Лекция 6

Электрохимические методы анализа

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.

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*

  равновесные потенциалы у электродов, применимость ур Нернста (потенциометрия)

- *с наложением внешнего потенциала*

  (вольтамперометрия, амперометрия, кулонометрия, электрогравиметрия)

3. По протеканию электрохимической реакции

- *без протекания электродной реакции*

  (кондуктометрия)

- *с протеканием электродной реакции*

  (потенциометрия, кулонометрия, амперометрия, вольтамперометрия, электрогравиметрия)

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*, Ом $^{-1}$	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

- ***индикаторный электрод***

Электрод, на котором протекает собственно электрохимическая реакция окисления или восстановления. Легкополяризуемый, он должен реагировать на изменение концентрации определяемого вещества.

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

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

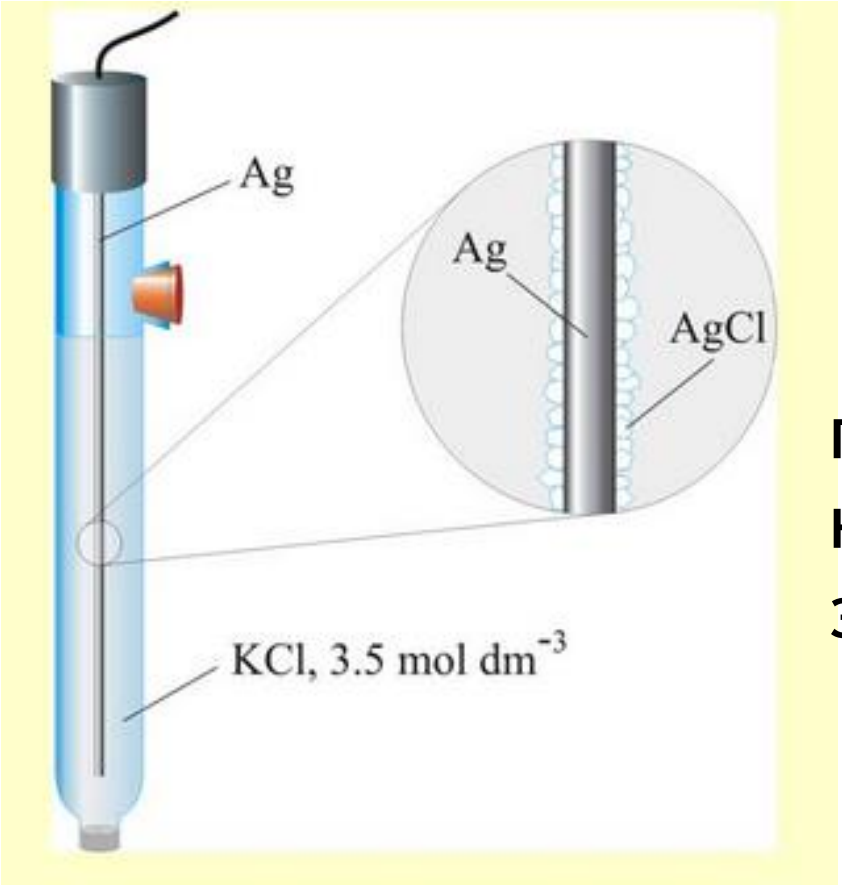
- ***электрод сравнения***

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).

Хлоридсеребряный электрод



представляет собой систему

$$Cl^- / AgCl, Ag$$

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

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

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

$$= 0{,}222 - 0.059 \lg a_{Cl^-}$$

Достоинства метода

- высокая чувствительность
- автоматизация и непрерывность контроля
- экспрессность
- простота и дешевизна оборудования
- возможность использования тех же реакций, что в титриметрических методах анализа
- анализ окрашенных, мутных растворов, агрессивных сред, где применение цветных индикаторов невозможно

Недостатки метода

- высокая чувствительность,
- сравнительно невысокая точность
- погрешность(1-10 %),

*однако некоторые методы (кулонометрия, электрогравиметрия) относятся к высокоточным (0,01 %).

Поляризация электродов

При протекании тока через ячейку потенциал его отклоняется от равновесного ($E_р$):

$$E - E_р = \eta.$$

Величина этого отклонения называется *поляризацией* (или *перенапряжением*), а электрод, потенциал которого отличается от равновесного, называется поляризованным.

Чтобы через поляризованную электрохимическую ячейку протекал требуемый ток, на нее нужно наложить потенциал выше теоретического.

