



# ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

---

***ЛЕКЦИЯ 9-10***

# ЛИТЕРАТУРА

## КУРС АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

И. К. ЦИТОВИЧ



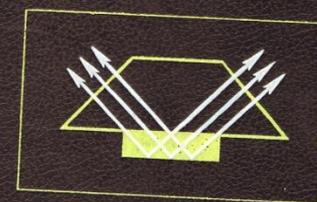
Другов Ю.С.  
Родин А.А.



### ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Е.Н. ДОРОНОВА  
Г.В. ПРОКОРОВА

## АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ФИЗИКО- ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА



Высшее образование

В. П. Васильев

## АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КНИГА 2

Физико-химические  
методы анализа



дрофа

СРЕДНЕЕ ПРОФЕССИОНАЛЬНОЕ ОБРАЗОВАНИЕ

## АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

АКАДЕМИЯ

УЧЕБНИК



## ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Книга 2

Методы  
химического  
анализа

ВЫСШАЯ ШКОЛА



для техникумов

Е.А. Мухина

## ФИЗИКО- ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

# Теоретические основы электрохимических методов

---

**Электрохимические методы** основаны на изучении и использовании процессов, протекающих на поверхности электрода или в приэлектродном пространстве.

Основной узел любого электрохимического прибора – **электрохимическая ячейка**.

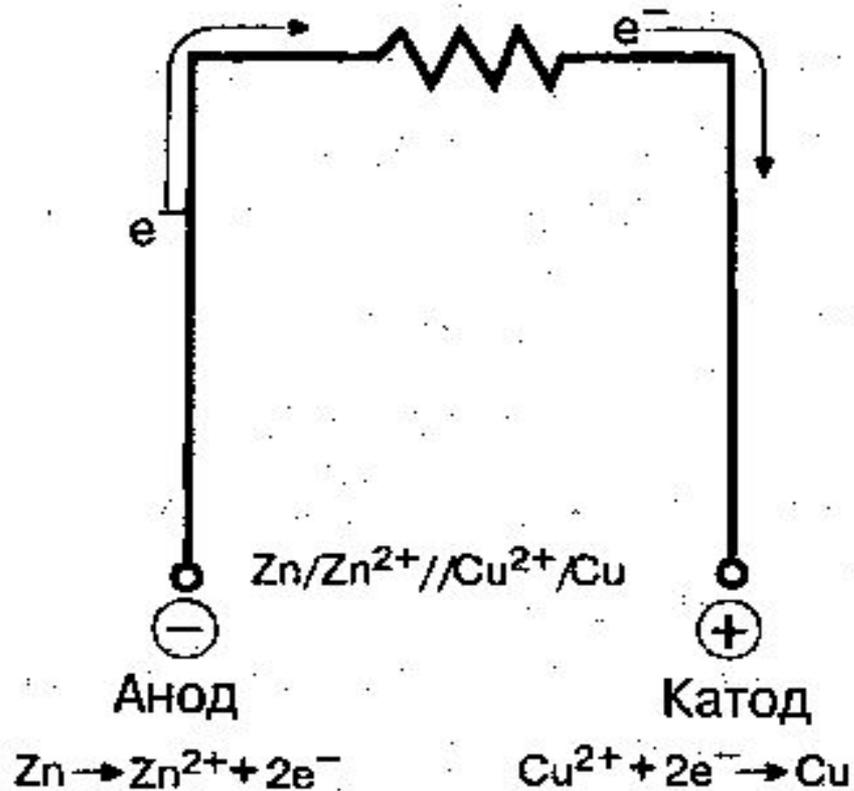
**Виды электрохимических ячеек:**

- **Гальванический элемент;**
- **Электролитическая ячейка.**

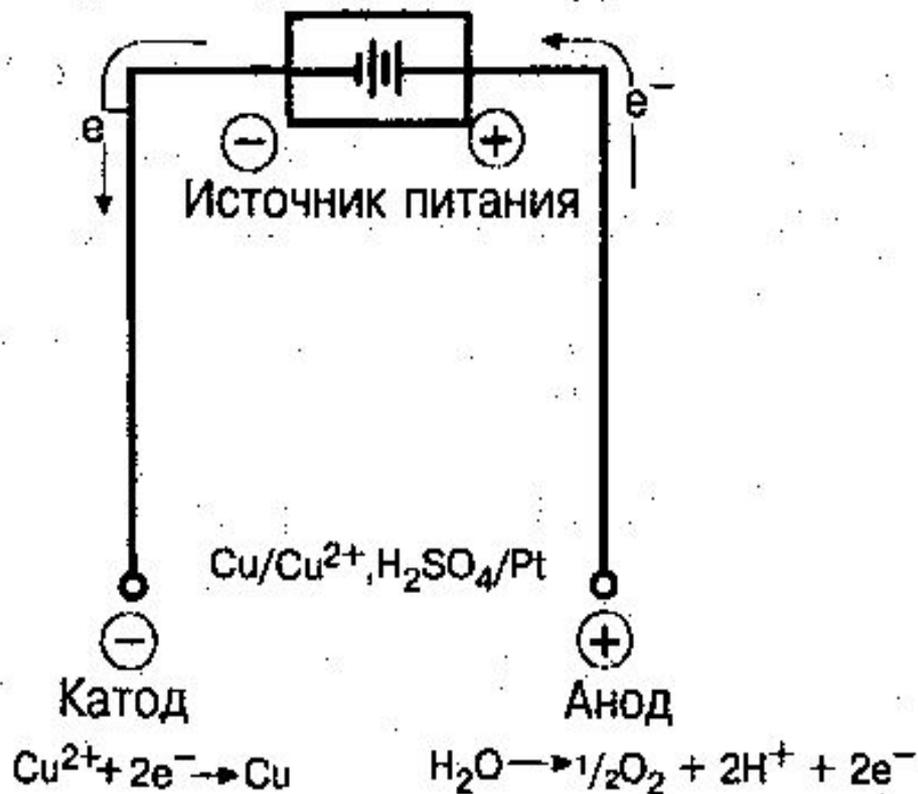
**Каждая ячейка содержит два электрода:**

- **электрод сравнения;**
- **индикаторный электрод.**

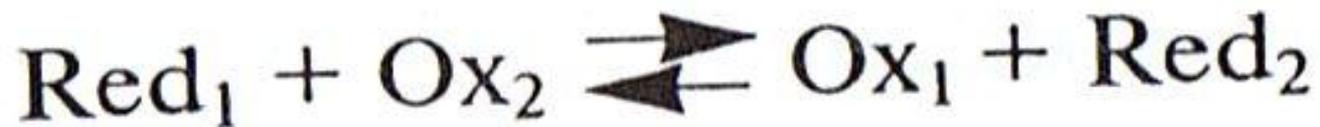
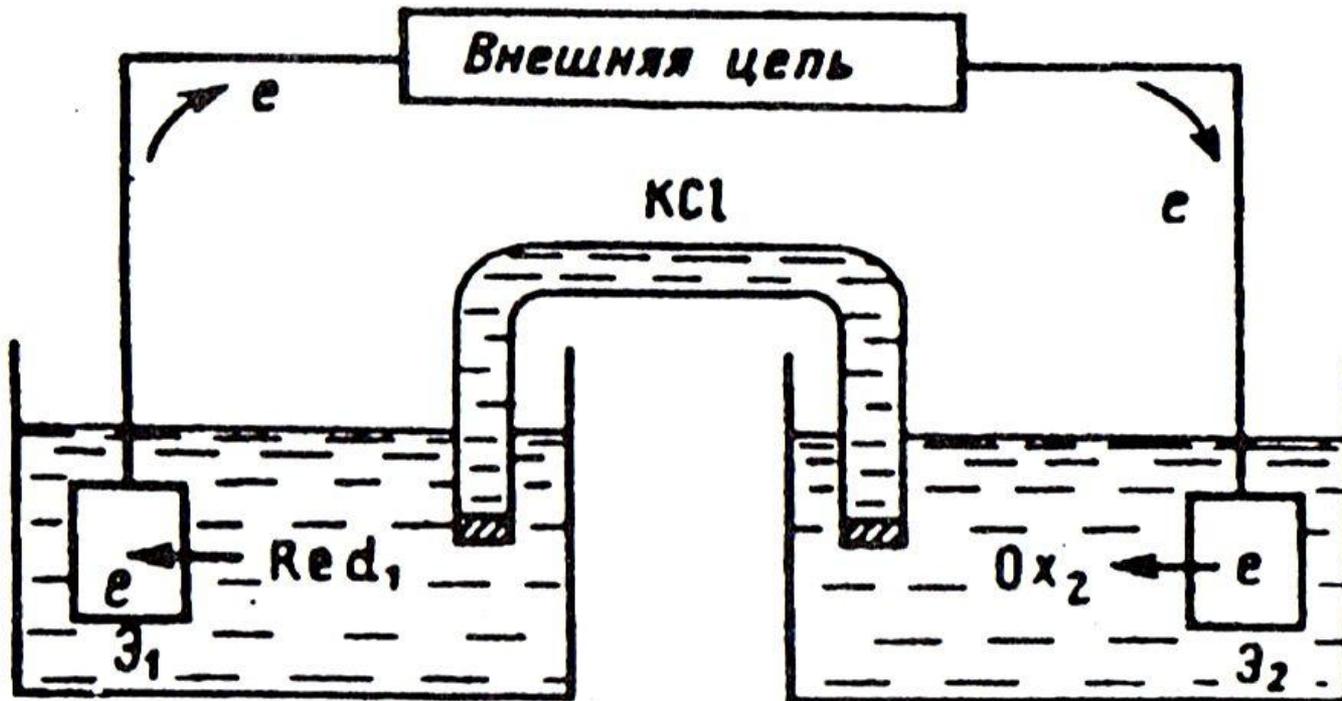
**а** Гальванический элемент



**б** Электролитическая ячейка



# Электрохимическая ячейка



# Электроды, используемые в электрохимии

---

**Электроды первого рода** (обратимые относительно катиона, общего с материалом электрода):

- Металлические и амальгамные электроды;
- Газовые электроды.

○ **Электроды второго рода** (обратимые относительно аниона, общего с материалом электрода):

- Электроды сравнения;
- Газовые электроды.

○ **Электроды третьего рода** (редокс-электроды):

- Металлические электроды, погруженные в редокс-систему;
- Хингидронный электрод.

