



ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

ЛЕКЦИЯ 3

Преимущества ЭХ методов

- **Высокая чувствительность**
(пределы определения до 10^{-9} г),
- **воспроизводимость,**
- **возможностью автоматизации измерений,**
- **доступность измерительных приборов.**

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

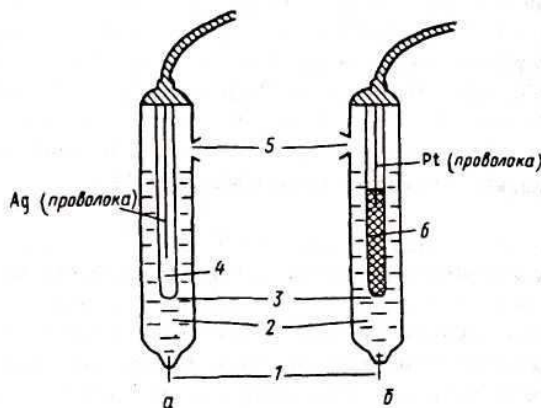
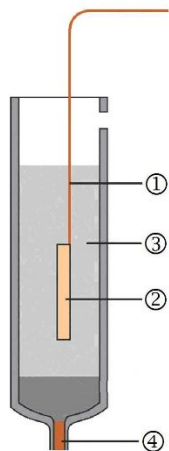
- **потенциометрические методы (измерение напряжения между электродами),**
- **полярография (измерение силы тока в процессе электролиза),**
- **кондуктометрия (измерение электропроводности),**
- **кулонометрия (измерение количества электричества),**
- **выделении исследуемого элемента в виде простого вещества путем электролиза (электрогравиметрия)**

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{ox}}{a_{Red}}$$

Сущность потенциометрического метода. Типы электродов

- Уравнение Нернста

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{ox}}{a_{Red}}$$



- Электрод сравнения хлорсеребряный:
- 1 - серебряная проволока 1 - асбестовое волокно
- 2 - хлорид серебра 2 - раствор KCl (насыщенный)
- 3 - раствор KCl (насыщенный) 3 - отверстие для контакта
- 4 - асбестовое волокно 4 - раствор KCl (насыщенный), AgCl (тв.)
- 5 - отверстие для ввода раствора KCl

серебряный, ртутный, и
водородный электроды

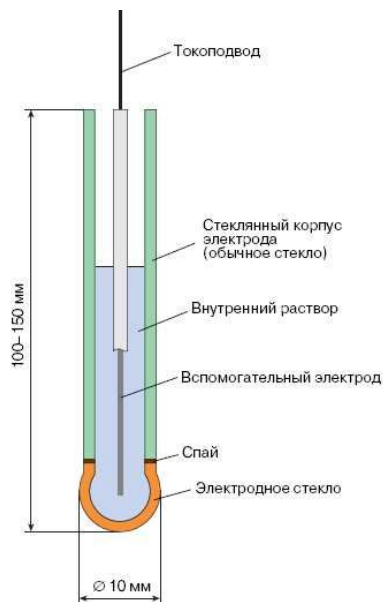
$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{M^{n+}}$$



- $E = 0,059 \lg a_{H^+}$, откуда
- $E = -0,059 \text{p}a_{H^+}$ (или $-0,059 \text{pH}$).

Стеклянный электрод:

- Водород, растворенный в металле, образует с катионами H^+ окислительно-восстановительную систему:



- 1 – стеклянная мембрана
- 2 - внутренний раствор
- 3 - вспомогательный электрод (хлорсеребряный)
- 4 - стеклянный корпус
- 5 – токоподвод

Потенциометрическое титрование

- точка стехиометричности устанавливается по изменению потенциала индикаторного электрода, обусловленному изменением концентрации одного из реагирующих компонентов.