В зависимости от характера лимитирующей стадии электродного процесса различают 3 поляризации.

Концентрационная поляризация

Наблюдается в том случае, если скорость переноса реагирующего вещества из глубины раствора в приэлектродный слой недостаточна, чтобы поддержать теоретически предсказанную силу тока.

Перенос вещества осуществляется в растворе под действием

- диффузии,
- электростатического притяжения или отталкивания,
- механических или конвекционных сил.

В некоторых случаях ее стремятся уменьшить, а в других она составляет основу метода.

Кинетическая поляризация

Возникает при малой скорости электрохимической реакции, сила тока контролируется скоростью переноса электрона.

Перенапряжение :

- увеличивается с увеличением плотности тока
- уменьшается с повышением температуры
- зависит от материала электрода (оно выше на электродах, изготовленных из мягких металлов, например, Pb, Hg, Zn)
- более заметно для электродных процессов, протекающих с образованием газообразных продуктов

Фазовая поляризация

Связана с замедленной стадией образования новой фазы (построение кристаллической решетки при осаждении металла и др.).

ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ
И
ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

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

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

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

Металлическая пластинка погруженная в раствор хорошо растворимой соли этого металла.

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.

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

$$Y = b + kX$$

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

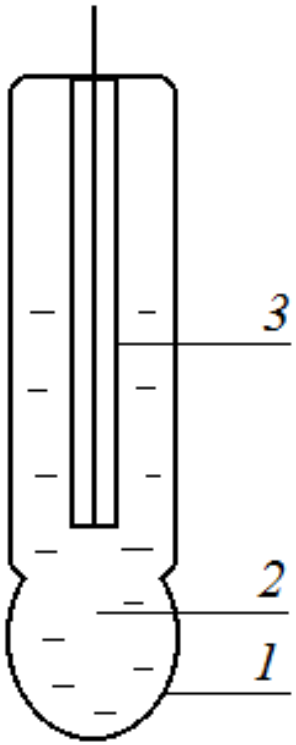
Через мембрану возможно перемещение ионов только определенного вида.

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 (0,01 моль/л HCl);

3 – внутренний электрод сравнения

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

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

Константа *K* учитывает:

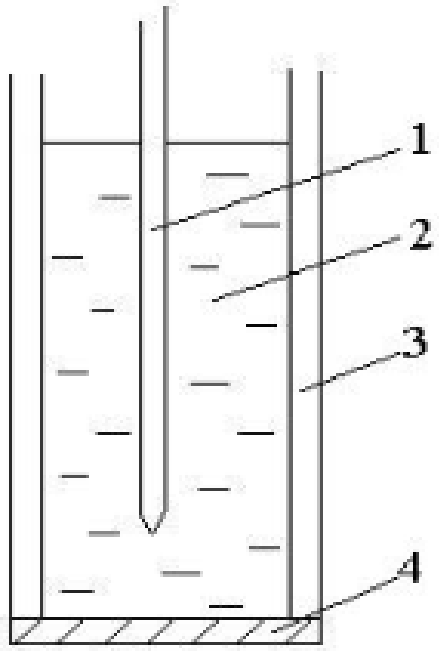
- *потенциалы* обоих электродов сравнения во внутреннем и внешнем растворах
- *граничный потенциал*, возникающий на поверхности разделов: внешний раствор – гель, гель – внутренний раствор
- *диффузионный потенциал*, связанный с различием в подвижности ионов водорода и ионов щелочных металлов в мембране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

2. Электроды с кристаллическими мембранами

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*.

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



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

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 Cx = -lg ax)).

