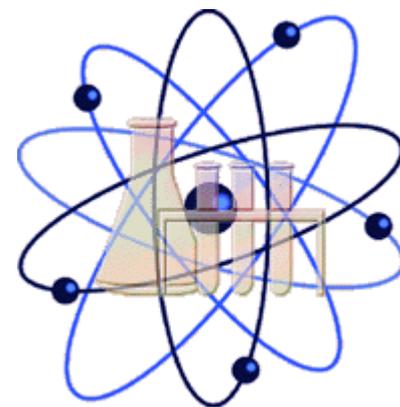


Министерство здравоохранения Республики Беларусь
Учреждение образования
«Гомельский государственный медицинский университет»

Лекция 3

Электрохимические методы анализа



Электрохимические методы анализа совокупность методов качественного и количественного анализа веществ, основанные на процессах, происходящих на электродах или в межэлектродном пространстве.

Электрохимические методы основаны на измерении электрических параметров электрохимических явлений, возникающих в исследуемом растворе. Такое измерение осуществляют с помощью **электрохимической ячейки**, представляющей собой сосуд с исследуемым раствором, в который помещены электроды. Электрохимические процессы в растворе сопровождаются появлением или изменением разности потенциалов между электродами или изменением величины тока, проходящего через р-р.

Электрохимические процессы – это процессы, сопровождающиеся одновременным протеканием химических реакций и изменением электрических свойств системы.

Электрохимические методы классифицируют в зависимости от типа явлений, измеряемых в процессе анализа. **По природе источника электрической энергии** различают две группы электрохимических методов:

1. Методы без наложения постороннего (внешнего) потенциала, основанные на измерении разности потенциалов, который возникает в электрохимической ячейке, состоящей из электрода и сосуда с исследуемым раствором. Эту группу методов называют **потенциометрическими**. В потенциометрических методах используют зависимость ЭДС и равновесного потенциала электродов от концентрации ионов, участвующих в электрохимической реакции на электродах.

2. Методы с наложением постороннего (внешнего) потенциала, основанные на измерении: а) электрической проводимости растворов – **кондуктометрия**; б) количества электричества, прошедшего через раствор – **кулонометрия**; в) зависимости величины тока от приложенного потенциала – **вольтамперометрия**; г) **электрогравиметрия** – основана на измерении массы продукта электрохимической реакции.

В методах без наложения постороннего потенциала электрохимическая ячейка представляет собой **гальванический элемент**, в котором вследствие протекания химических окислительно-восстановительных реакций возникает электрический ток.

В ячейке типа гальванического элемента в контакте с анализируемым раствором находятся два электрода – индикаторный электрод, потенциал которого зависит от концентрации вещества, и электрод с постоянным потенциалом – электрод сравнения, относительно которого измеряют потенциал индикаторного электрода.

Измерение разности потенциалов производят специальными приборами – потенциометрами.



По способу применения электрохимических методов, различают **прямые** и **косвенные** методы:

прямые, в которых концентрацию веществ измеряют по показанию прибора,

косвенные, электрохимическое титрование, где индикацию точки эквивалентности фиксируют с помощью электрохимических измерений.

В соответствии с этой классификацией различают потенциометрию и потенциометрическое титрование, кондуктометрию и кондуктометрическое титрование и т.д.

Приборы для электрохимических определений кроме электрохимической ячейки, мешалки, нагрузочного сопротивления включают устройства для измерения разности потенциалов, тока, сопротивления раствора, количества электричества.

Классификация ЭХМА

По природе измеряемого параметра

Метод	Параметр	Условия
Потенциометрия	E , В	I = 0
Вольтамперометрия	I , мкА	I = f(E)
Кулонометрия	Q , Кл	I или E = const
Кондуктометрия	æ , Ом/см	I ~ (1000 Гц)
Электрогравиметрия	m , г	I или E = const

Потенциометрия. Потенциометрическое титрование.

Потенциометрический анализ – метод определения концентрации ионов, основанный на измерении равновесного э/х потенциала ИЭ, погруженного в анализируемый раствор. Используется **уравнение Нернста**, связывающее равновесный потенциал и концентрацию ионов **$E = f(C)$** .

Потенциометрические измерения проводят, опуская в раствор два электрода – **индикаторный**, реагирующий на концентрацию определяемых ионов, и **стандартный** электрод или **электрод сравнения**, относительно которого измеряется потенциал индикаторного. Применяют несколько видов индикаторных и стандартных электродов.

В потенциометрии используют электроды следующих типов: электроды первого, второго рода, окислительно-восстановительные и мембранные электроды.

Потенциометрическое титрование

✚ **Требование к индикаторному электроду:**
равновесный потенциал должен устанавливаться быстро.

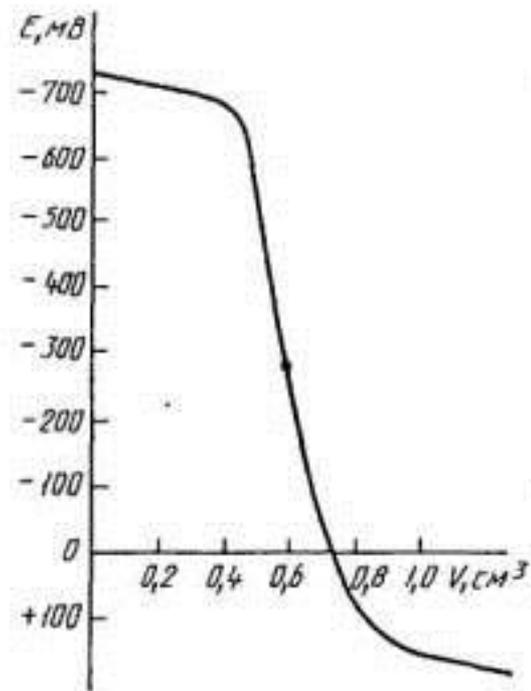
✚ **Вид**

титрования:

кисотно-основное
редокс-титрование
осадительное
комплексиметрическое

Индикаторные электроды:

– рН-электроды
- Pt-электрод
- I или II рода
- III рода



Потенциометрическое титрование — один из наиболее употребляемых методов инструментального анализа вследствие простоты, доступности, селективности и широких возможностей.