# Виды электродов

**Электроды сравнения**

Их потенциал постояный и не зависит от состава раствора

**Хлорид-серебряный**

**Каломельный**

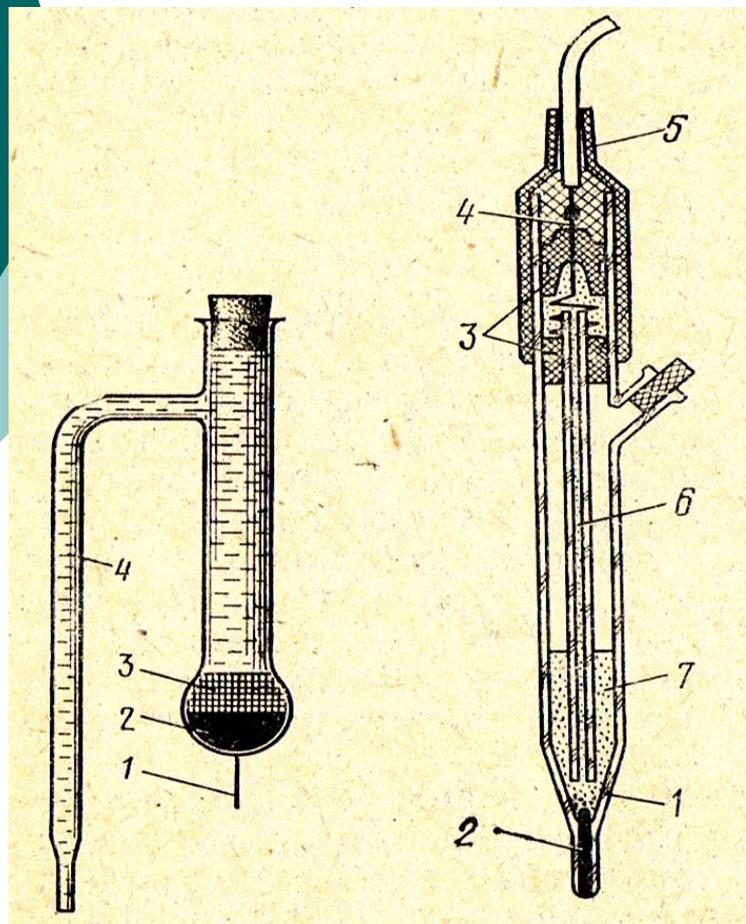
**Вспомогательные электроды**

**Индикаторные электроды**

Их потенциал зависит от состава раствора

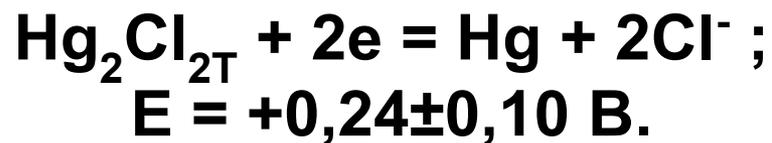
Вид зависит от метода

# Электроды сравнения

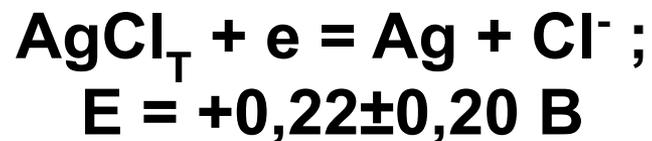


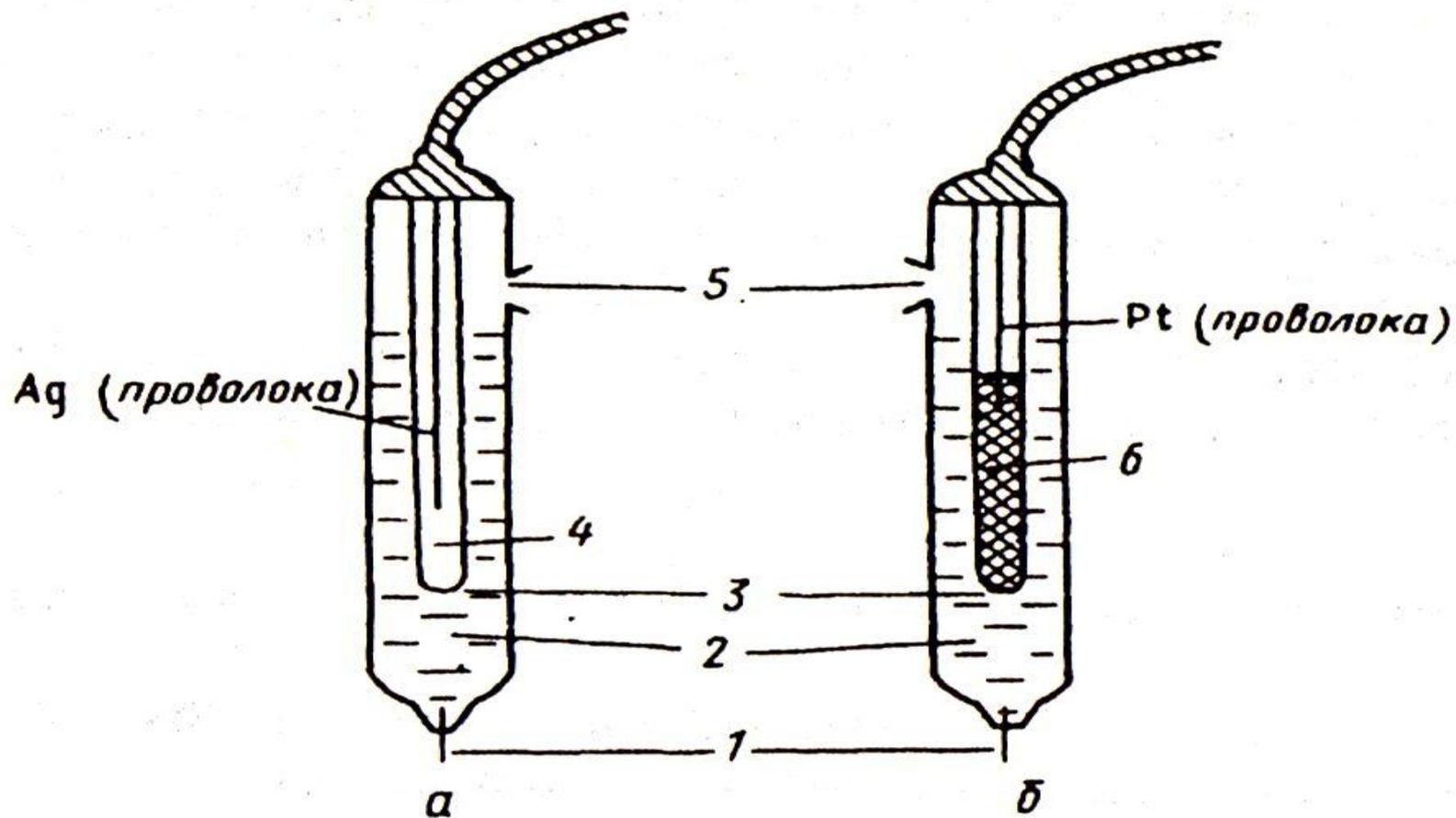
**Каломельный и  
хлоридсеребряный  
электроды**

**Каломельный электрод:**



**Хлоридсеребряный электрод:**





**Рис. 10.4.** Электроды сравнения хлоридсеребряный (а) и каломельный (б) с двойным солевым мостиком:

1 — асбестовое волокно, обеспечивающее контакт с анализируемым раствором; 2 — внешний раствор  $KCl$  (насыщ.); 3 — крошечное отверстие для контакта; 4 — внутренний раствор  $KCl$  (насыщ.),  $AgCl$  (тв.); 5 — отверстие для ввода раствора  $KCl$ ; 6 — паста из смеси  $Hg_2Cl_2$ ,  $Hg$  и  $KCl$  (насыщ.)

# Электрохимические методы

По технике выполнения

Прямые

Косвенные

По измеряемому параметру

Потенциометрия

Кондуктометрия

Кулонометрия

Электрогравиметрия

Вольтамперометрические методы

# Потенциометрия

В основе потенциометрического анализа – измерение **ЭДС** гальванического элемента, состоящего из **индикаторного электрода** и **электрода сравнения**, погруженных в анализируемый раствор:

$$ЭДС = \Delta E = E_{\text{э.с.}} - E_{\text{и.э.}}$$

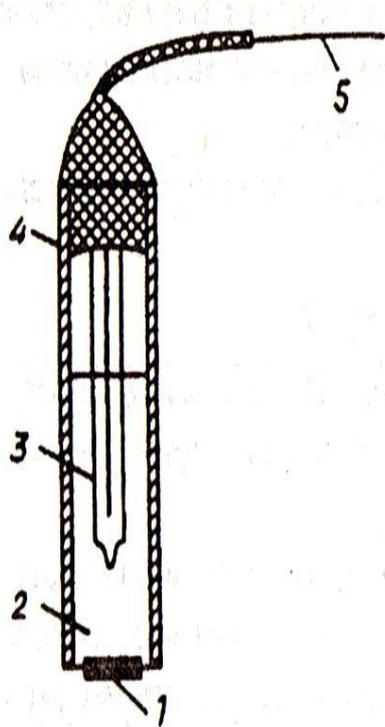


# Индикаторные электроды

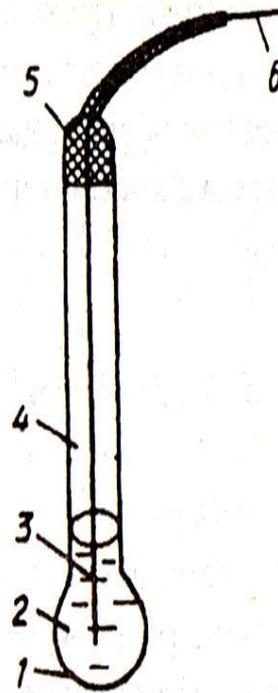
---

- **Металлические:**
  - Активные (первого рода);
  - Инертные (третьего рода).
- **Ионоселективные (мембранные):**
  - С твердой мембраной (монокристалл, таблетка);
  - Со стеклянной мембраной;
  - С жидкой мембраной.

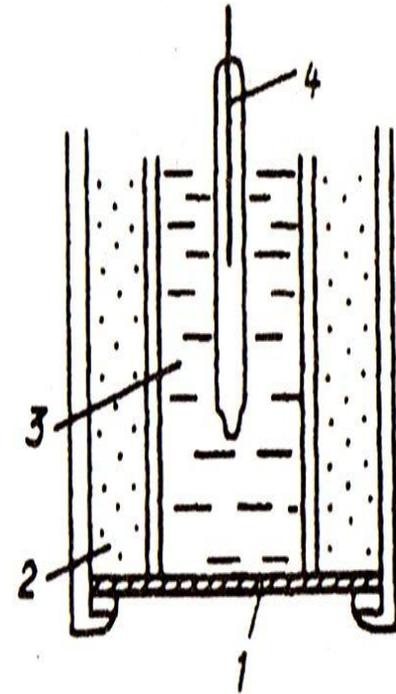
# Мембранные электроды



**Рис. 10.13.** Фторид-селективный электрод:  
 1 — пластинка из  $\text{LaF}_3$ ; 2 — внутренний стандартный раствор  $\text{NaF} + \text{NaCl}$ ; 3 — внутренний электрод сравнения; 4 — изоляция; 5 — токоотвод