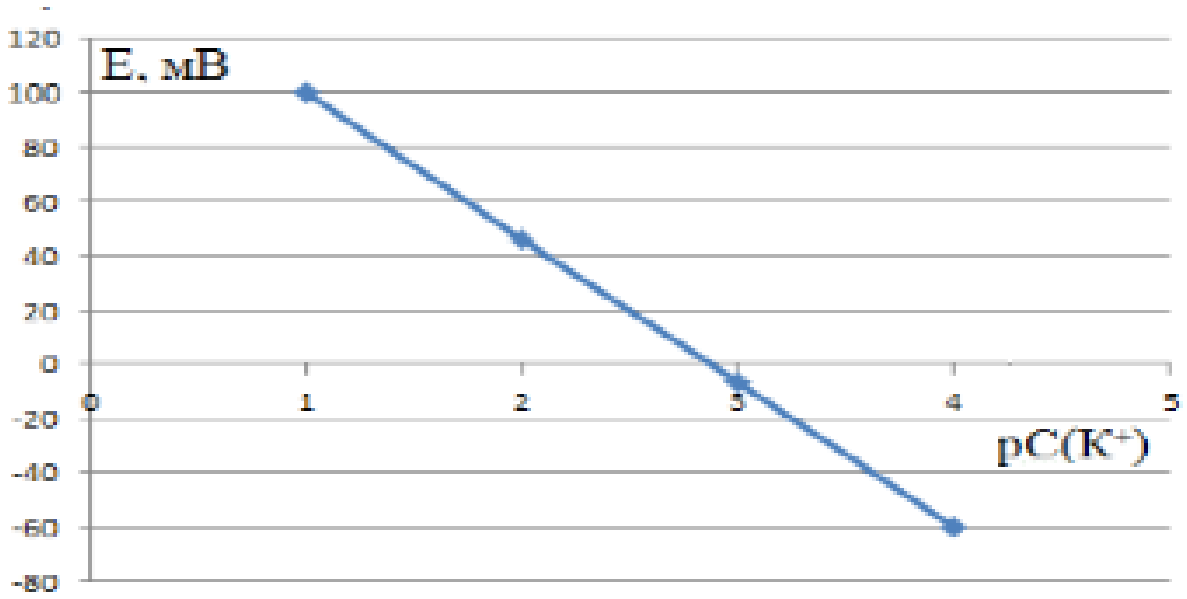
- концентрации ионов 10^{-6} моль/л в растворе
- объем раствора 0,05÷0,1 мл

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

$$pC = -lg\ C$$

градуировочный график в координатах E - pC(K+)



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

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

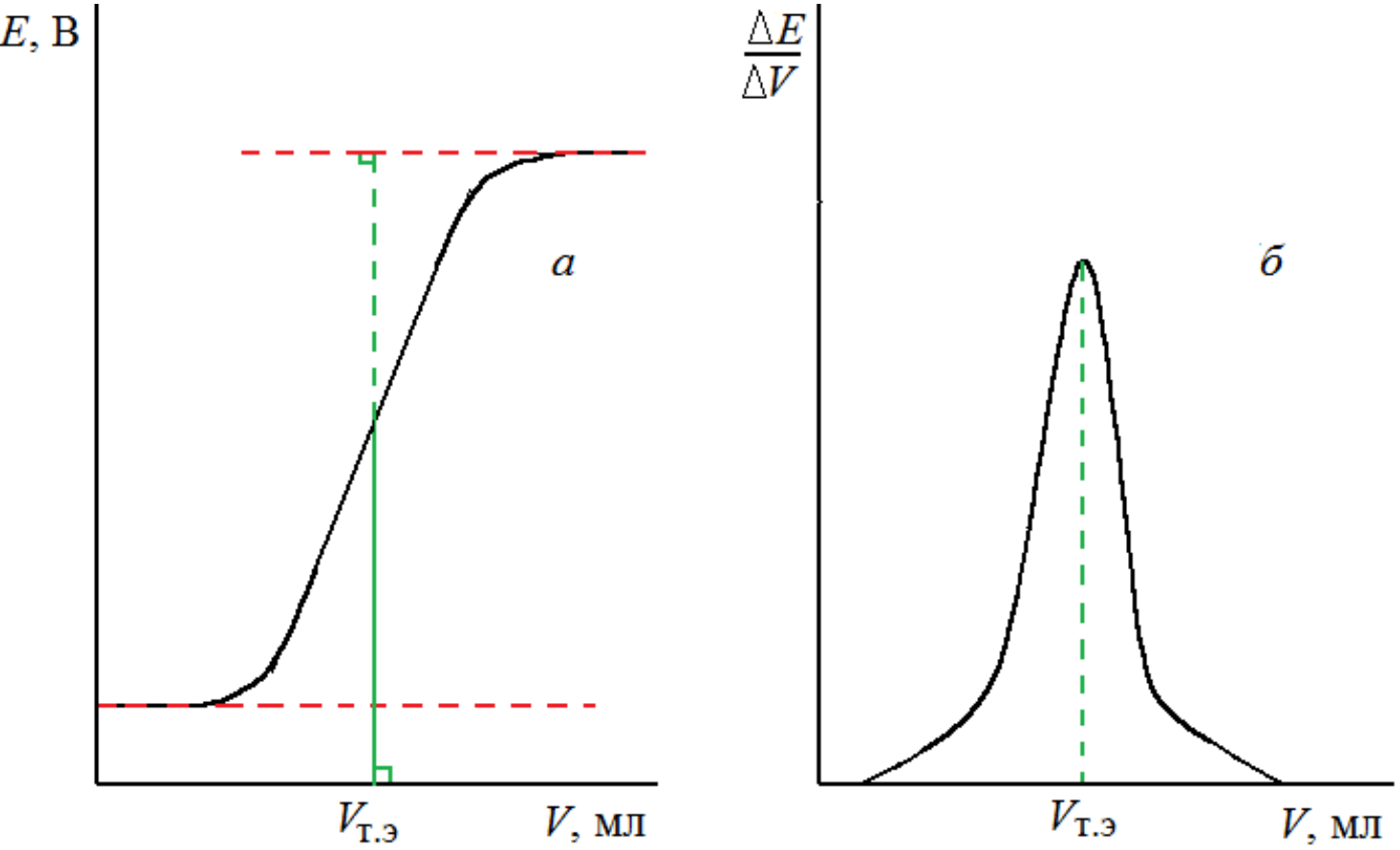
.