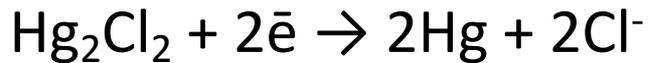
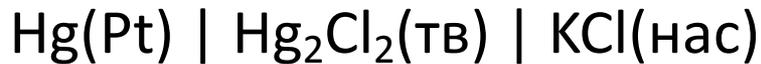
Электроды сравнения

- ✚ Обладают постоянным потенциалом, не зависящим от состава раствора
- ✚ Требования:
 - низкое электрическое сопротивление
 - отсутствие влияния на состав раствора
 - простота конструкции
 - быстрое установление потенциала
 - обратимый, воспроизводимый, стабильный

Электроды сравнения

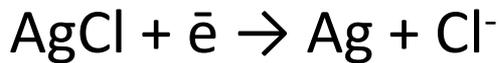
✚ **Стандартный водородный**

✚ **Каломельный**



$$E = E^0 - 0.059 \lg[\text{Cl}^-]$$

✚ **Хлоридсеребряный**

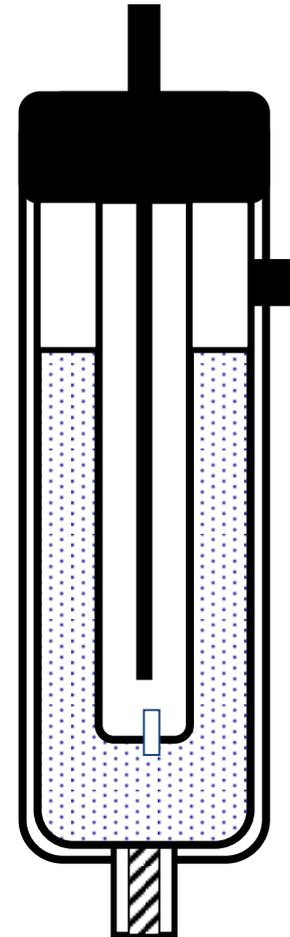


$$E = E^0 - 0.059 \lg[\text{Cl}^-]$$

✚ **Ртутносульфатный**

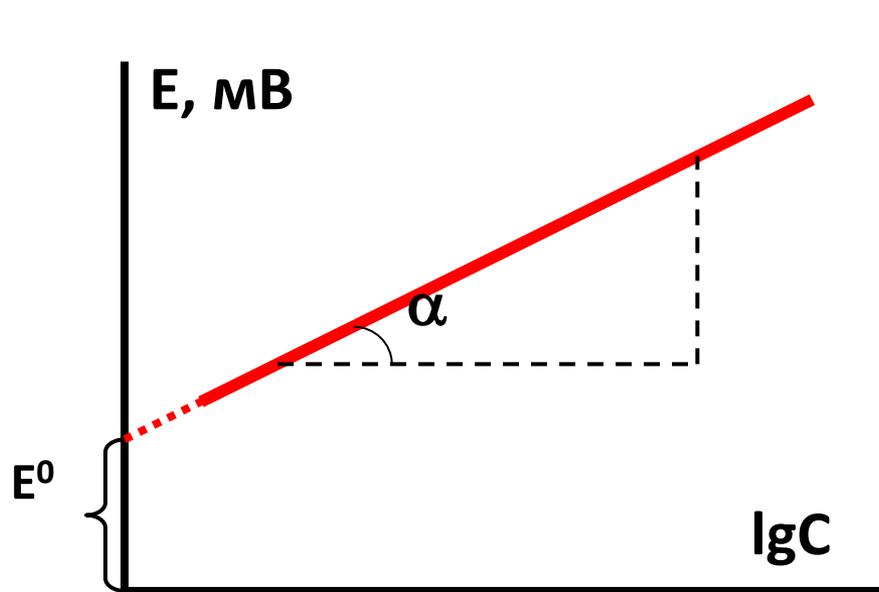


$$E = E^0 - 0.028 \lg[\text{SO}_4^{2-}]$$



Электроды в потенциометрии

- Основное требование: обратимость, т.е. подчинение уравнению Нернста



$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} \lg C$$

$$\text{tg}\alpha = 0.059/n$$

Электроды I рода

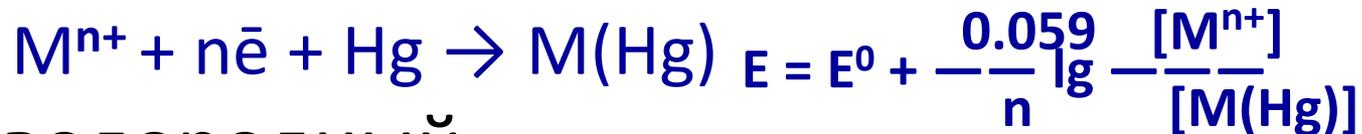
+ Катионные:

- металлические



$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} \lg[M^{n+}]$$

- амальгамные



$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[M^{n+}]}{[M(Hg)]}$$

- водородный



$$E = E^0 + 0.059 \lg[H^+], E^0 = 0,$$

$$E = -0.059\text{pH}$$

+ Анионные



$$E = E^0 - \frac{0.059}{n} \lg[A^{n-}]$$

Электроды II рода

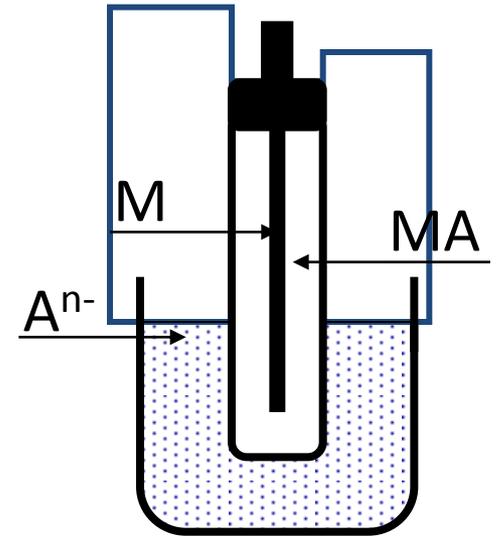
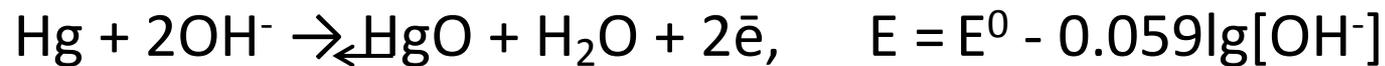


⊕ $E = E^0 - (0.059/n) \lg[A^{n-}]$

⊕ Хлоридсеребряный,
бромидсеребряный, каломельный



$E = E^0 + 0.059 \lg[H^+]$

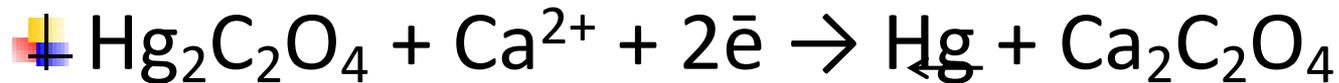


Электроды III рода



$$E = E^0 + (0.059/n) \lg[\text{M}^{n+}]$$

Ртутный



$$E = E^0 + 0.029 \lg[\text{Ca}^{2+}]$$

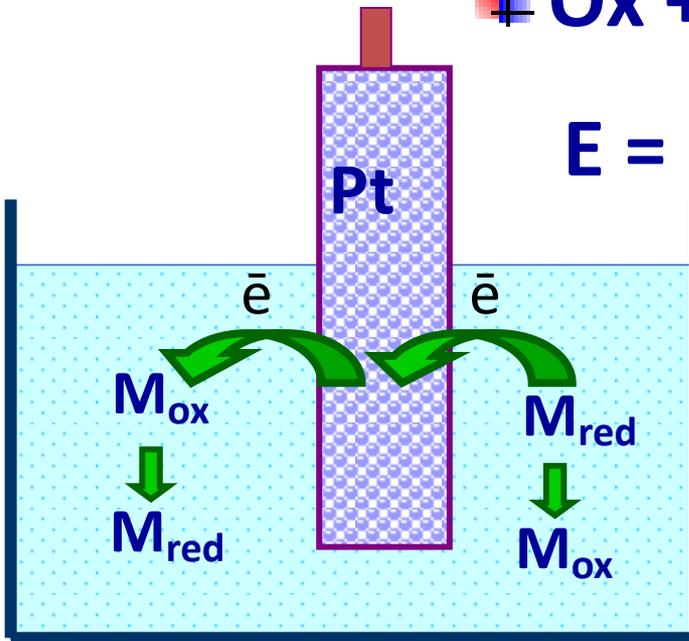
Редокс-электроды

+ Pt, Au, Hg

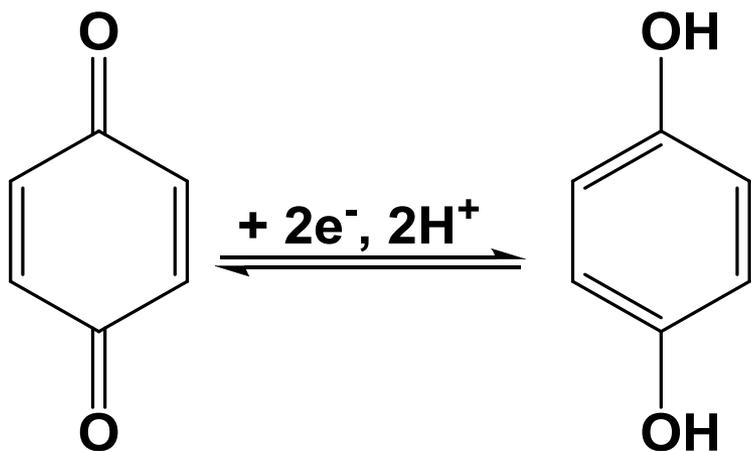
+ Pt | Ox, Red

+ Ox + nē ⇌ Red

$$E = E^0_{\text{Ox/Red}} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$



Хингидронный электрод



$$E = E_{Q/QH_2} + \frac{0.059}{2} \log \frac{[Q][H^+]^2}{[QH_2]} = \overbrace{E_{Q/QH_2} + \frac{0.059}{2} \log \frac{[Q]}{[QH_2]}}^{E_0} + 0.059 \log[H^+]$$

$$E = E_0 - 0.059 \text{ pH} \Rightarrow \text{pH} = \frac{E_0 - E}{0.059}$$

Кулонометрия.