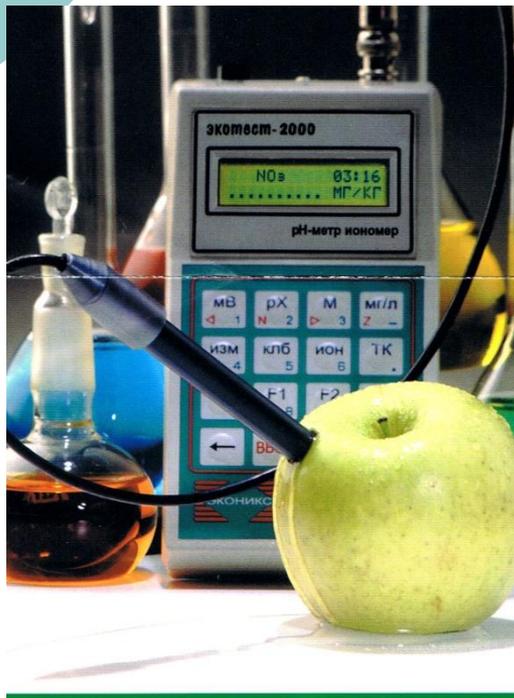
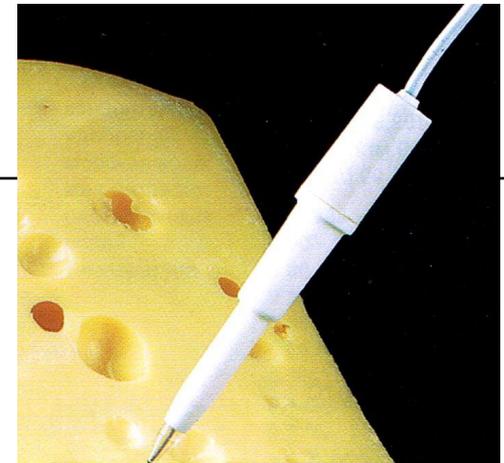
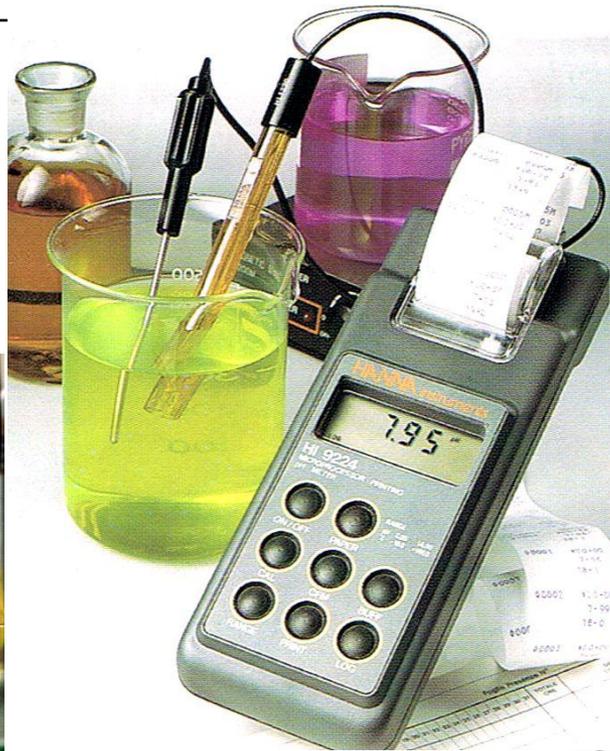
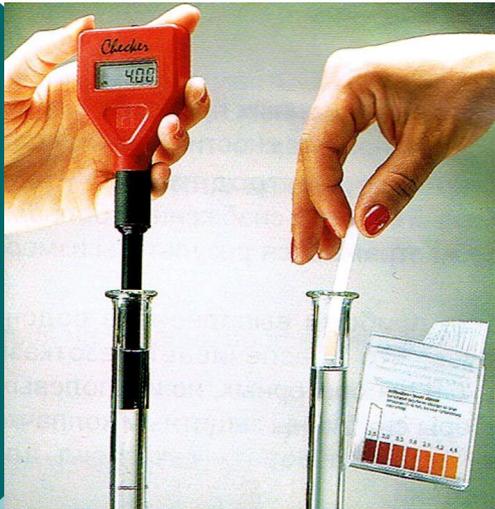


**Рис. 10.14.** Стекланный электрод для измерения pH:  
 1 — стеклянная pH-чувствительная мембрана; 2 — 0,1 М раствор  $\text{HCl}$ , насыщенный  $\text{AgCl}$ ; 3 — серебряная проволока; 4 — стеклянная трубка; 5 — изоляция; 6 — токоотвод



**Рис. 10.16.** Ионоселективный электрод с жидкой мембраной (с подвижным носителем):  
 1 — мембрана; 2 — ионит; 3 — внутренний стандартный раствор; 4 — внутренний электрод сравнения

# Оборудование для потенциометрии



# Прямая потенциометрия

---

***В основе метода*** – зависимость равновесного потенциала индикаторного электрода от концентрации иона в анализируемом растворе, выражаемое ***уравнением Нернста***:

$$E = E^0 + \frac{2,3 \cdot RT}{nF} \cdot \lg C$$

# Ионометрия

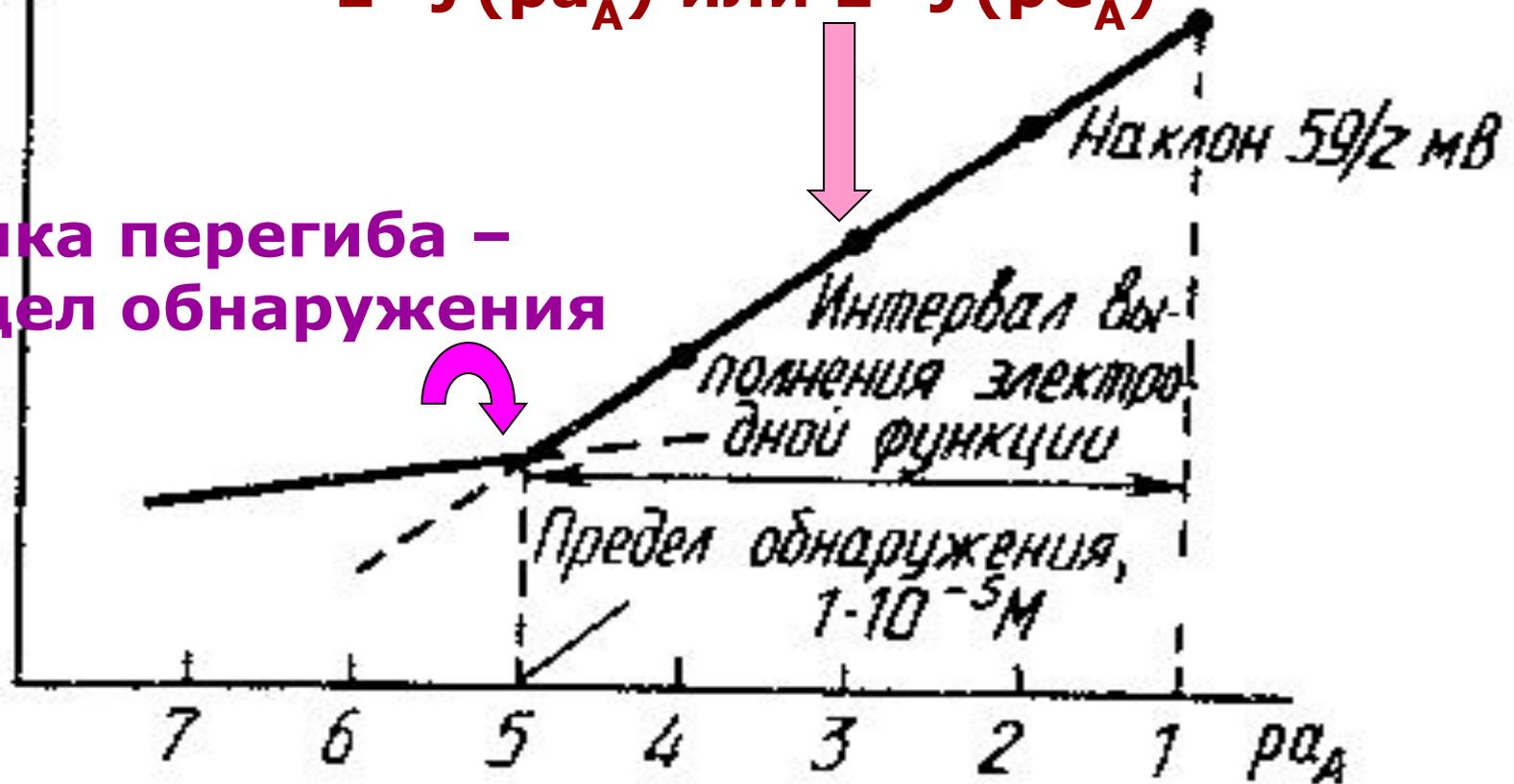
---

Построить калибровочный график и по нему определить основные характеристики ионоселективного электрода (см. далее рис.):

- ***Крутизна электродной функции*** (наклон графика –  $b$ );
- ***Нернстовская область*** (интервал выполнения электродной функции);
- ***Время отклика электрода;***
- ***Предел обнаружения определяемого иона.***
- Провести анализ природного объекта.
- Расчетно или графически определить концентрацию иона в ООС.

**Интервал выполнения ЭФ –  
протяженность линейного участка  
 $E=f(pa_A)$  или  $E=f(pC_A)$**

**Точка перегиба –  
- предел обнаружения**



**Интервал выполнения электродной функции и предел обнаружения ионоселективного электрода**

# Способы определения концентрации

## Способ калибровочного графика

---

**После обработки экспериментальных данных МНК рассчитываем  $pX$ :**

$$pX = \frac{E - a}{b}$$

**Рассчитав  $pX$ , определяем активность иона ( $a$ ):**

$$pX = -\lg a_x$$

**Если в анализируемый раствор ввести избыток индифферентного электролита,  $\mu$  всех растворов станет одинаковой. Тогда через  $pX$  можно определить концентрацию иона ( $C$ ):**

$$pX = -\lg C_x$$

# Потенциометрическое титрование

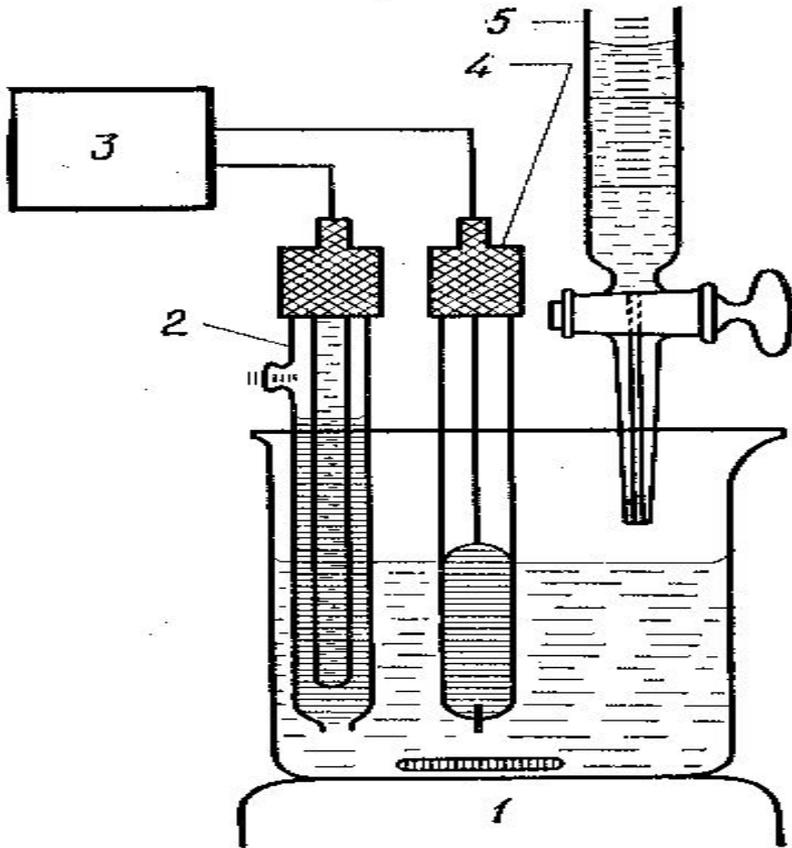
---

**Сущность метода** – измерение потенциала индикаторного электрода (ЭДС) в ходе титрования для последующего определения конечной точки титрования (КТТ).

**Для этого необходимо:**

- Построить кривую титрования.
- Определить на кривой скачок потенциала.
- По скачку определить объем титранта в точке эквивалентности.
- Рассчитать концентрацию определяемого иона по закону эквивалентов.

# Установка потенциометрического титрования



Установка для потенциометрического титрования.  
1 — магнитная мешалка; 2 — насыщенный каломельный электрод; 3 — pH-метр с милливольтной шкалой; 4 — индикаторный электрод; 5 — бюретка.