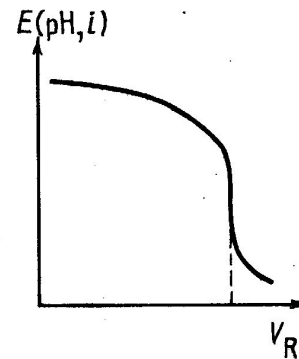


Рисунок 5.1-
Кривая
потенциметри-
ческого
титрования

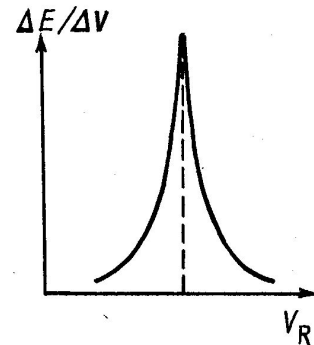
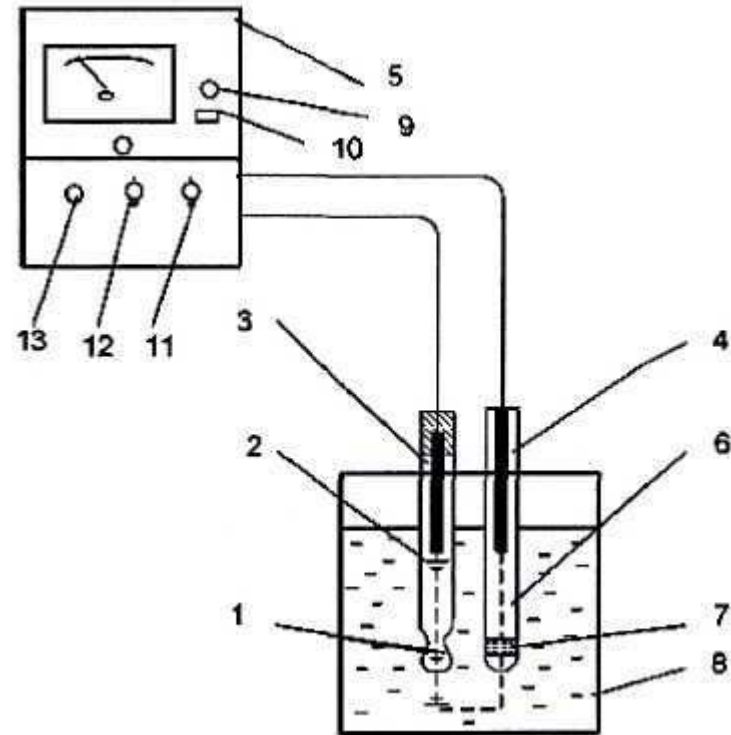


Рисунок 5.2 -
Дифференциал-
ная кривая
потенциметри-
ческого
титрования

- **Схема потенциометрической установки для определения ионов натрия**
- **в анализируемом растворе**
- **1 - полый шарик из электродного стекла**
- **2 – натрийселективный стеклянный электрод**
- **3 - внутренний контактный электрод (хлорсеребряный)**
- **4 - хлорсеребряный электрод сравнения**
- **5 - иономер**
- **6 - электролитический контакт (NH₄NO₃ насыщенный)**
- **7 - пористая перегородка (асбестовая нить)**
- **8 - стаканчик с анализируемым раствором**



Кулонометрия

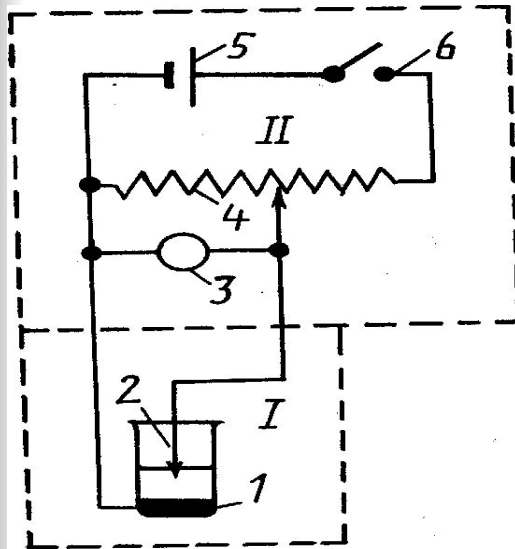
- $q/nF = \tau/M,$ (4)
- где q - количество электричества, (А·с) (вычисляется по произведению силы тока (в амперах) и времени (в секундах)). M — масса выделившегося вещества, г; n — число электронов, участвующих в реакции выделения вещества; F — постоянная Фарадея, равная $9,65 \cdot 10^4$ Кл/моль.

прямая кулонометрия

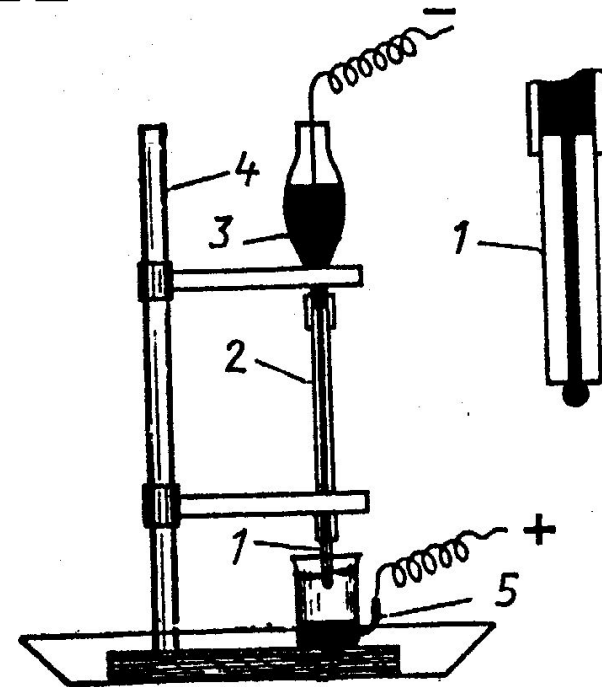
- Если исследуемый компонент восстанавливается на катоде, выбирается потенциал на 0,05-0,2В отрицательнее, чем потенциал полуволны.
- $I_t = I_0 \cdot \exp(-K \cdot t), \quad (5)$
- где I_t , I_0 - сила тока в момент отсчета и в начале электродной реакции соответственно; K - константа, зависящая от скорости диффузии, площади поверхности электрода и объема раствора.

