

Лекция 8

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	$I = 0$	<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 , Ом ⁻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

- *индикаторный электрод*

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



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

- **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**).

Хлоридсеребряный электрод

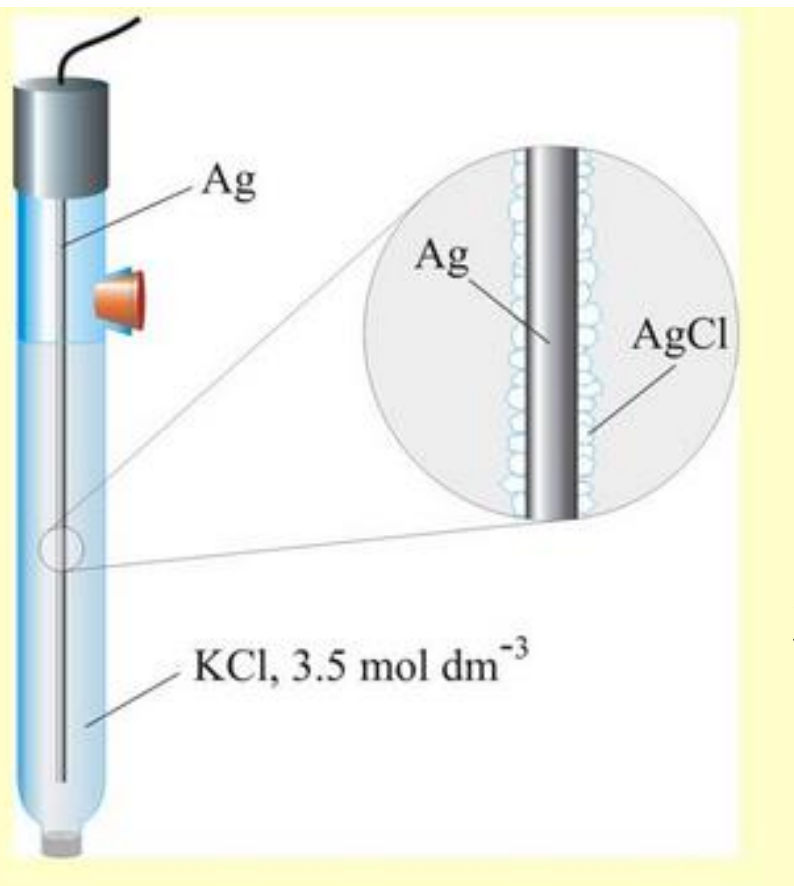
представляет собой систему



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

$$E = E_0 + 0.059 \lg 1/a_{\text{Cl}^-} =$$

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



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_p):

$$E - E_p = \eta.$$

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

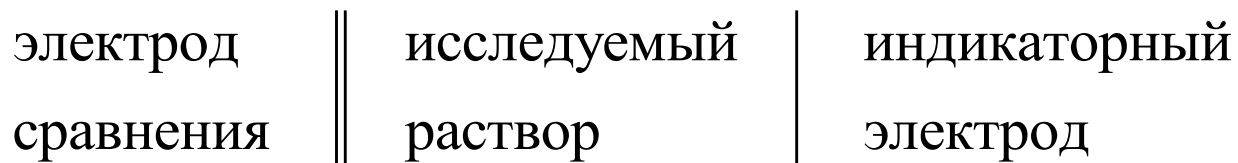
Фазовая поляризация

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:



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:

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

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
- *сенсibilизированные* *(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.