## **Ручной способ титрования**

**Сначала проводится ориентировочное титрование для нахождения объема титранта, приблизительно отвечающего КТТ. Для этой цели из бюретки прибавляют по 1 мл титранта, после каждой порции измеряя  $\Delta E$ . Отсчет проводится только после достижения постоянного значения  $\Delta E$ . Изменения  $E$  должны быть  $\leq 2-3$  мВ в течение 1 мин. Титрование продолжают до тех пор, пока изменение  $E$  не достигнет своего максимального значения, а при дальнейшем прибавлении новых порций раствора титранта постепенно не уменьшится до малой величины. Затем приступают к точному титрованию в области скачка  $\Delta E$ .**

# Способы определения КТТ

---

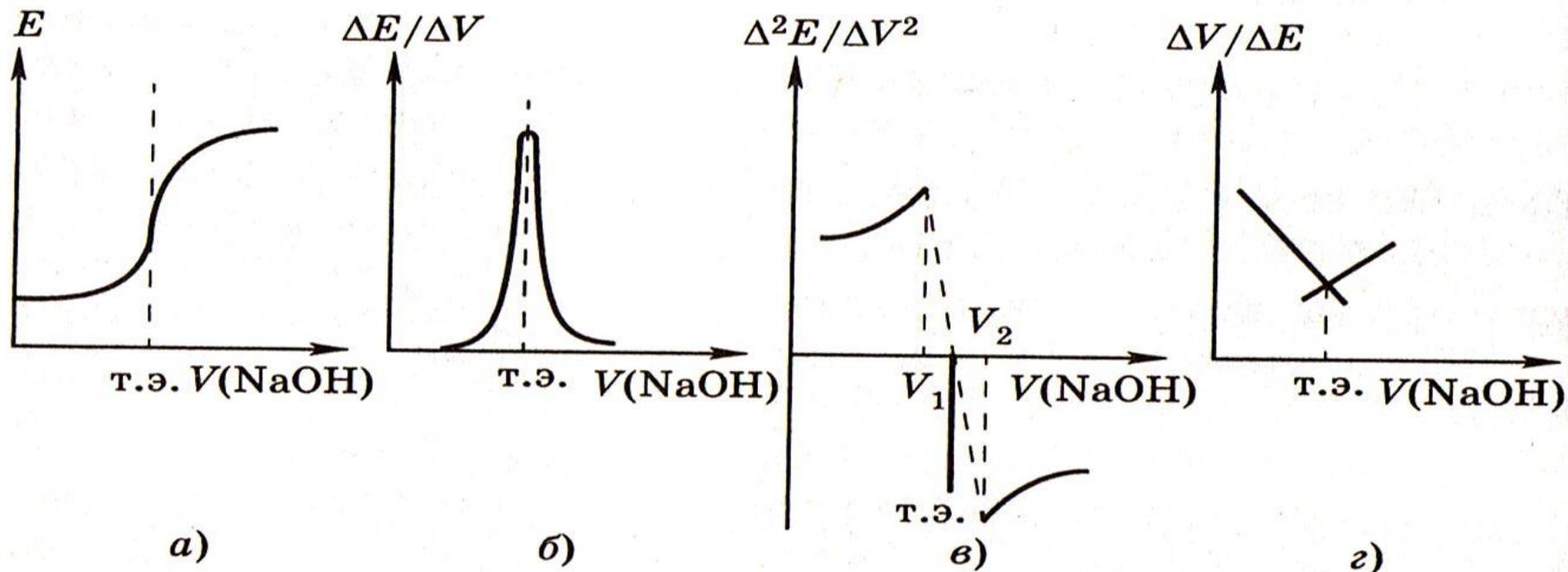
## Расчетный способ

$$V_{КТТ} = V_1 + \left[ \left( m + \frac{n}{2} \right) \cdot V_k \right]$$

$$V_k = \frac{V_2 - V_1}{N}$$

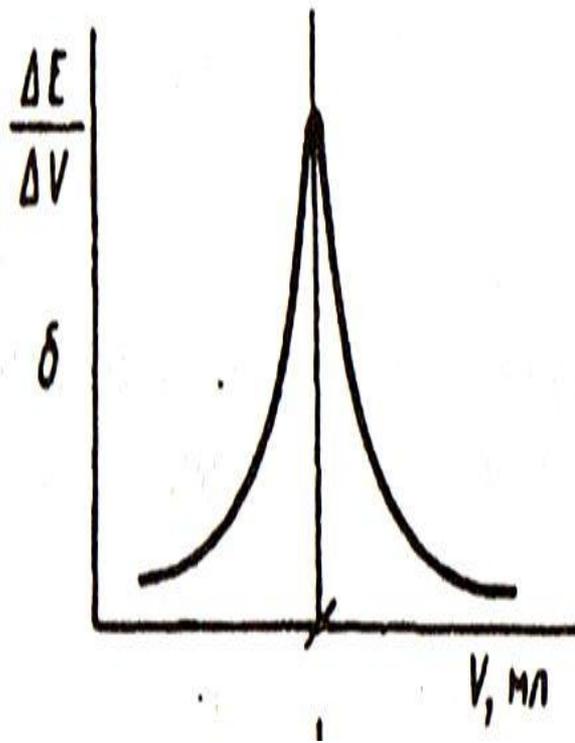
**$N$**  – число капель;  **$V_k$**  – объем капли;  **$m$**  – число капель, прибавленных до скачка потенциала;  **$n$**  – число капель, составляющее порцию раствора титранта, вызвавшую скачок  $\Delta E$ ;  
 **$V_1 = V_{КТТ} - 1$** ;  **$V_2$**  – общий объем затраченного титранта

# Графический способ



- а** – интегральная кривая;  
**б** – дифференциальная кривая;  
**в** – кривая титрования по второй производной;  
**г** – кривая Грана

# Расчетно-графический способ



$$V_{KTT} = V_1 + \left[ (V_2 - V_1) \cdot \frac{A_1}{A_1 - A_2} \right]$$

$$A_1 = \Delta \frac{\Delta E}{\Delta V_1};$$

$$A_2 = \Delta \frac{\Delta E}{\Delta V_2}$$

# Виды потенциометрического титрования

---

## ***Кислотно-основное***

**(рН-селективный электрод).**

- ***Комплексонометрическое***

**(Me-селективные электроды ).**

- ***Окислительно-восстановительное***

**(Pt-электрод).**

- ***Осадительное*** (Ag-электрод; другие ионоселективные электроды).

# Кондуктометрия

---

Основана на измерении **удельной электропроводности** анализируемого раствора. Используется **электролитическая ячейка с переменным током**.

## Классификация методов:

- **Контактные.**
- **Неконтактные.**
- **Аналитическая кондуктометрия:**
- **Прямая** (определение общей минерализации =  $\Sigma$  всех ионов в растворе).
- **Косвенная** (дополнительно измеряют физико-химические параметры: плотность, вязкость и др.).
- **Кондуктометрическое титрование** (КОТ, ОВТ, КМТ, ОТ).

# Аппаратура для кондуктометрических измерений

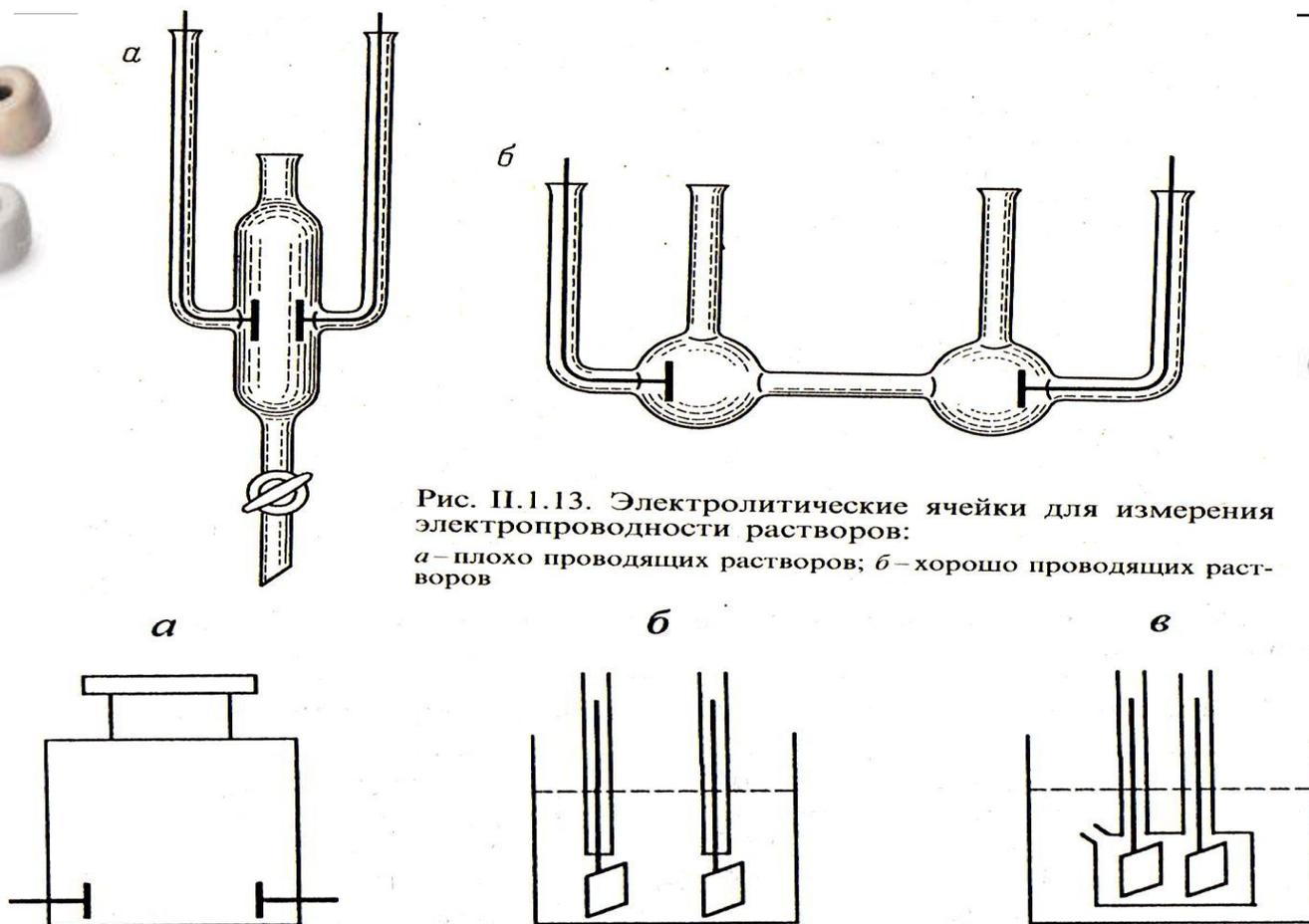


Рис. П.1.13. Электролитические ячейки для измерения электропроводности растворов:  
*a* – плохо проводящих растворов; *б* – хорошо проводящих растворов

Рис. 5.3. Ячейки для измерения электропроводности растворов  
*a* – с жестко закрепленными электродами; *б* – для кондуктометрического титрования; *в* – погружного типа