Анализ
Калибровка
Проверка калибровки

Потенциометрическое титрование

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

Из полученной кривой находят точку эквивалентности и рассчитывают концентрацию определяемого иона по закону эквивалентов.



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

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

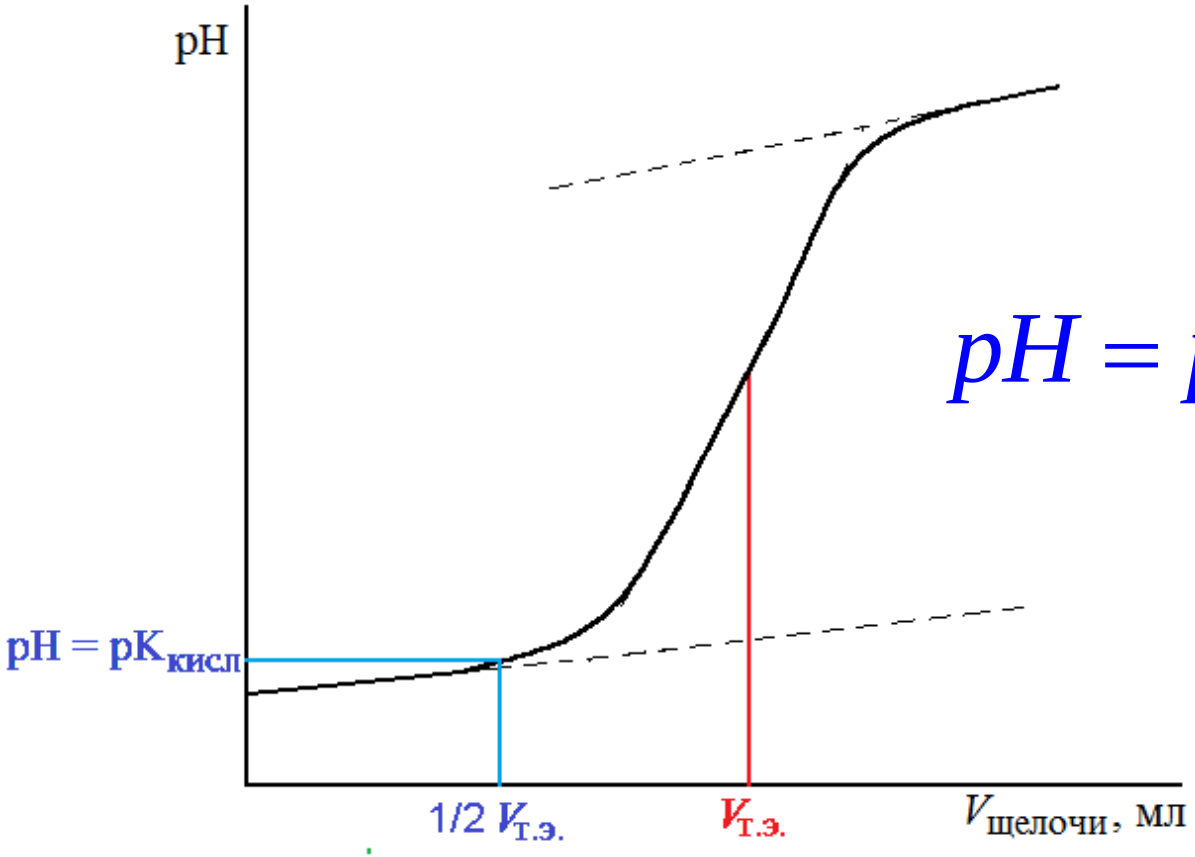
Потенциометрическое определение физико-химических свойств веществ

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.