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

$$Y = b + kX$$

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

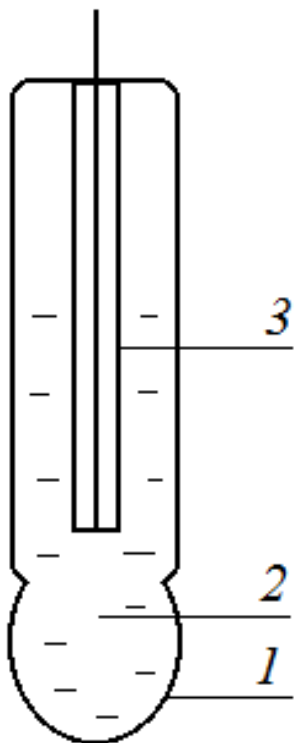
Внешний
анализируемый
раствор
 $[H^+] = a_1$

Стеклянная
мембрана

Внутренний
раствор
 $[H^+] = a_2$

Электрод
сравнения
2

/ стеклянный электрод /



Стеклянный электрод:

1 - стеклянная мембрана;

2 - внутренний раствор с известным значением рН (0,01 моль/л HCl);

3 - внутренний электрод сравнения

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

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

Константа K учитывает:

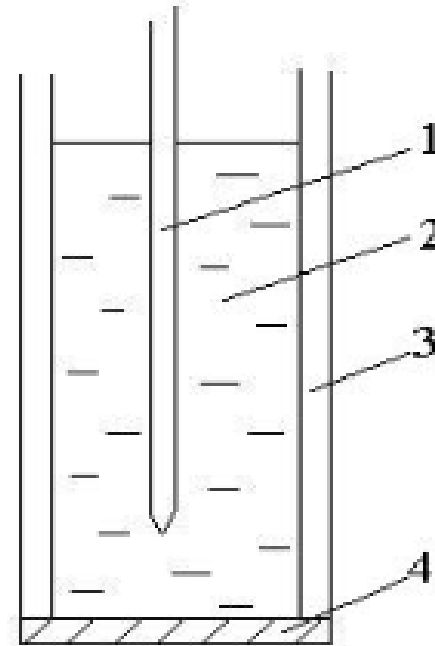
- *потенциалы* обоих электродов сравнения во внутреннем и внешнем растворах
- *граничный потенциал*, возникающий на поверхности разделов: внешний раствор - гель, гель - внутренний раствор
- *диффузионный потенциал*, связанный с различием в подвижности ионов водорода и ионов щелочных металлов в мембране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

***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 потенциалопределяющего иона ($E = f(p C_x = -\lg a_x)$).

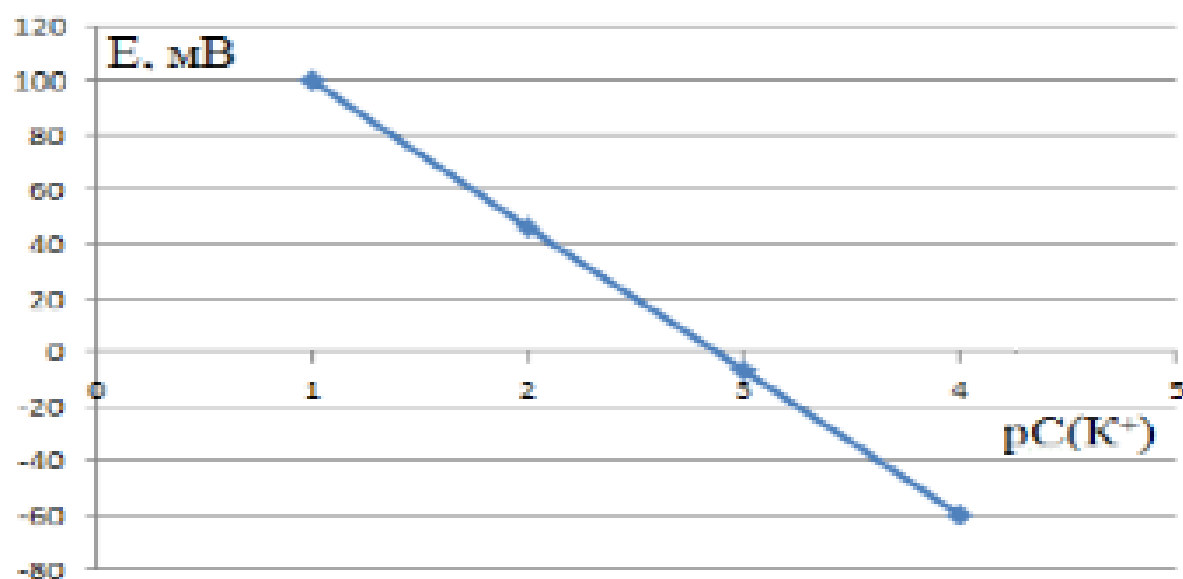
- концентрации ионов 10^{-6} моль/л в растворе
- объем раствора 0,05÷0,1 мл

