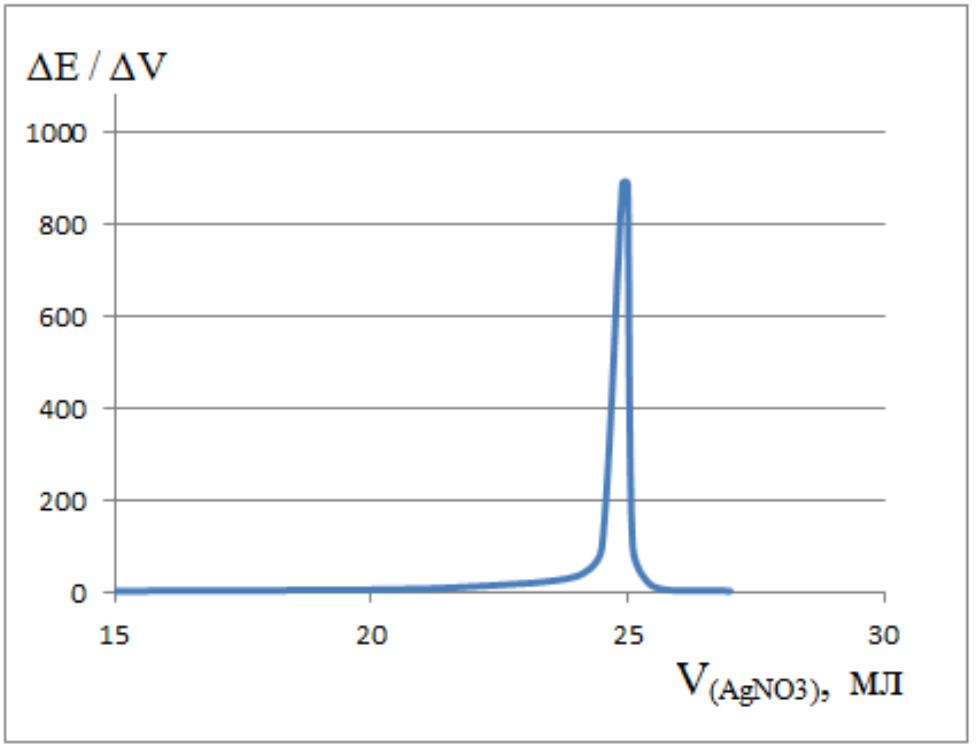
Потенциометрическое определение

$V_{(AgNO3)}$, мл	15,0	20,0	22,0	24,0	24,5	24,9	25,0	25,1	25,5	27,0	30,0
E, мВ	307	328	342	370	388	428	517	606	646	667	679

ΔE	21	14	28	18	40	89	89	40	21	12
ΔV	5	2	2	0,5	0,4	0,1	0,1	0,4	1,5	3
ΔE / ΔV	4,2	7	14	36	100	890	890	100	14	4
$V_{(AgNO3)}$, мл	15,0	20,0	22,0	24,0	24,5	24,9	25,0	25,1	25,5	27,0

Потенциометрическое определение





Виды потенциометрического титрования от типа химической реакции

- кислотно-основное - стеклянный
- окислительно-восстановительное - инертный
- комплексонометрическое - ионселективный
- осадительное – ионселективный

Потенциометрическое определение физико-химических свойств веществ

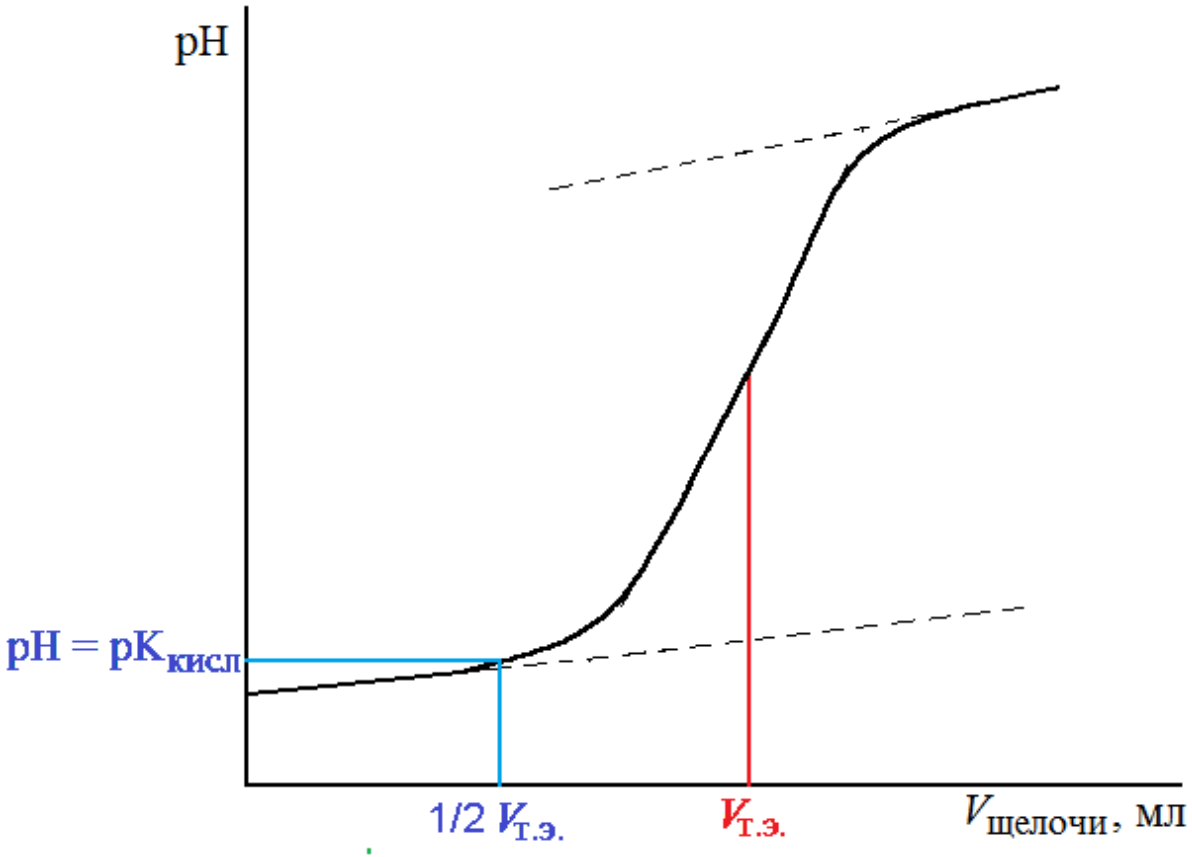
Используют для исследования реакций в растворе, определения констант равновесия и различных характеристик вещества.