Кулонометрическое титрование

В кулонометрии вещества определяют измерением количества электричества, затраченного на их количественное электрохимическое превращение.

Кулонометрический анализ проводят в электролитической ячейке, в которую помещают раствор определяемого вещества. При подаче на электроды ячейки соответствующего потенциала происходит электрохимическое восстановление или окисление вещества.

$$m = \frac{Q \cdot M}{n \cdot F}$$

Q – количество электричества, прошедшего при электролизе через электрохимическую ячейку, Кл;

M - молярная масса вещества, прореагировавшего при электролизе, г/моль;

$F = 96487$ Кл/моль – число Фарадея;

n – число электронов, участвующих в электродной реакции.

$$Q = i \cdot t$$

I – сила тока, А

t – время, сек.

Различают кулонометрию прямую и кулонометрическое титрование.

Высокая точность и чувствительность методов измерения электрического тока обеспечивает кулонометрическому анализу уникальную точность 0,1-0,001%, и чувствительность до $1 \cdot 10^{-8}$ - $1 \cdot 10^{-10}$ г. Поэтому кулонометрический анализ применяется для определения микропримесей и продуктов разрушения веществ, что важно при контроле их качества.

Для индикации ТЭ при кулонометрическом титровании можно применять химический и инструментальные методы – добавление индикаторов, обнаружение окрашенных соединений фотометрическим или спектрофотометрическим путём.

В отличие от других методов анализа кулонометрия может быть полностью автоматизирована, что сводит к минимуму случайные ошибки определения. Эта особенность использована при создании автоматических кулонометрических титраторов – чувствительных приборов, применяющихся для особо точных анализов, когда другие методы оказываются недостаточно чувствительными.

При анализе веществ, малорастворимых в воде, кулонометрию можно проводить на электродах из ацетиленовой сажи, являющейся хорошим адсорбентом, извлекающим такие вещества из реакционной среды с достаточной полнотой.

Кулонометрическое титрование – перспективный метод инструментального анализа. Он может найти широкое применение для решения ряда специальных аналитических задач – анализа примесей, малых количеств лекарственных препаратов, определение в биологическом материале и окружающей среде токсических веществ, микроэлементов и других соединений.



Титратор Т90



Титратор Т50

Электрохимические Методы Анализа

Кондуктометрия

В основу кондуктометрического метода анализа положена зависимость электропроводности водных, смешанных и неводных растворов электролитов от их концентрации.

Электрическая проводимость раствора L возникает в результате диссоциации растворенного вещества и миграции ионов под действием внешнего источника напряжения и является величиной, обратной электрическому сопротивлению R (Ом):

$$L = \frac{1}{R}.$$

Единица измерения электрической проводимости получила название сименс (См): $1 \text{ См} = \text{Ом}^{-1}$.

Электрохимические Методы Анализа

Кондуктометрия

В поле электрического тока ионы, движущиеся в растворе, испытывают тормозящее действие со стороны молекул растворителя и окружающих их противоположно заряженных ионов, что обуславливает релаксационный и электрофоретический эффекты. Результатом такого тормозящего действия является сопротивление раствора электролита R , которое на участке l с сечением S определяется соотношением:

$$R = \rho \frac{l}{S}.$$

Единица измерения электрической проводимости получила название сименс (См): $1 \text{ См} = \text{Ом}^{-1}$.

Электрохимические Методы Анализа

Кондуктометрия

Величина ρ , равная сопротивлению куба с длиной ребра 1 см, называется удельным сопротивлением, а величина, обратная ей, удельной электропроводностью χ :

$$\chi = \frac{1}{\rho}, \quad \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}, \quad \text{или} \quad \text{См} \cdot \text{см}^{-1},$$

Где χ - Электропроводность 1 см³ раствора, находящегося между электродами площадью 1 см² каждый, расстояние между которыми 1 см при напряжении электрического поля 1 В/см:

$$\chi = \alpha \cdot C \cdot F \cdot (Z_+ \cdot U_+ + Z_- \cdot U_-),$$

Электрохимические Методы Анализа

Кондуктометрия

$$\chi = \alpha \cdot C \cdot F \cdot (Z_+ \cdot U_+ + Z_- \cdot U_-),$$

где α - степень диссоциации электролита;

C – концентрация электролита, моль/см³;

F – число Фарадея (96500 Кл);

U_+ , U_- , Z_+ , Z_- - подвижности и заряды катионов и анионов соответственно.

Удельная электропроводность раствора электролита χ , как правило, возрастает с увеличением концентрации до известного предела, а затем снижается, то есть, проходит через максимум. Это объясняется уменьшением подвижности ионов при возрастании их концентрации вследствие существования «ионной атмосферы» вокруг каждого иона.

Электрохимические Методы Анализа

Кондуктометрия

Более удобной характеристикой раствора электролита является его эквивалентная электропроводность λ (См \cdot см²/моль \cdot экв) – проводимость слоя электролита толщиной 1 см, помещенного между электродами такой площади, чтобы объем электролита между ними содержал 1 моль растворенного вещества.

Удельная и эквивалентная электропроводности связаны между собой следующим уравнением:

$$\lambda = \frac{\chi \cdot 1000}{C} = \chi \cdot V,$$

где C – концентрация электролита, моль/дм³;

V – объем раствора, в котором находится 1 моль вещества, см³.