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 pC_x = 1,75.
- ▶ Откуда C_м(K⁺) = 1,78 • 10⁻² моль/л

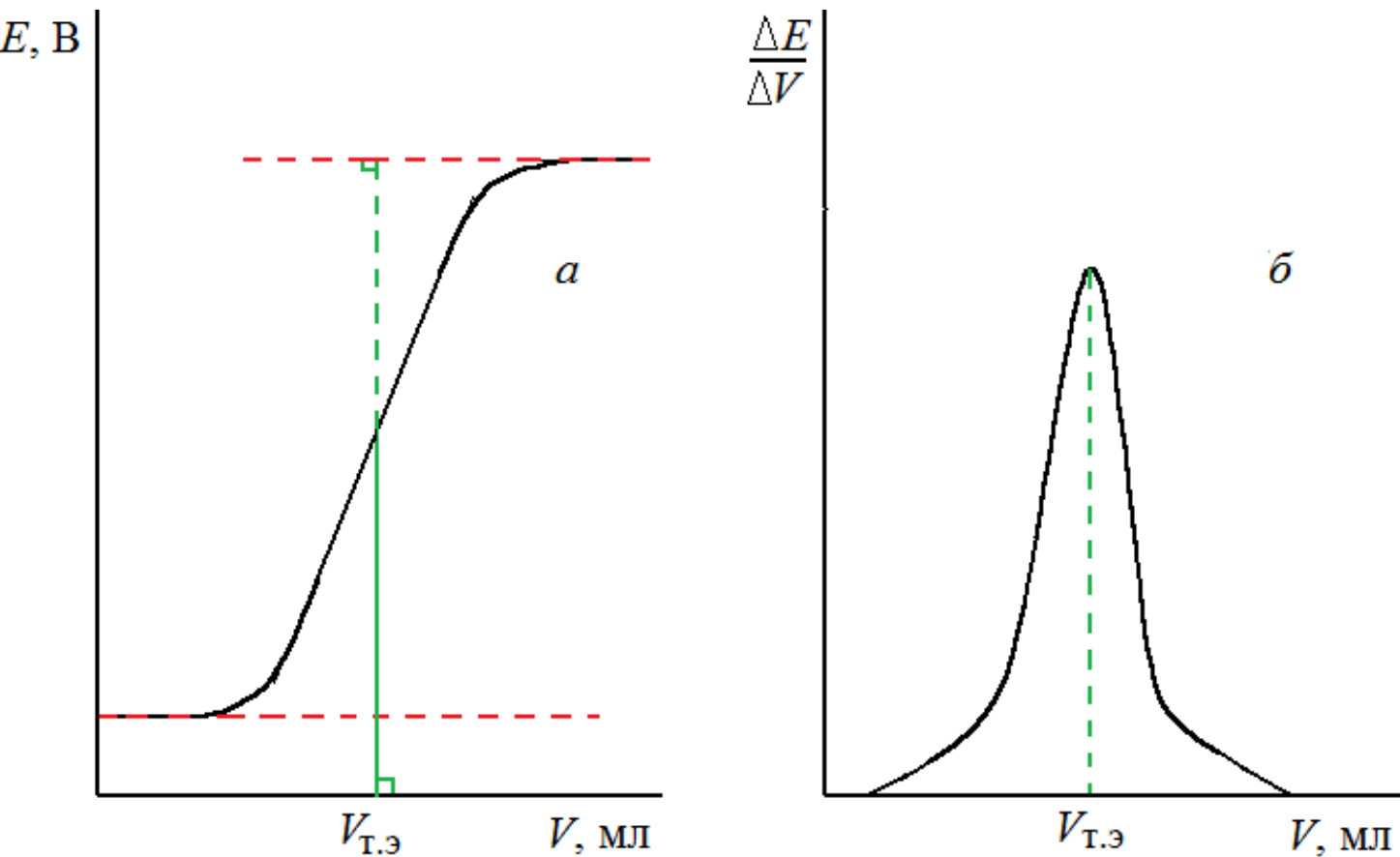
$$m_{K^+} = \frac{C_M \cdot V \cdot M}{1000}$$