# Аналитическая кондуктометрия

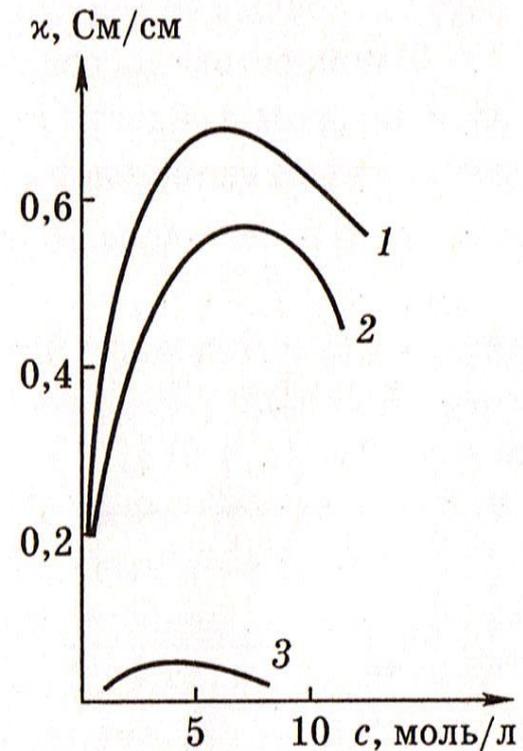
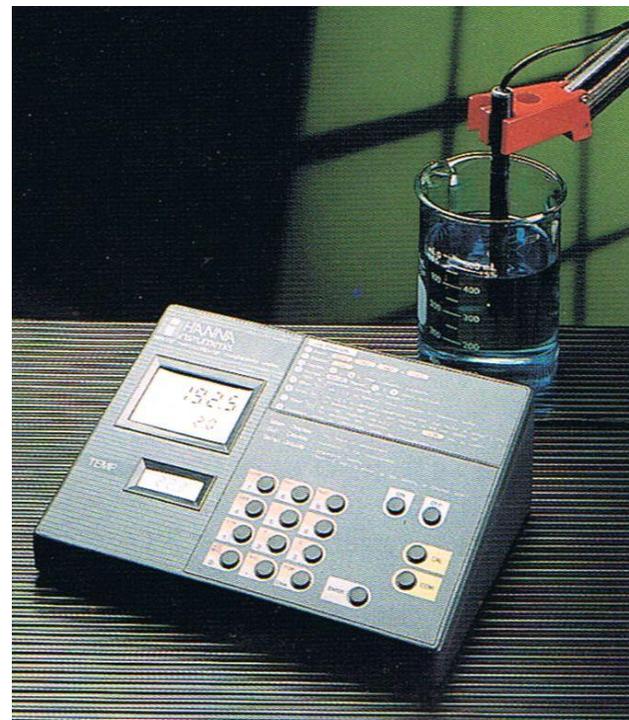
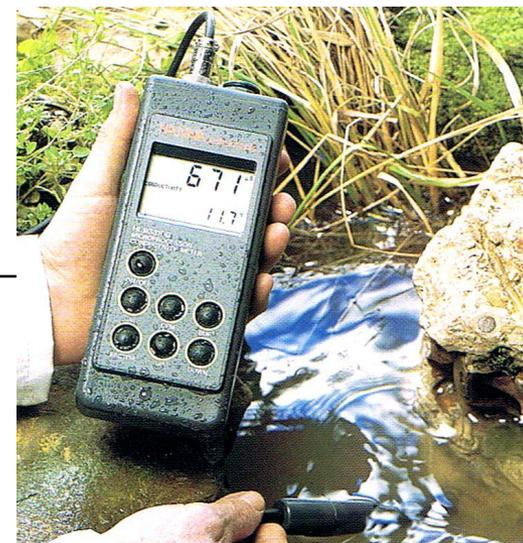
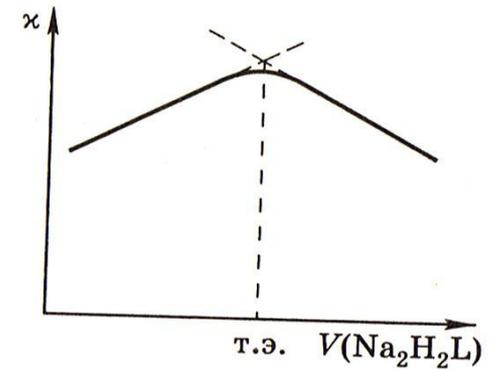
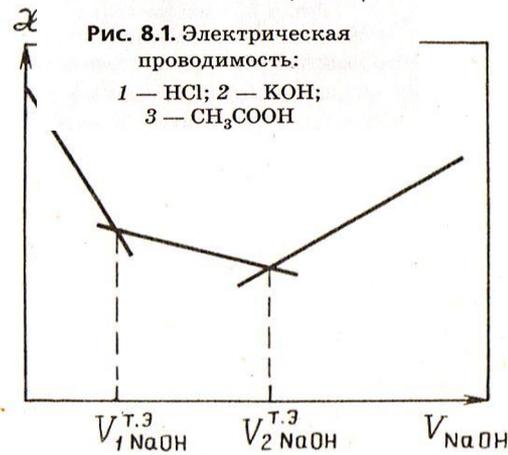
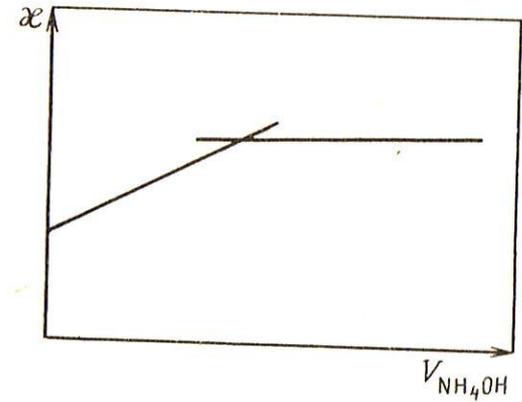
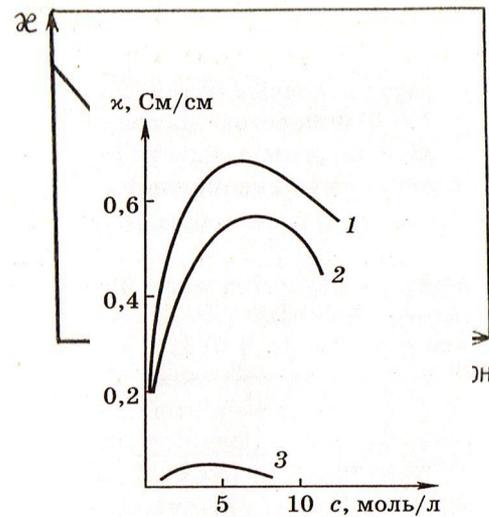


Рис. 8.1. Электрическая  
проводимость:

1 —  $\text{HCl}$ ; 2 —  $\text{KOH}$ ;  
3 —  $\text{CH}_3\text{COOH}$



# Кондуктометрическое титрование



# Кулонометрия

---

Основана на **измерении количества электричества**, израсходованного на окисление или восстановление определяемого вещества.

Используется **электролитическая ячейка** с постоянным током.

В основе кулонометрических методов лежит **объединенный закон Фарадея**:

$$m = \frac{I \cdot t \cdot M}{n \cdot F}$$

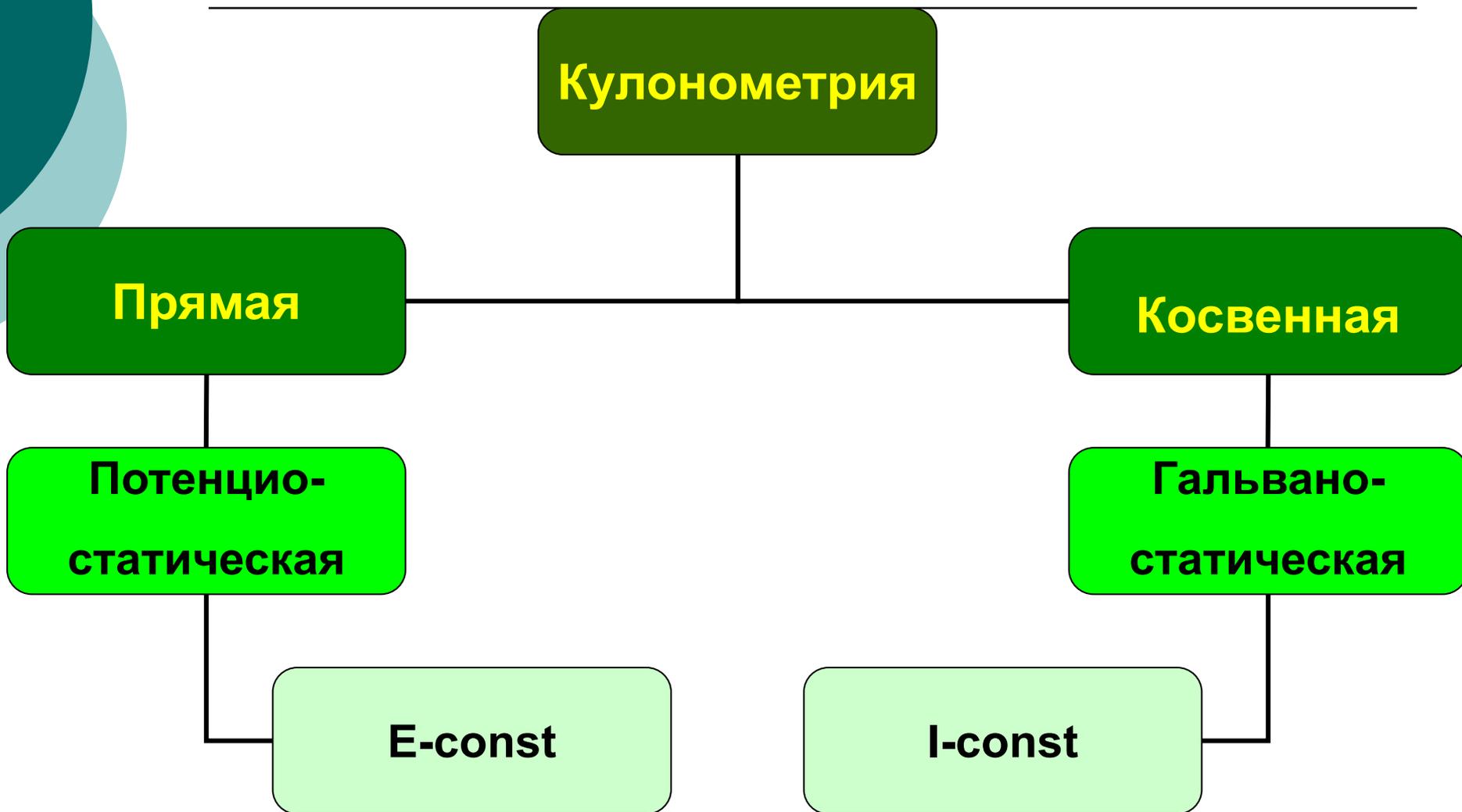
**M** – молярная масса определяемого вещества;

**m** – масса анализируемого вещества;

**I** – сила тока; **F** – число Фарадея; **t** – время электролиза;

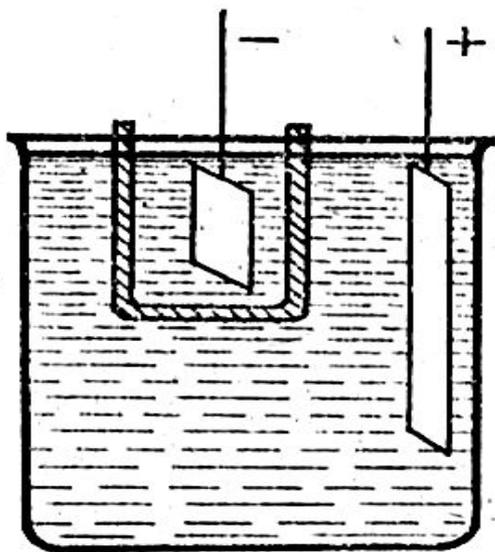
**n** – число электронов, участвующих в ОВР