Электрохимические Методы Анализа

Кондуктометрия

Молярная электрическая проводимость раствора электролита увеличивается с разбавлением и достигает максимума при бесконечном разбавлении (λ_{∞}).

Предельная электропроводность λ_{∞} зависит от природы электролита и температуры и равна сумме предельных молярных электрических проводимостей катионов и анионов λ_{∞}^{+} , λ_{∞}^{-} :

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{\infty}^{+} + \lambda_{\infty}^{-},$$

Электрохимические Методы Анализа

Кондуктометрия

Значения λ_{∞}^{+} и λ_{∞}^{-} при 25°C для некоторых катионов и анионов

Катион	λ_{∞}^{+} , См · см ²	Анион	λ_{∞}^{-} , См · см ²
H ⁺	349,8	ОН ⁻	198,3
K ⁺	73,5	Cl ⁻	76,35
N(C ₅ H ₁₁) ₄ ⁺	17,4	CH ₃ COO ⁻	40,9
Na ⁺	50,1	HSO ₄ ⁻	52,0

Электрохимические Методы Анализа

Кондуктометрия

По приведенным данным видно, что ионы H^+ и OH^- обладают аномально высокими значениями электропроводности в сравнении с другими ионами, что объясняет высокое значение удельной электропроводности в растворах сильных кислот и оснований.

Электрохимические Методы Анализа

Кондуктометрия

С ростом концентрации молярная электропроводность раствора уменьшается. Для сильного 1-1 валентного электролита (например, NaCl, HCl, KBr и др.) она может быть рассчитана по уравнению:

$$\lambda = \lambda_{\infty} - (A + B\lambda_{\infty}) \cdot \sqrt{C},$$

Где A и B – величины, зависящие от температуры, вязкости раствора и диэлектрической проницаемости растворителя.

Молярная электропроводность катионов и анионов имеет большое значение в кондуктометрии, т.к. на основе этих величин можно предвидеть характер изменений электропроводности растворов в процессе титрования.

Электрохимические Методы Анализа

Классификация кондуктометрических методов анализа

Прямая кондуктометрия

Основана на измерении удельной электропроводности (χ) растворов электролитов в специальных кондуктометрических ячейках, основным элементом которых являются два платиновых электрода.

В определенных пределах концентраций растворов наблюдается прямо пропорциональная зависимость между χ и концентрацией электролита, что используется в количественном анализе. При этом надо учитывать, что регистрируемый аналитический сигнал не избирателен, т.к. электрическая проводимость раствора является аддитивной величиной и определяется наличием всех ионов в растворе.

Электрохимические Методы Анализа

Классификация кондуктометрических методов анализа

Прямая кондуктометрия

В прямой кондуктометрии измерения проводятся с использованием переменного тока частотой 50-10000 Гц, что позволяет избежать поляризации электродов при измерениях.

Прямая кондуктометрия успешно используется для оценки чистоты растворителей, для определения констант диссоциации электролитов, состава и констант устойчивости комплексных соединений, растворимости малорастворимых электролитов.

Электрохимические Методы Анализа

Классификация кондуктометрических методов анализа

Низкочастотное кондуктометрическое титрование

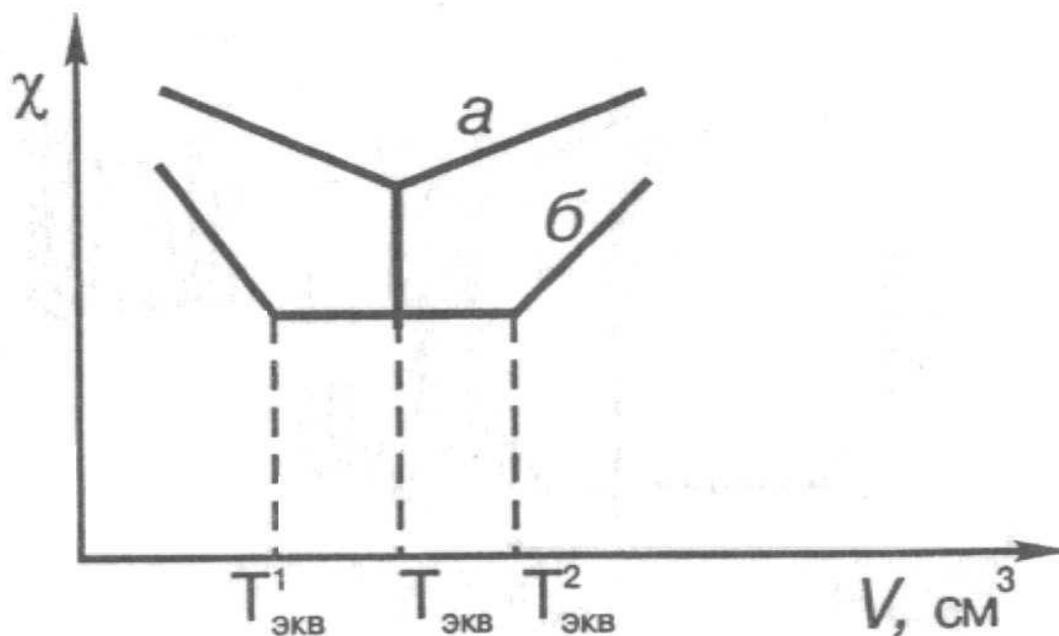
Метод основан на использовании химической реакции, в результате которой происходит заметное изменение электропроводности раствора. В кондуктометрическом титровании применяют реакции: нейтрализации, комплексообразования, окисления-восстановления, осаждения. Электропроводность раствора изменяется по мере добавления титранта и фиксируется графически.