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

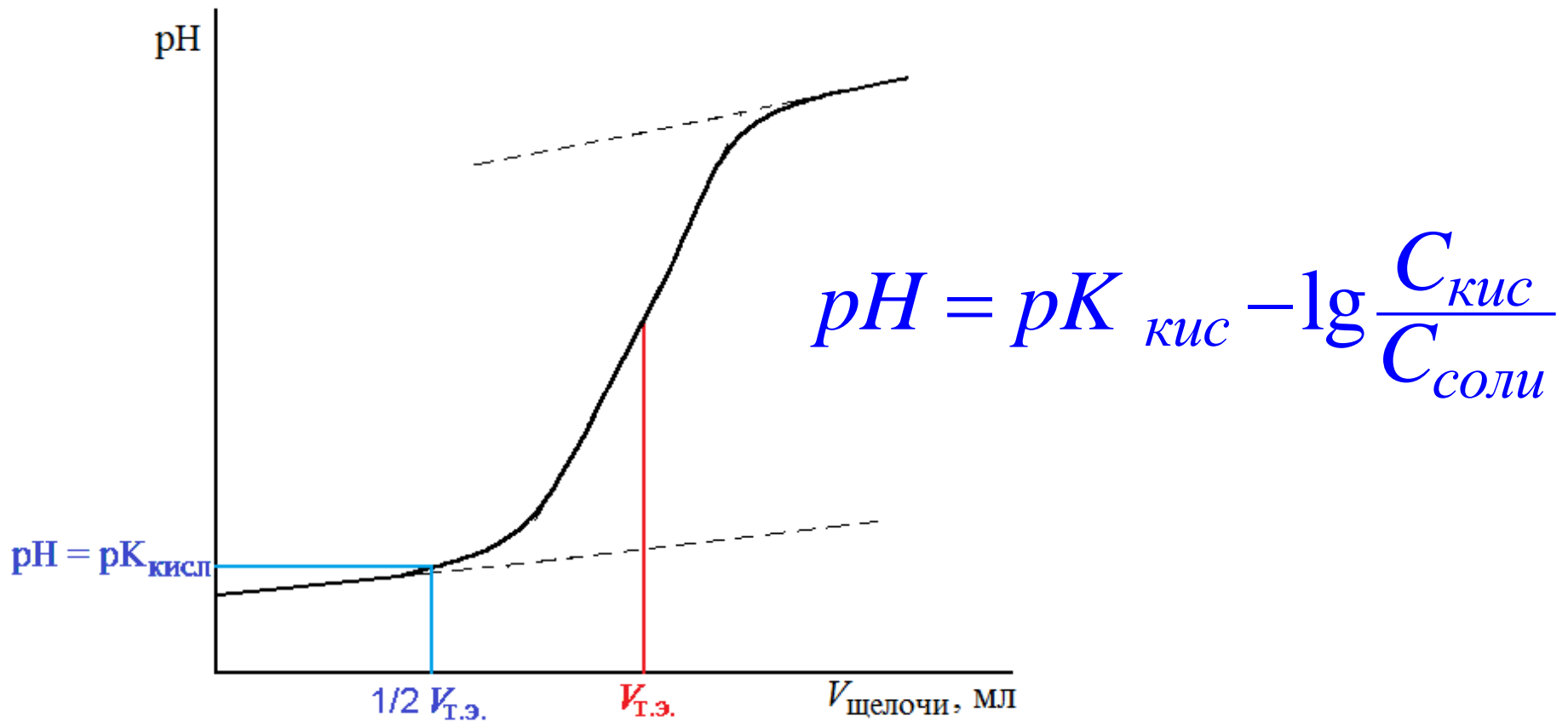
Потенциометрическое определение физико-химических свойств веществ