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

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



Кривая потенциометрического титрования слабой кислоты щелочью

Потенциометрическое определение физико-химических свойств веществ

Например, константу диссоциации слабой кислоты можно определить по экспериментально измеренным значениям pH растворов известной концентрации или по кривой титрования данной кислоты щелочью, строя график в координатах pH – V щелочи (рис. 3.10).

До точки эквивалентности в растворе существует буферная смесь из слабой кислоты и ее соли, и pH рассчитывается по формуле

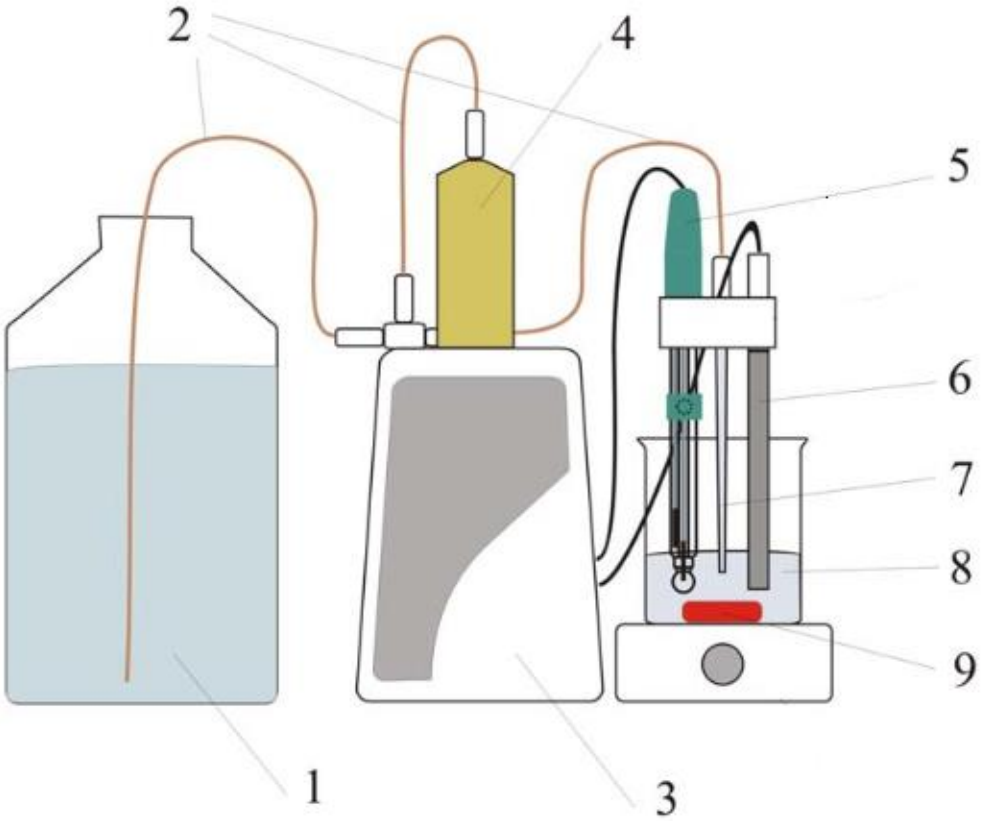
$$\mathrm{pH} = \mathrm{pK}_{\text{кисл}} - \lg \frac{C_{\text{кисл}}}{C_{\text{соли}}}$$

При титровании кислоты щелочью в точке, где прореагировала половина исходного количества кислоты ($1/2\ V_{\text{т.э.}}$), концентрация кислоты равна концентрации соли:

$$\lg \frac{C_{\text{кисл}}}{C_{\text{соли}}} = 0 \qquad \mathrm{pH} = \mathrm{pK}_{\text{кисл}}$$

Графически из кривой потенциометрического титрования находят точку эквивалентности, а по оси абсцисс – соответствующий ей объем титранта ($V_{\text{т.э.}}$). Затем находят значение $1/2\,V_{\text{т.э.}}$ и соответствующее ему значение pH, которое численно равно pK кислоты.

Автоматические титраторы



1 – бутыль с титрантом
2 – жидкостной тракт
3 – бюретка
4 – блок титрования
5 – комбинированный электрод
6 – термометр сопротивления
7 – носик жидкостного тракта
8 – стакан с пробой
9 – магнитная мешалка