Полученную зависимость называют *кривой кондуктометрического титрования.*

Электрохимические Методы Анализа

Классификация кондуктометрических методов анализа

Низкочастотное кондуктометрическое титрование



Кривые кондуктометрического титрования:

а — однокомпонентный раствор;

б — двухкомпонентный раствор.

Электрохимические Методы Анализа

Классификация кондуктометрических методов анализа

Низкочастотное кондуктометрическое титрование

Точку эквивалентности ($T_{\text{ЭКВ}}$) определяют пересечением линейных участков кривой. Для получения резкого излома на кривых титрования необходимо учитывать эффект разбавления. Для получения воспроизводимых результатов в кондуктометрическом титровании необходимо учитывать зависимость удельной электропроводности χ от следующих факторов: констант диссоциации всех компонентов, участвующих в химической реакции, константы автопротолиза растворителя, подвижности ионов, ионной силы раствора и др. Значительно расширяет возможности кондуктометрического метода анализа использование неводных органических растворителей.

Электрохимические Методы Анализа

Классификация кондуктометрических методов анализа

Низкочастотное кондуктометрическое титрование

К преимуществам метода низкочастотного кондуктометрического титрования необходимо отнести следующее:

- *возможность дифференциального титрования смеси кислот или оснований;*
- *титрование мутных или окрашенных растворов;*
- *титрование слабо гидролизующихся солей;*
- *высокая чувствительность (предел обнаружения – 10^{-4} моль/дм³);*
- *достаточно высокая точность анализа (относительная ошибка титрования не превышает $\pm 2\%$).*

Электрохимические Методы Анализа

Классификация кондуктометрических методов анализа

Высокочастотное кондуктометрическое титрование

Метод основан на измерении высокочастотной электрической проводимости раствора в зависимости от концентрации определяемого электролита в процессе титрования. Высокочастотное титрование – вариант бесконтактного кондуктометрического метода анализа, в котором исследуемый раствор подвергают действию электрического поля высокой частоты (от 1 до 100 МГц). При повышении частоты внешнего электрического поля электропроводность растворов электролитов увеличивается (эффект Дебая-Фалькенгагена), поскольку уменьшается амплитуда колебаний ионов в поле переменного тока, период колебаний становится сравнимым со временем релаксации ионной атмосферы и тормозящий релаксационный эффект снимается.

Электрохимические Методы Анализа

Классификация кондуктометрических методов анализа

Высокочастотное кондуктометрическое титрование

Поле высокой частоты вызывает деформационную и ориентационную поляризацию молекулы; в результате этого возникают кратковременные токи, изменяющие электропроводность, диэлектрические свойства и магнитную проницаемость растворов. Таким образом, высокочастотное титрование имеет, как правило, более высокую чувствительность, чем низкочастотное.

Электрохимические Методы Анализа

Классификация кондуктометрических методов анализа

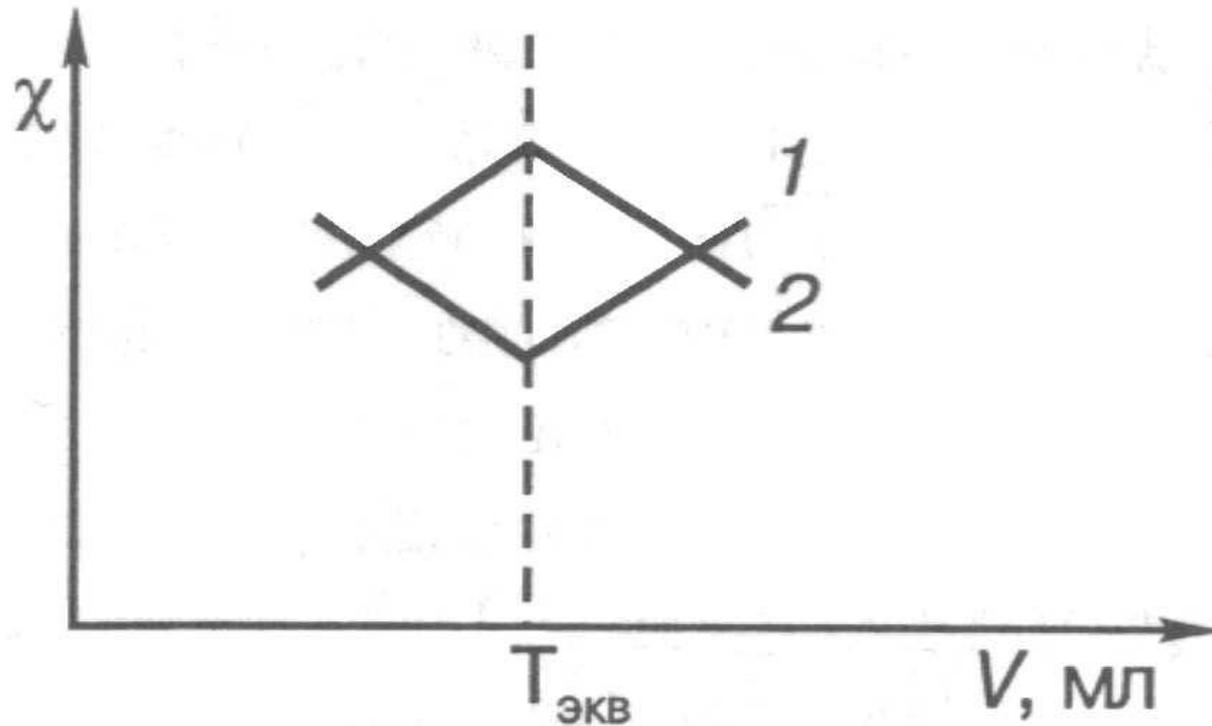
Высокочастотное кондуктометрическое титрование

Точку эквивалентности находят пересечением прямолинейных участков кривой титрования. Форма кривой высокочастотного кондуктометрического титрования зависит от частоты приложенного электрического поля, концентраций растворов электролита и титранта, типа электролитической ячейки.