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

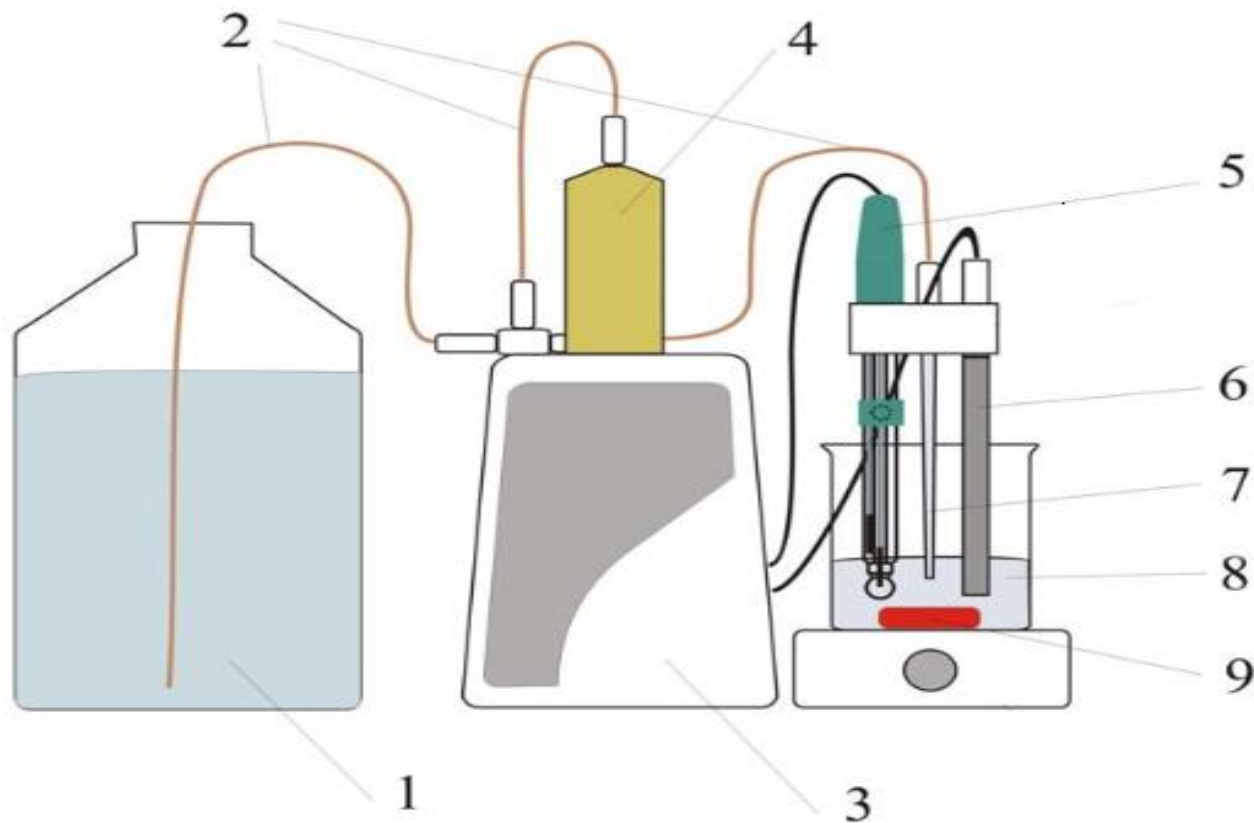


Кривая потенциометрического титрования слабой кислоты щелочью

Виды потенциометрического титрования от типа химической реакции

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

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



Автоматические титраторы



КОНДУКТОМЕТРИЯ И КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Основы метода кондуктометрии

Основан на измерении **электропроводности раствора** (чаще всего удельной).

$$W = \frac{1}{R}, \quad \kappa = \frac{1}{\rho}$$

(См) (См · см⁻¹)

Аналитическим сигналом могут служить или **сопротивление** или **электропроводность** раствора.