**Кулонометрия.** Используется *электролитическая ячейка* с постоянным током.

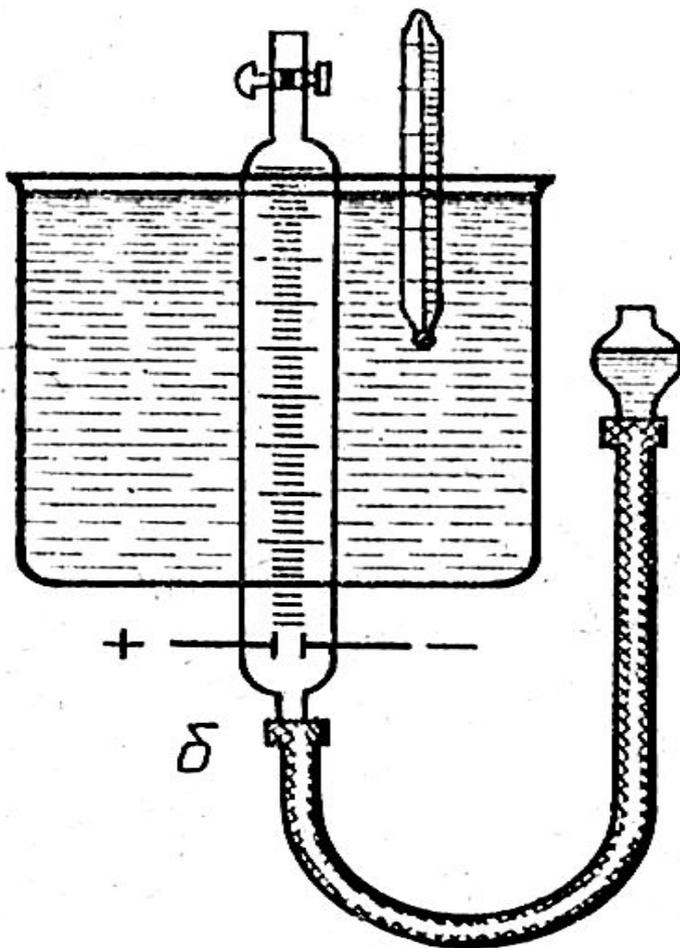


# Кулонометры

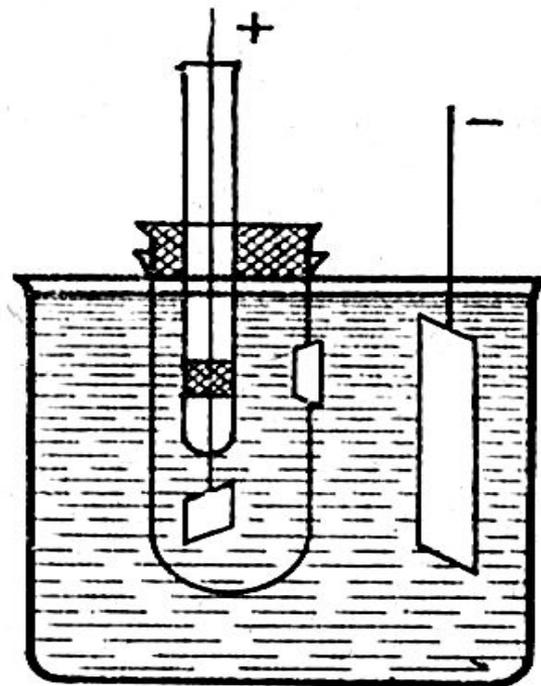
- а – гравиметрический;
- б – газовый;
- в – титрационный



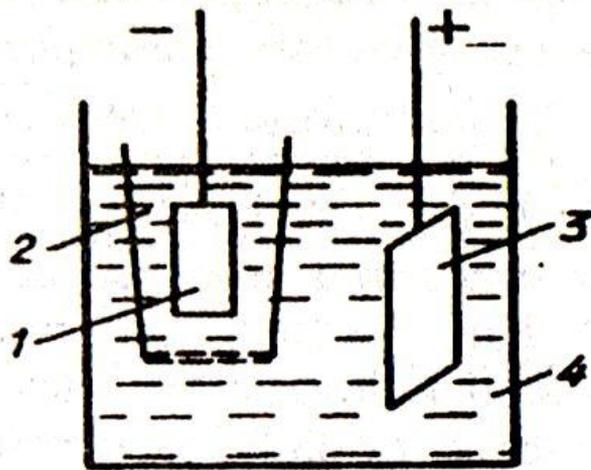
а



б



в



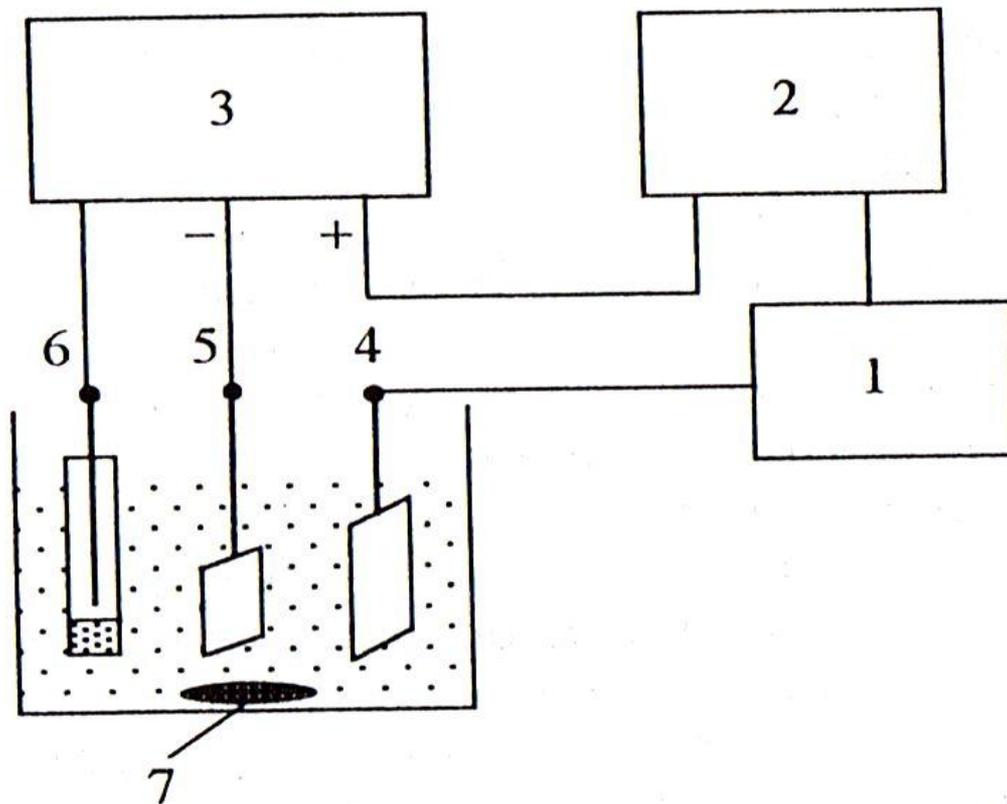
## Гравиметрические кулонометры:

- серебряный;
- медный.

**Рис. 10.25. Серебряный кулонометр:**  
1 — платиновый катод; 2 — стеклянный тигель с пористым дном; 3 — серебряный анод; 4 — раствор  $\text{AgNO}_3$

Работа таких кулонометров основана на осаждении металла на катоде при прохождении тока через электролизер. Один кулон электричества осаждает 1,118 мг серебра в серебряном кулонометре или 0,329 мг меди в медном кулонометре. По окончании электролиза электрод промывают, сушат и взвешивают. Серебряный кулонометр имеет ряд преимуществ перед медным, так как электрохимический эквивалент серебра в три раза больше и оно не окисляется на воздухе. Недостаток серебряного кулонометра — образование на катоде рыхлого осадка серебра.

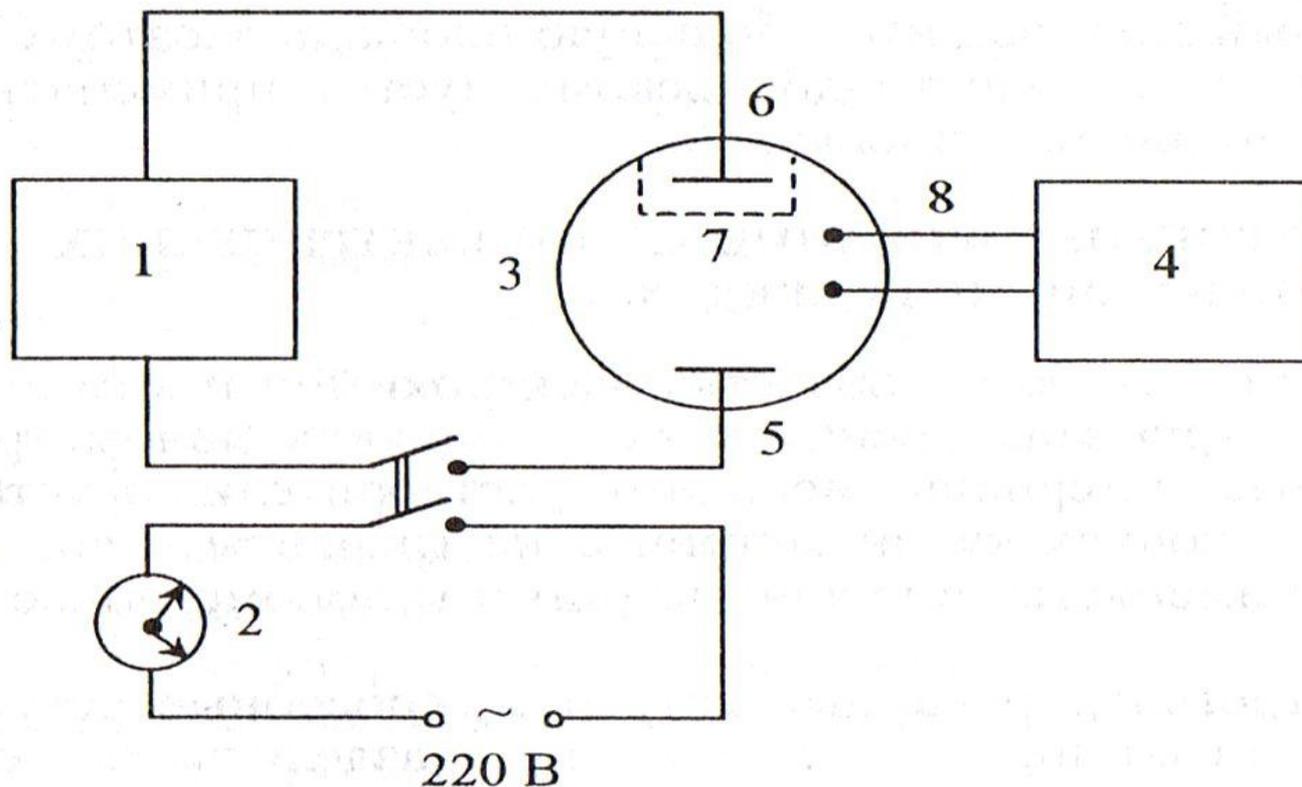
# Блок-схема кулонометрической установки (прямая кулонометрия)



**Рис. 15.8.** Блок-схема установки для кулонометрических измерений при контролируемом потенциале

1 – кулонометр; 2 – регистратор; 3 – потенциостат; 4 – вспомогательный электрод; 5 – рабочий электрод; 6 – электрод сравнения; 7 – магнитная мешалка

# Блок-схема кулонометрической установки (косвенная кулонометрия)



**Рис. 15.9.** Блок-схема установки для кулонометрического титрования

1 – источник постоянного тока (гальваностат); 2 – электронные часы; 3 – кулонометрическая ячейка; 4 – устройство для определения конечной точки титрования; 5 – генераторный электрод; 6 – вспомогательный электрод; 7 – пористая перегородка; 8 – электроды для установления конечной точки титрования

# Применение кулонометрии



TOC-Vws, TOC-Vcsh  
TOC-Vcsh with  
Autosampler ASI-V

TOC-Vwp, TOC-VcpH  
TOC-VcpH with  
Autosampler ASI-V and PC



TOC-Ve

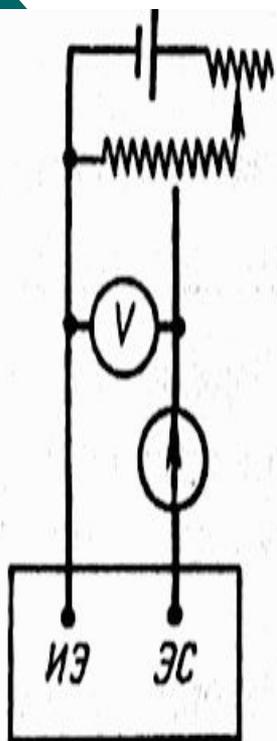


1. Экспресс-анализаторы углерода и серы.
2. Газоанализаторы на  $\text{CO}$ ;  $\text{SO}_2$ ;  $\text{H}_2\text{S}$ ;  $\text{CO}_2$ ;  $\text{Cl}_2$  и др.