Потенциометрическое определение физико-химических свойств веществ



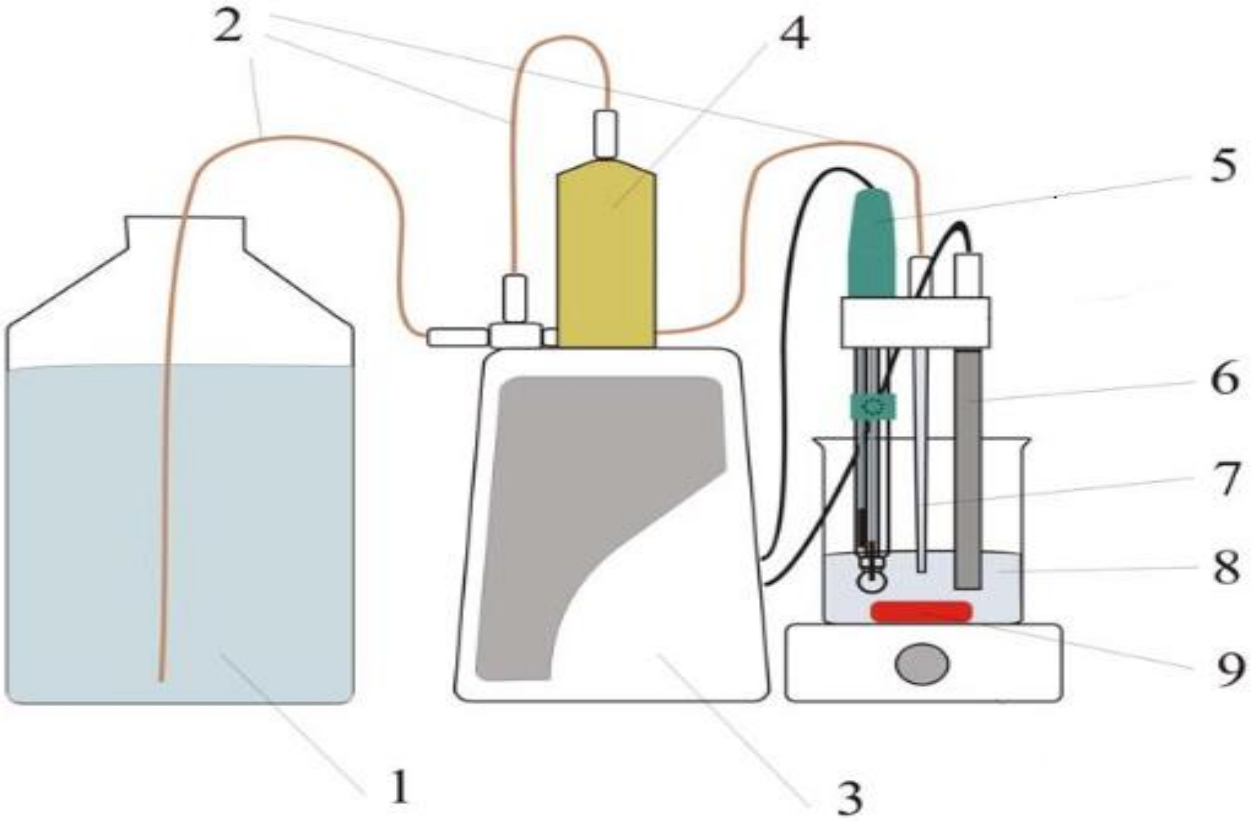
$$pH = pK_{кис} - \lg \frac{C_{кис}}{C_{соли}}$$

Кривая потенциометрического титрования слабой кислоты щелочью

Виды потенциометрического титрования от типа химической реакции

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

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

Автоматические титраторы

Автоматические титраторы

КОНДУКТОМЕТРИЯ
И
КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Основы метода кондуктометрии

Основан на измерении электропроводности раствора (чаще всего удельной).

$$W = \frac{1}{R}, \qquad \varkappa = \frac{1}{\rho}$$

$$(\text{См}) \qquad (\text{См} \cdot \text{см}^{-1})$$

Аналитическим сигналом могут служить или сопротивление или электропроводность раствора.