Различают

- прямая кондуктометрия
- кондуктометрическое титрование

Прямая кондуктометрия

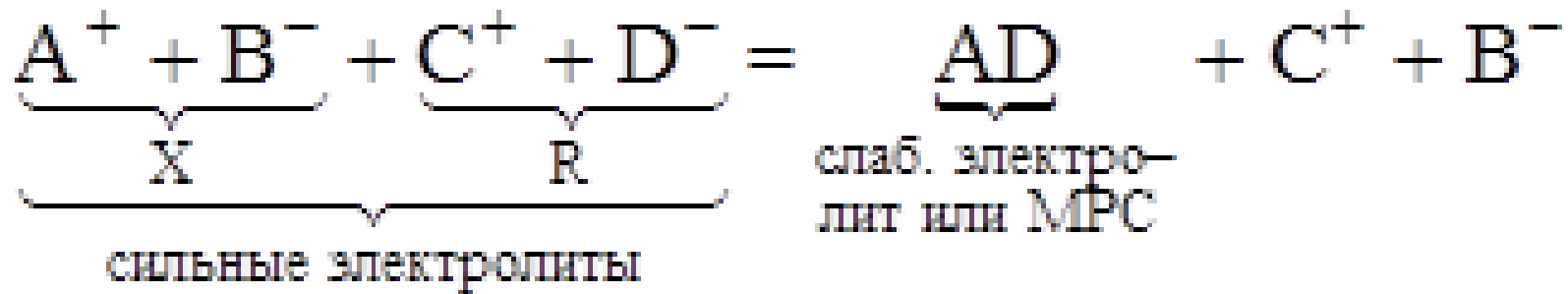
Мало применяется в аналитической химии, тк электропроводность является *величиной аддитивной* и определяется присутствием всех ионов в растворе.

Применение:

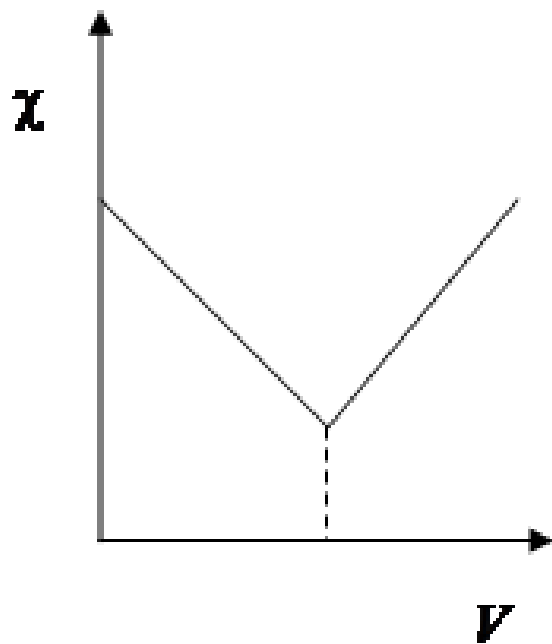
- контроль качества воды
 - дистиллированной воды в хим лабораториях
 - технической воды на хим и фарм производствах
 - в технологии водоочистки
 - при оценке загрязненности сточных вод
- детекторы по электропроводности в ионной хроматографии