$$Q = \frac{I_0}{2,303 \cdot K}$$

ПОЛЯРОГРАФИЯ



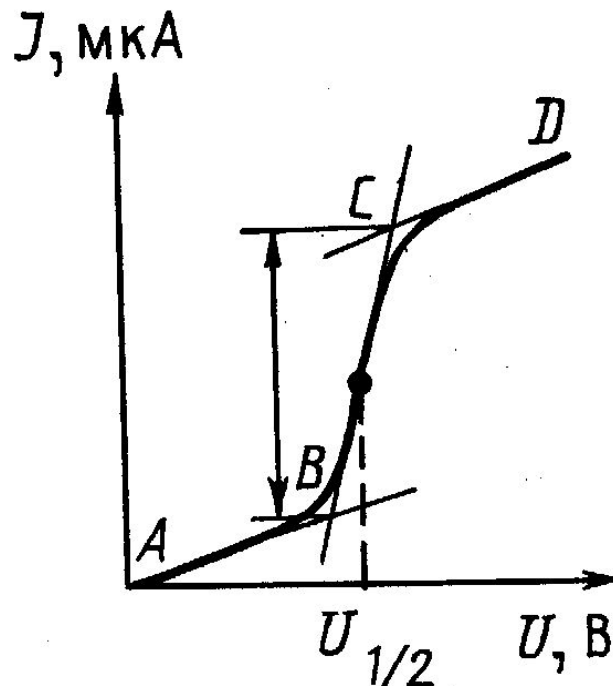
- Рисунок 6.1 - Схема полярографической установки:
- I - гальванический элемент; II - приспособление для поляризации электрода и регистрации тока;
- 1 - анод; 2 - катод; 3 - вольтметр; 4 - потенциометр; 5 - аккумулятор; 6 - выключатель.



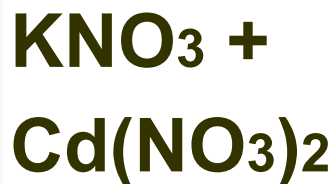
- Рисунок 6.2 - Электролитическая установка:
- 1 - капилляр; 2 - полихлорвиниловый шланг; 3 - груша с ртутью; 4 - штатив; 5 - электролизер

Основы полярографического метода анализа

- $E_a - E_k = U$,
- где E_a и E_k - потенциалы анода и катода соответственно;
 U - напряжение.



$$E_k = -U$$



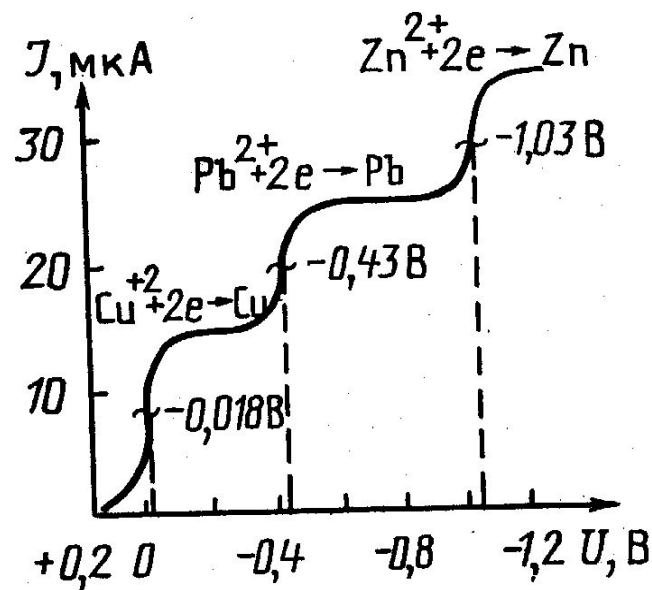
- Полярографическая волна
- Кривая, выражающая зависимость силы тока от приложенной разности потенциалов, называется *полярографической волной*.

Общая характеристика полярографической волны

- Восстановление Cd^{2+} происходит в несколько стадий:
- 1) диффузия ионов к поверхности электрода;
- 2) передача электронов от электрода к иону (собственно процесс восстановления);
- 3) удаление продуктов восстановления от поверхности электрода (растворение металлического кадмия в ртути).

- Сила предельного диффузионного тока :

- $I_d = kC$



- Полярограмма восстановления ионов меди, свинца и цинка в растворе нитратов

Качественный и количественный полярографический анализ

- метод градуировочного графика
- метод добавок
- уравнение Ильковича :

$$I_d = k c$$

- 10^{-8} г. Погрешности измерений
2-3%.