Различают

- прямая кондуктометрия
- кондуктометрическое титрование

Прямая кондуктометрия

Мало применяется в аналитической химии, тк электропроводность является *величиной аддитивной* и определяется присутствием всех ионов в растворе.

Применение:

- контроль качества воды

  - дистиллированной воды в хим лабораториях

  - технической воды на хим и фарм производствах

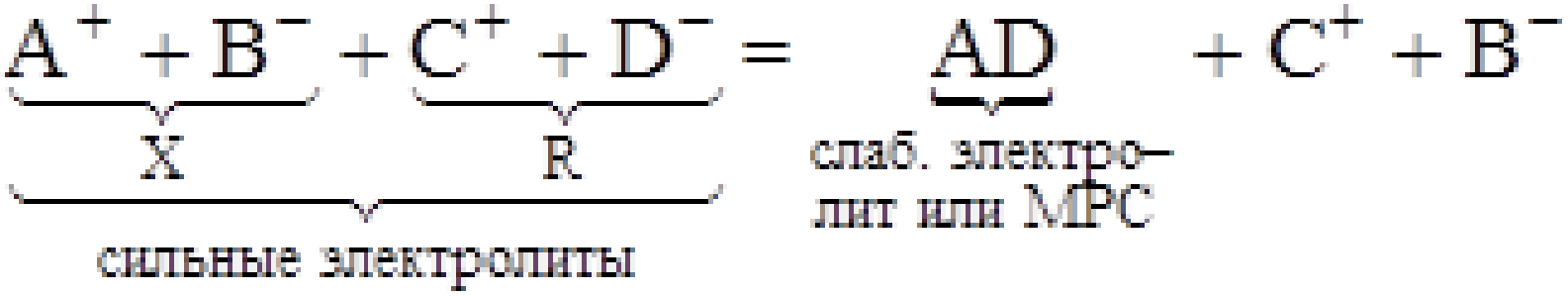
  - в технологии водоочистки

  - при оценке загрязненности сточных вод

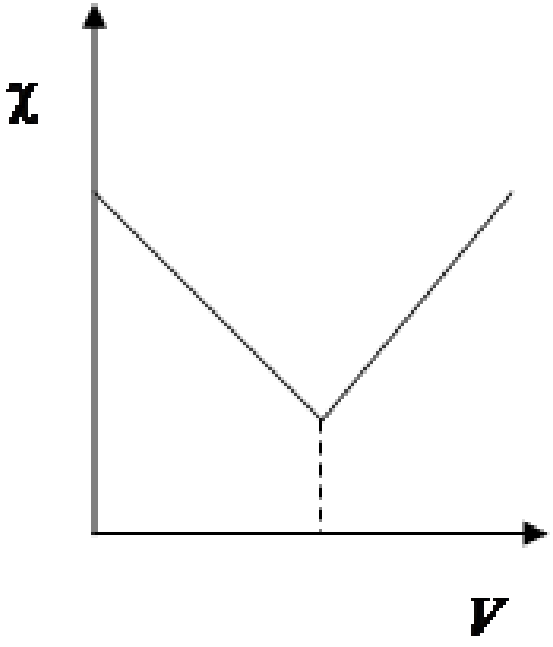
- детекторы по электропроводности в ионной хроматографии

Кондуктометрическое титрование

Пригодны *кислотно-основные* или *осадительные реакции*, сопровождающиеся заметным изменением электропроводности вследствие образования малодиссоциирующих или малорастворимых соединений.