Кондуктометрическое титрование

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

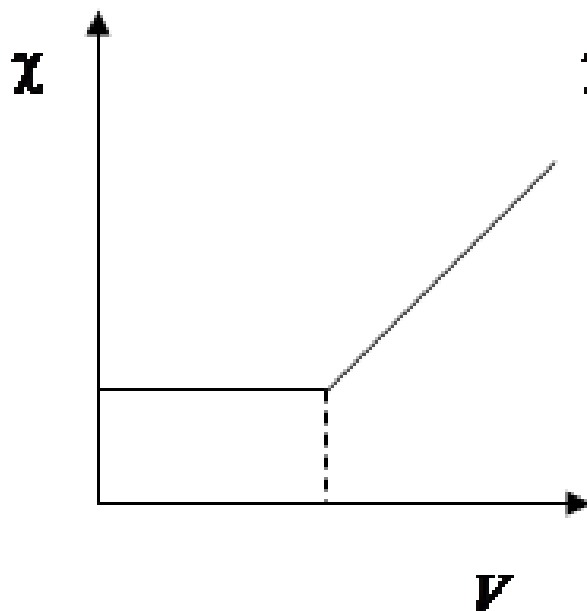


Кондуктометрическое титрование



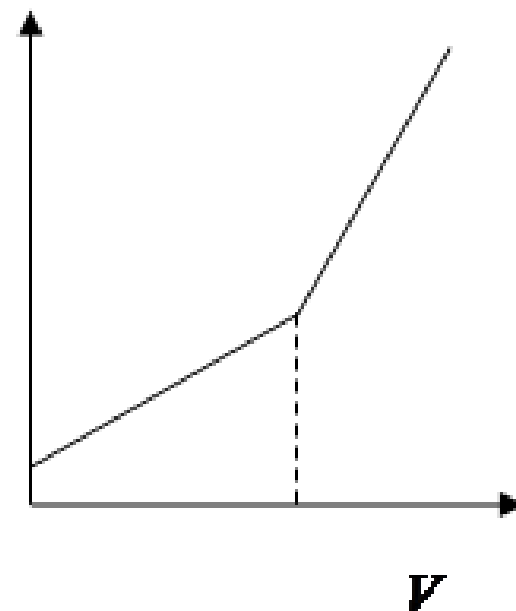
$$\lambda_{A^+}^{\circ} > \lambda_{C^+}^{\circ}$$

κ уменьшается



$$\lambda_{A^+}^{\circ} \approx \lambda_{C^+}^{\circ}$$

κ остаётся постоянной



$$\lambda_{A^+}^{\circ} < \lambda_{C^+}^{\circ}$$

κ 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.

Нессимметричность 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

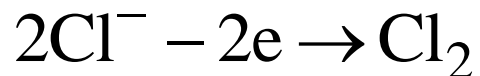
Определяемое вещество **количественно выделяют** из раствора **электролизом** и по **массе выделившегося** металла или его оксида на электроде **рассчитывают содержание** определяемого элемента в пробе.

Электролиз - химическое разложение вещества под действием электрического тока.

- на катоде происходит восстановление:



- на аноде происходит окисление:



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*

$$m = \frac{Q \cdot M_{\text{э}}}{F} = \frac{I \cdot t \cdot M_{\text{э}}}{96500}$$

m - масса вещества, выделившегося при электролизе, г;

Q - количество электричества, Кл;

$M_{\text{э}}$ - 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***

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

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

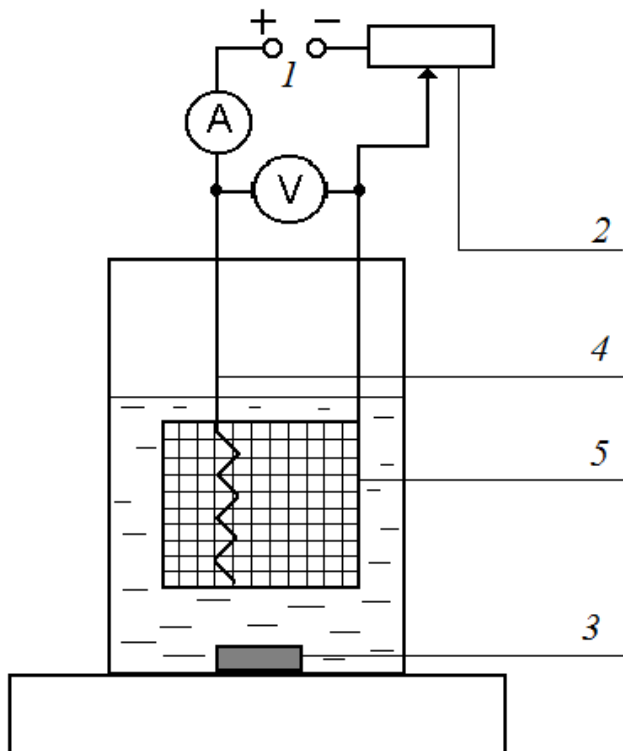
iR - омическое падение напряжения;

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**.