Электрохимические Методы Анализа

Классификация кондуктометрических методов анализа

Высокочастотное кондуктометрическое титрование



Кривые высокочастотного титрования

Электрохимические Методы Анализа

Классификация кондуктометрических методов анализа

Высокочастотное кондуктометрическое титрование

Метод позволяет проводить определения, нижний предел концентраций которых 10^{-5} моль/дм³; относительная ошибка $\pm 2\%$.

Основные достоинства метода:

- возможность анализировать агрессивные растворы, пасты, эмульсии;
- при титровании исключена поляризация электродов, не контактирующих с исследуемым раствором, а также их химическое взаимодействие с компонентами раствора.

Электрохимические Методы Анализа

Методика кондуктометрических определений

Прямая кондуктометрия

Кондуктометрические определения проводят обычно с использованием тока переменной частоты, реже – постоянного. Для измерения электропроводности или электрического сопротивления исследуемых растворов используются специальные приборы – кондуктометры, в которых в качестве источника переменного тока с частотой 50-10000 Гц применяются генераторы звуковых частот; в промышленных кондуктометрах может быть использован ток обычной сети – 50 Гц.

Электрохимические Методы Анализа

Методика кондуктометрических определений

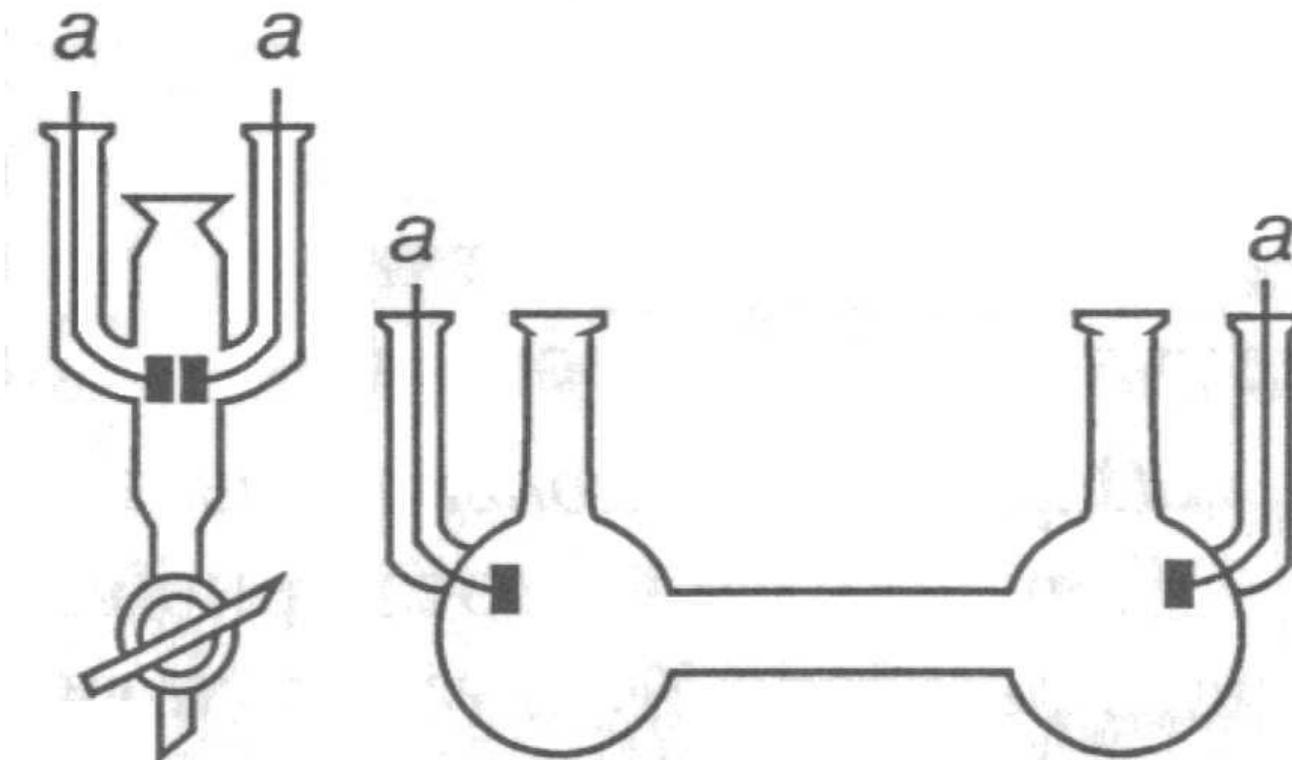
Прямая кондуктометрия

Измерение электропроводности или электрического сопротивления исследуемого раствора проводят в электрохимической ячейке, представляющей собой стеклянный сосуд с вмотированными в нем пластинчатыми платиновыми электродами a , которые перед кондуктометрическими определениями платинируют.