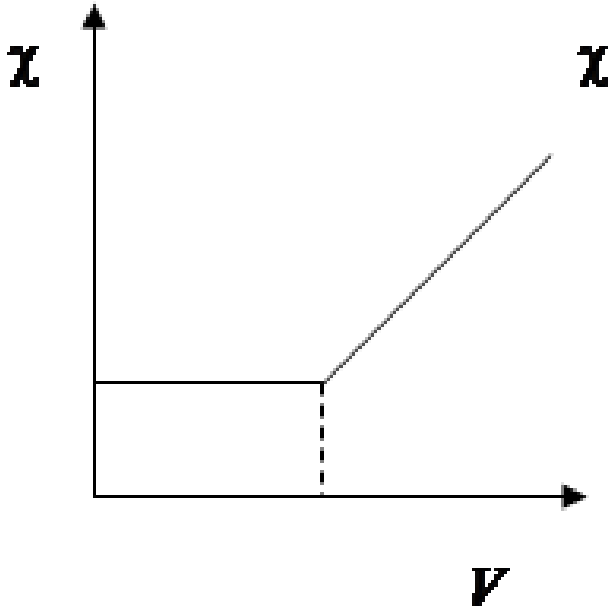


Кондуктометрическое титрование



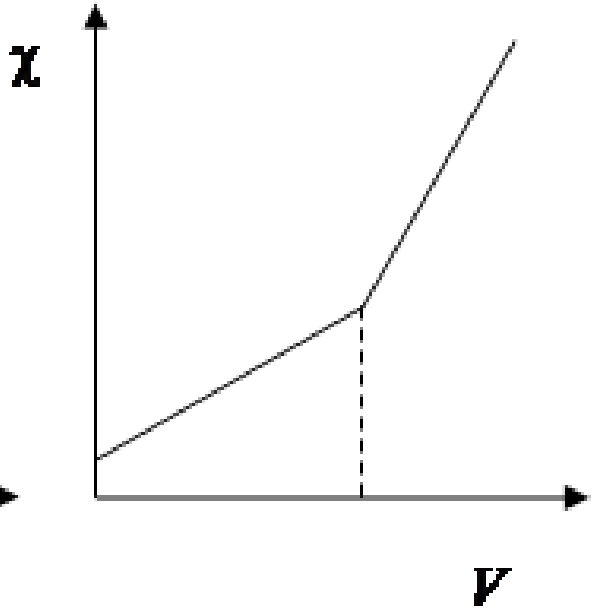
$\lambda^{\circ}_{A^+} > \lambda^{\circ}_{C^+}$

χ уменьшается



$\lambda^{\circ}_{A^+} \approx \lambda^{\circ}_{C^+}$

χ остаётся постоянной



$\lambda^{\circ}_{A^+} < \lambda^{\circ}_{C^+}$

χ увеличивается

Кондуктометрическое титрование

Титрование сильной кислоты HCl сильным основанием $NaOH$.

При добавлении в раствор $NaOH$ удельная электропроводность начнет резко снижаться тк H^+ будут замещаться гораздо менее подвижными Na^+.

Только после того как вся HCl будет оттитрована, удельная электропроводность начнет повышаться за счет появления избытка OH^- .

Восходящая ветвь на кривой титрования обусловлена суммарной электропроводностью Na^+ и OH^- .

Точка пересечения соответствует конечной точке титрования.

Нессиметричность ветвей обусловлена различием в подвижностях H^+ и OH^-

Достоинства:

- высокая экспресность
- простота
- достаточная точность даже в очень разбавленных растворах
- анализ окрашенных или мутных растворов
- анализ смеси веществ
- возможность автоматизации и дистанционного управления

Недостатки:

- низкая селективность

Конструкция ячеек:

В прямом методе – жесткое крепление электродов

В косвенном методе – погружные электроды

ЭЛЕКТРОГРАВИМЕТРИЯ

Сущность метода

Определяемое вещество количественно выделяют из раствора электролизом и по массе выделившегося металла или его оксида на электроде рассчитывают содержание определяемого элемента в пробе.

Электролиз - химическое разложение вещества под действием электрического тока.

- на катоде происходит восстановление:

$$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu^{\circ}$$

- на аноде происходит окисление:

$$2Cl^{-} - 2e \rightarrow Cl_2$$

Законы Фарадея

- *Масса вещества, выделившегося при электролизе, пропорциональна количеству электричества, прошедшего через раствор.*
- *При прохождении через раствор одного и того же количества электричества, на электродах выделяется одно и то же количество эквивалента вещества*

$$m = \frac{Q \cdot M_э}{F} = \frac{I \cdot t \cdot M_э}{96500}$$

m – масса вещества, выделившегося при электролизе, г;
Q – количество электричества, Кл;
Мэ – молярная масса эквивалента, г/моль;
F – число Фарадея (96500 Кл/моль);
I – сила тока, А; *t* – время электролиза, с.

Под действием приложенного напряжения заряженные частицы (ионы) перемещаются к электродам.