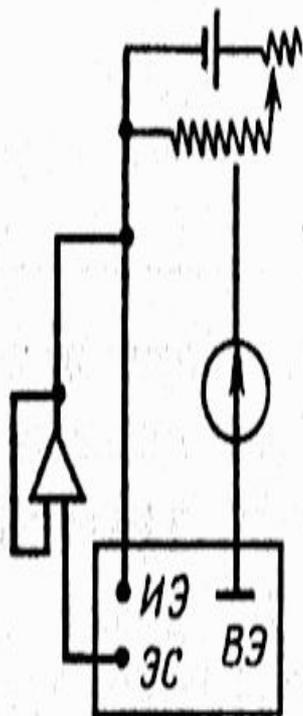
# Вольтамперометрические методы

Основаны на **расшифровке поляризационных кривых (вольтамперограмм)**, полученных в электролитической ячейке с поляризующимся индикаторным электродом и неполяризующимся электродом сравнения.

- **Вольтамперограмма** дает качественную и количественную информацию о веществах, восстанавливающихся или окисляющихся на индикаторном микроэлектроде (деполяризаторах), а также о характере электродного процесса.



а



б

Для регистрации вольтамперограмм применяют двух- и трехэлектродные ячейки.

**Особенность ячейки – большое различие площадей поверхности электродов. Индикаторный микроэлектрод имеет площадь поверхности значительно меньше, чем электрод сравнения, поэтому плотность тока на нем во много раз больше. Из-за этого налагаемое извне напряжение заметно влияет на микроэлектрод и он поляризуется. Третий электрод – вспомогательный, он служит токоотводом от индикаторного электрода, обеспечивая постоянство потенциала электрода сравнения.**

Двухэлектродная (а) и трехэлектродная (б) ячейки для вольтамперометрических измерений:

ИЭ — индикаторный электрод; ЭС — электрод сравнения; ВЭ — вспомогательный электрод



**Поляризационные  
методы**

**Вольтамперо-  
метрические методы**

**Полярография**

**Инверсионная  
вольтамперометрия**

**Собственно  
вольтамперометрия**

*ИЭ ртутные*

*ИЭ твердые  
с ртутной пленкой*

*ИЭ твердые  
(стационарные и  
Вращающиеся)*

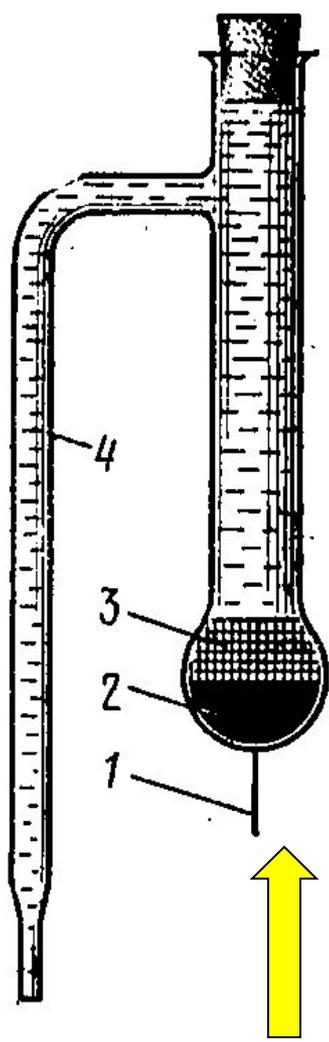
**Классическая**

**Прямая**

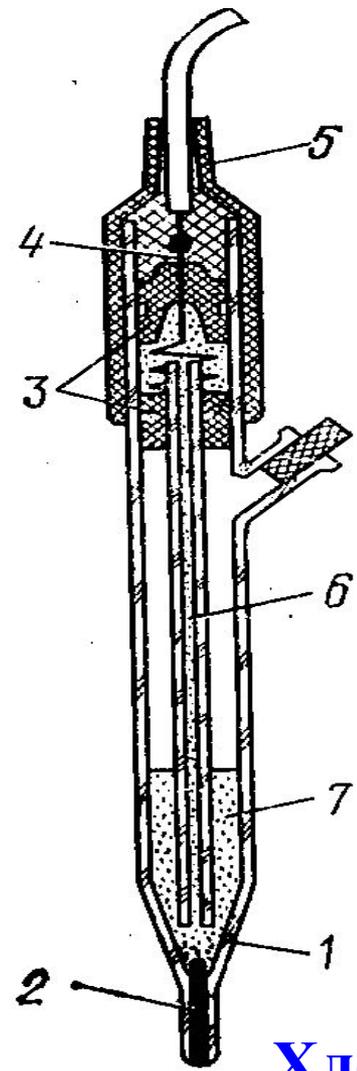
**Современная**

**Косвенная**

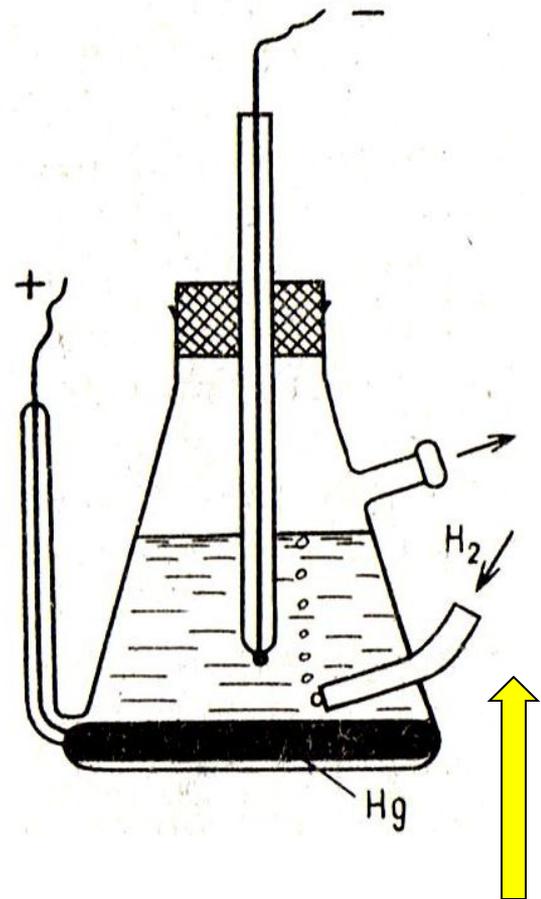
# Электроды сравнения



Каломельный электрод

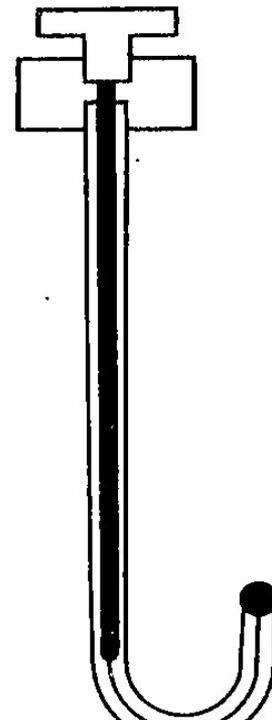
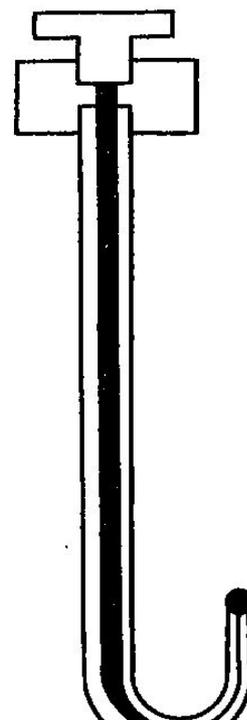
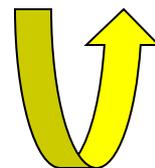
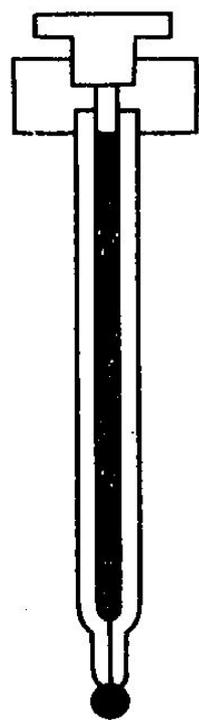
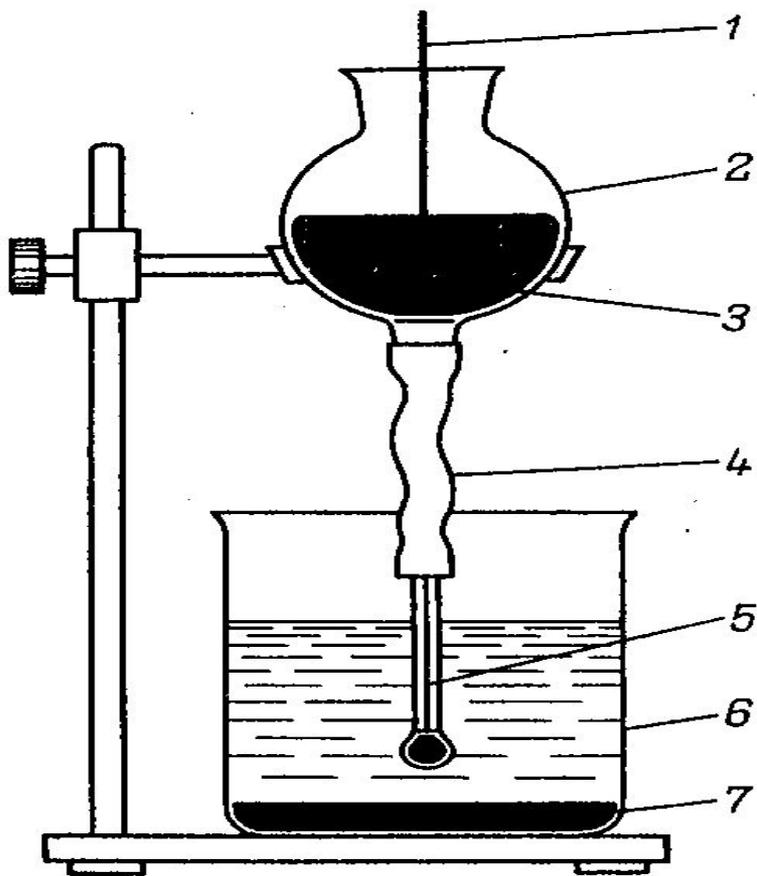


Хлоридсеребряный электрод



Донная ртуть

# Индикаторные ртутные электроды



Ртутные электроды с выдавливаемой каплей:

*a* -- с висящей каплей; *б* -- с малой каплей; *в* -- с большой каплей

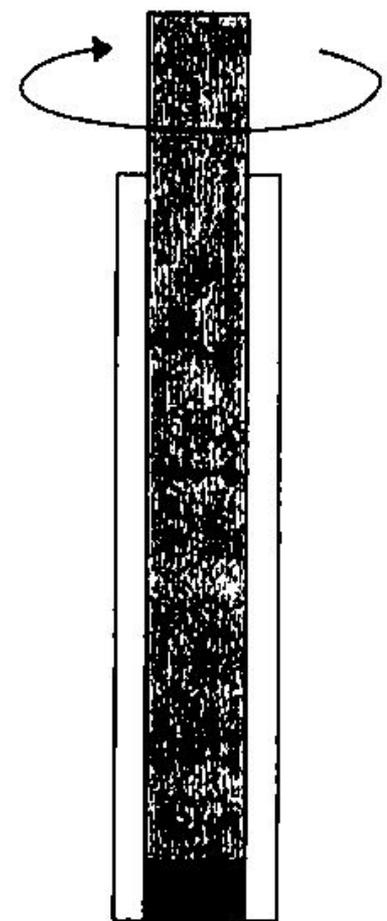
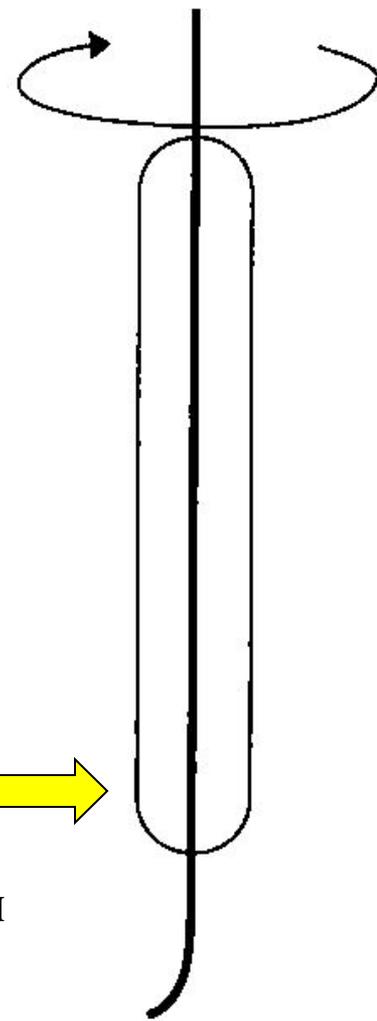
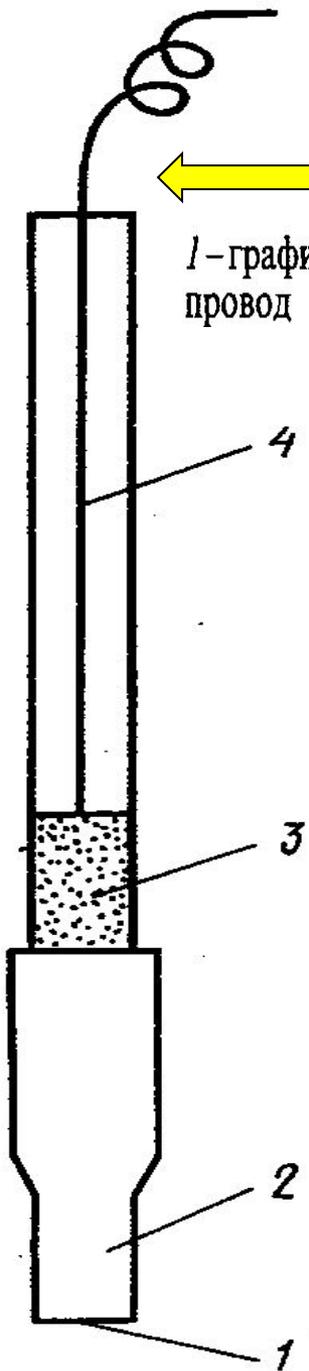
Ртутный капельный электрод:

1 -- контактный провод; 2 -- сосуд; 3 -- ртуть; 4 -- резиновый или полиэтиленовый шланг; 5 -- капилляр; 6 -- электролитическая ячейка; 7 -- донная ртуть

# Твердые индикаторные электроды

← Графитовый электрод:

1-графитовый торец; 2-трубка из изоляционного материала; 3-угольный порошок; 4-контактный провод



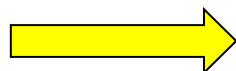
**Вращающиеся**

**электроды:**

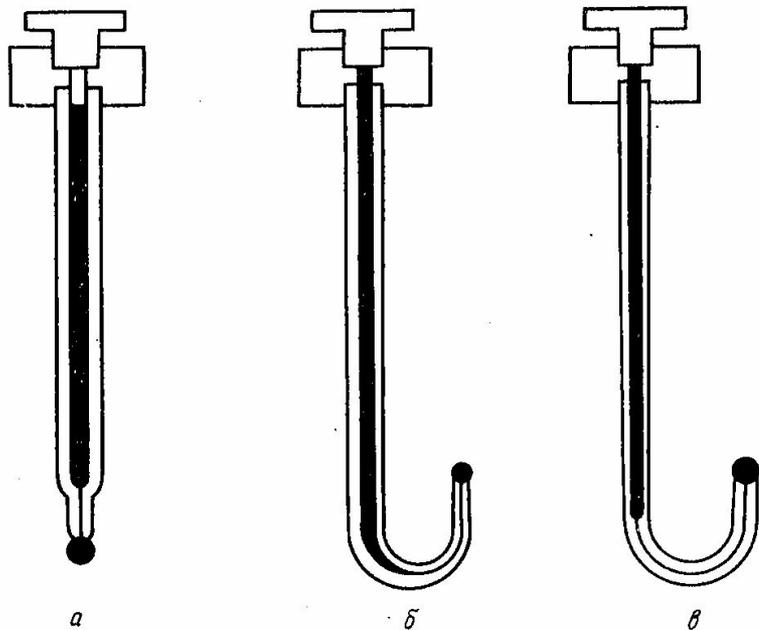
**Платиновый.**

**Стеклоуглеродный**

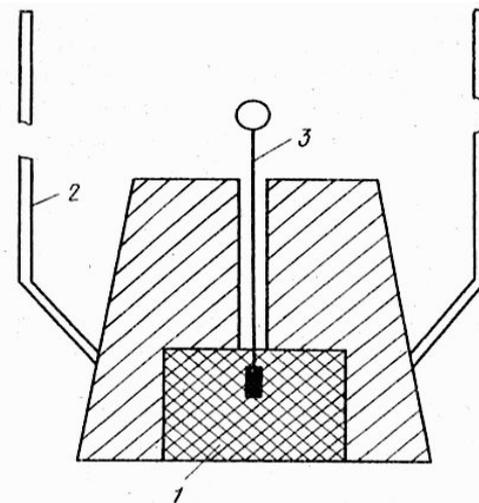
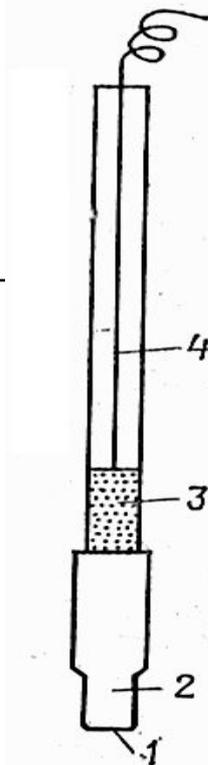
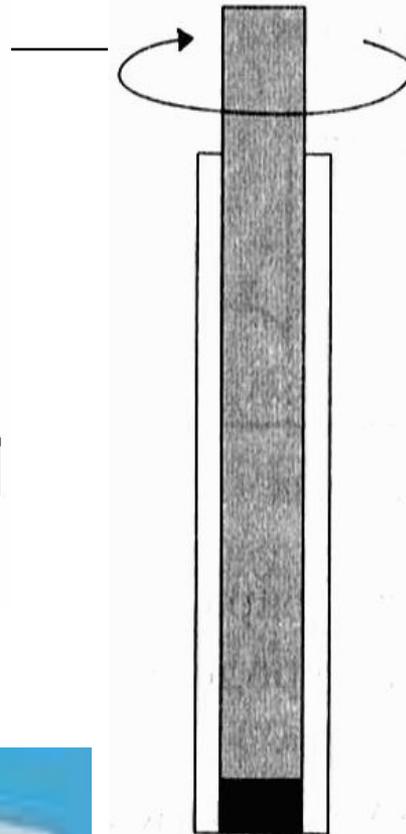
**дисковый.**

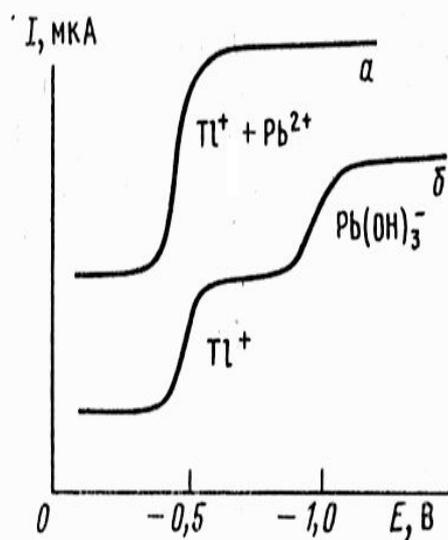
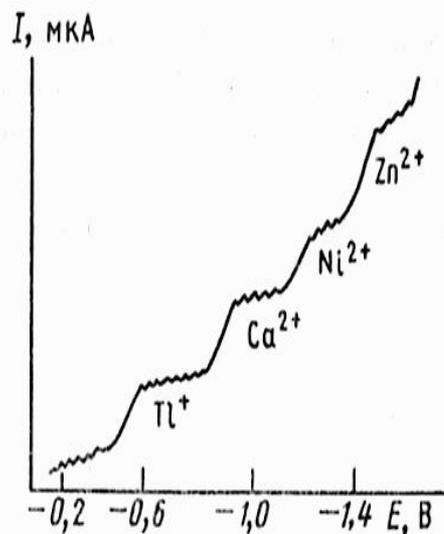


# Индикаторные электроды в ИВА



с висящей каплей





## ПРИМЕНЕНИЕ

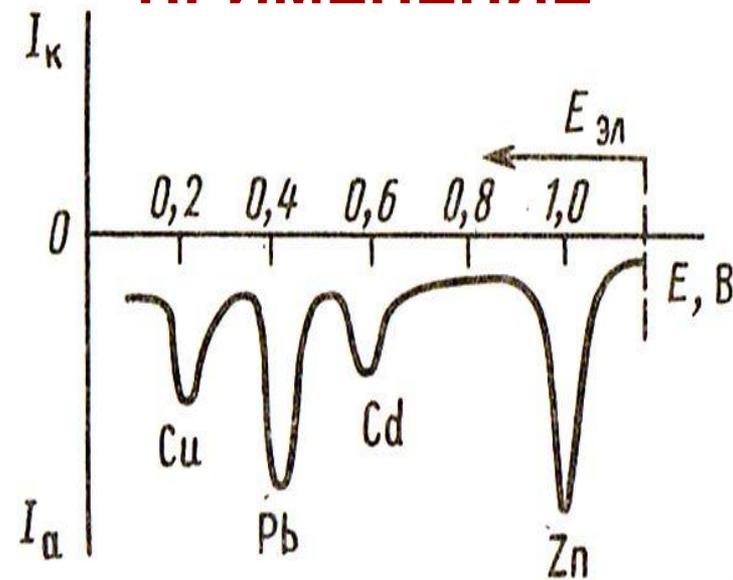


Рис. 10.6. Полярограмма смеси, содержащей по  $1 \cdot 10^{-3}$  М Tl (I), Cd (II), Ni (II) и Zn (II) на фоне 1 М  $\text{NH}_3 + 1$  М  $\text{NH}_4\text{Cl}$

Рис. 10.7. Полярограммы смеси галлия (I) и свинца (II) на фоне 0,1 М  $\text{HNO}_3$  (a) и 1 М  $\text{KOH}$  (б)