Электрохимические Методы Анализа

Методика кондуктометрических определений

Прямая кондуктометрия



Кондуктометрические ячейки

Электрохимические Методы Анализа

Методика кондуктометрических определений

Прямая кондуктометрия

Конструкция ячейки должна отвечать интервалу измеряемых электрических сопротивлений, а константа ячейки при измерениях должна оставаться постоянной. Константа ячейки K , см^{-1} , определяется площадью электродов S , см^2 , расстоянием между ними l , см , и зависит от формы посуды и объема раствора:

$$K = \frac{l}{S}.$$

Для измерения константы ячейки используют стандартные растворы KCl с известными значениями электропроводности при различных температурах.

Электрохимические Методы Анализа

Методика кондуктометрических определений

Прямая кондуктометрия

Измерив сопротивление R ячейки, заполненной раствором КСl, и используя табличные значения χ , вычисляют константы ячейки K по уравнению:

$$K = \chi \cdot R.$$

Удельная электропроводность χ водных растворов

Концентрация раствора КСl, моль/дм ³	χ (См·см ⁻¹) при различных значениях температуры. °С				
	5	10	15	20	25
1,000	0,07414	0,08319	0,09252	0,10207	0,11180
0,1000	0,00822	0,00933	0,01048	0,01167	0,01288
0,0100	0,00090	0,00102	0,00115	0,00128	0,00141

Электрохимические Методы Анализа

Методика кондуктометрических определений

Платинирование электродов

Электролитическую ячейку заполняют 3%-ным раствором платино-хлороводородной кислоты и 0,02-0,03%-ным раствором свинца ацетата до полного углубления электродов и пропускают ток плотностью 20-30 мкА/см², изменяя его направление через каждую минуту. Платинирование продолжают 5-10 мин, после чего электроды промывают дистиллированной водой.

Электрохимические Методы Анализа

Методика кондуктометрических определений

Определение константы электролитической ячейки

В ячейку отбирают мерной пипеткой 15-20 см³ 0,01 М стандартного раствора КСl, термостатируют и измеряют сопротивление R раствора. Потом промывают ячейку, заполняют 0,1 М стандартным раствором КСl и измеряют сопротивление. Вычисляют константу ячейки (K) для обоих растворов по формуле

$$K = \chi \cdot R.$$

И находят среднюю величину. Удельную электропроводность χ берут из приведенной ранее таблицы.

Электрохимические Методы Анализа

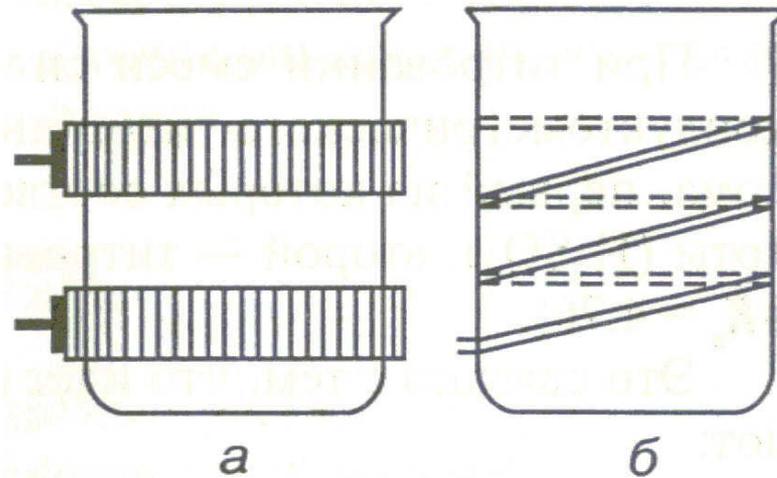
Низкочастотное титрование

Аликвотную часть исследуемого раствора мерной пипеткой переносят в электролитическую ячейку кондуктометра и титруют соответствующим стандартным раствором, который прибавляют порциями по 1,0-0,5 см³. После добавления каждой новой порции титранта раствор перемешивают с помощью магнитной мешалки или пропусканием через раствор инертного газа и измеряют электропроводность раствора L . Результаты измерений заносят в табл. «Результаты кондуктометрических титрований»

Электрохимические Методы Анализа

Высокочастотное титрование

В высокочастотном титровании используют электролитические ячейки, в которых исследуемый электролит не имеет прямого контакта с электродами и связан с измерительной цепью индуктивно или через емкость, поэтому электроды могут быть изготовлены из любого металла.



Емкостная (а) и индуктивная (б) ячейки

Электрохимические Методы Анализа

Высокочастотное титрование

Электродная ячейка представляет собой тонкостенный стеклянный сосуд, на наружной стенке которого монтируется или спираль из провода, или изолированные друг от друга обкладки, подключенные к высокочастотному генератору. Емкостные ячейки используются для анализа растворов с низкой электропроводностью, индуктивные – с высокой.

Электрохимические Методы Анализа

Высокочастотное титрование

Исследуемый раствор переносят в стакан электродной ячейки и, добавляя дистиллированную воду, устанавливают уровень раствора в стакане на 3-5 мм выше верхней границы электрода ячейки. Затем включают тумблер «Мешалка» и ручкой «Перемешивание» устанавливают скорость, при которой глубина образовавшейся воронки не превышает 5-6 мм.

Электрохимические Методы Анализа

Высокочастотное титрование

Порциями по 1,00 см³ прибавляют титрант, регистрируя показания прибора в ходе титрования. Строят кривую кондуктометрического титрования в координатах: показания прибора – $V_{\text{титранта}}$, по излому кривой находят эквивалентный объем и рассчитывают результаты по формулам титриметрического анализа.