Электролиз, начинается при достижении определенной величины напряжения, называемой *напряжением разложения*

$$E_{\text{разл}} = \left(E_{\text{а}} - E_{\text{к}}\right) + iR + \eta$$

$\left(E_{\text{а}} - E_{\text{к}}\right)$ - ЭДС гальванического элемента;

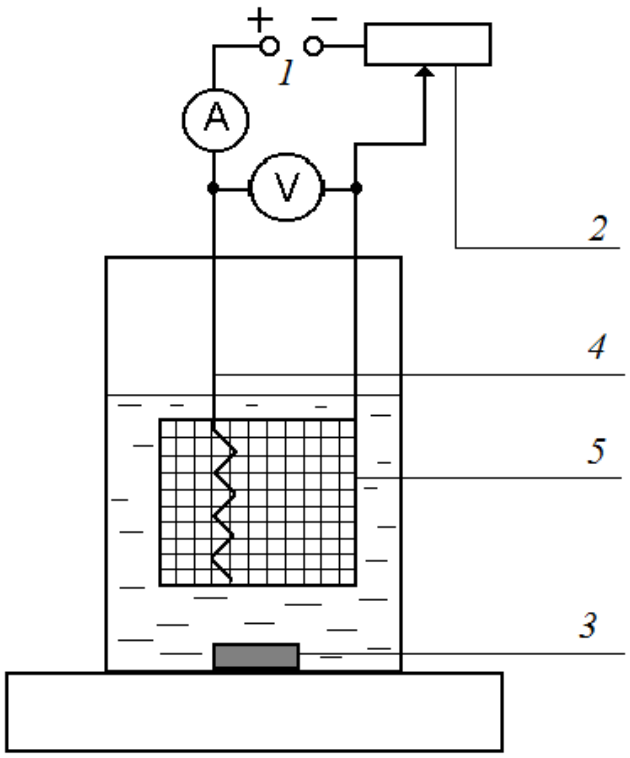
iR - омическое падение напряжения;

η - перенапряжение анода и катода при выделении продуктов электролиза.

Схема установки

Для получения постоянного тока используют выпрямитель переменного тока *1*.

Скользящий контакт *2* позволяет регулировать подаваемое напряжение, которое измеряют вольтметром V.



Сила тока контролируется амперметром A.

Катод *5* обычно используют в виде платиновой сетки, анод *4* – в виде платиновой спирали или пластинки.

Раствор перемешивается мешалкой *3*.

Свойства осадков

- Осадок должен прочно прилипать к электроду, быть плотным и гладким, чтобы при промывании, высушивании и взвешивании не происходило механических потерь или взаимодействия с окружающей средой.
- Хорошие металлические осадки являются мелкозернистыми и имеют металлический блеск.
- Губчатые, порошкообразные или чешуйчатые осадки менее чистые и хуже пристают к электроду.

Физические факторы, влияющие на свойства осадка

- **Выделение газа**

Получается губчатый и неравномерный осадок.

Для устранения его влияния в раствор вводят ***деполяризаторы*** и контролируют потенциал катода.

Пример:

Для предотвращения выделения H_2 при электрогравиметрическом определении Cu в раствор вводится деполяризатор(HNO_3).

На катоде происходит восстановление NO_3^- до NO_2^- или до NH_4^+ вместо выделения H_2.

Физические факторы, влияющие на свойства осадка

- **Плотность тока**

  Плотность тока от 0,01 до 0,1

  Использование чрезмерно высоких плотностей тока нежелательно, так как могут быть получены нерегулярные осадки с низкой прочностью

- **Перемешивание раствора**

  Уменьшение концентрационной поляризации

- **Температура**

  Экспериментально выбирают оптимальную для каждого конкретного случая

Химические факторы, влияющие на свойства осадка

- **pH раствора**

Влияет на возможность выделения определяемого металла на электроде.

Тщательный контроль pH позволяет проводить количественное разделение катионов.

Пример:

В кислых растворах с малыми значениями pH Cu легко отделить от Ni, Cd и Zn, для выделения которых требуется нейтральная или щелочная среда.

Химические факторы, влияющие на свойства осадка

- **Комплексообразующие вещества**

при выделении из растворов комплексных соединений многие Me образуют более гладкие или более плотно прилегающие осадки.

самые лучшие металлические поверхности часто получают электролизом растворов, содержащих большие количества CN^- или NH_3.

Самопроизвольный или внутренний электролиз

Электрогравиметрический анализ можно выполнить в накоротко замкнутом гальваническом элементе.

При этом не требуется внешнего источника тока, так как осадок выделяется за счет энергии гальванического элемента.

Пример:

Ионы Cu будут количественно выделяться из раствора на платиновом катоде, если этот электрод соединить с цинковым анодом, погруженным в раствор соли цинка.

$$Zn\ (тв.) + Cu^{2+} \rightleftarrows Zn^{2+} + Cu\ (тв.)$$