

**20.03.01 - Техносферная**

**безопасность**

**Профиль: Охрана природной среды  
и ресурсосбережение**

Предмет: Аналитические методы контроля в  
техносферной безопасности

Кафедра: Обогащение полезных ископаемых и  
охрана окружающей среды – И-122.

Преподаватель: д.т.н., проф. Богданов Андрей  
Викторович

# Электрохимические методы анализа



**Электрохимические** методы анализа занимают достойное место среди методов **контроля** состояния **окружающей среды**, так как способны обеспечить определение **огромного** числа как **неорганических**, так и **органических** загрязняющих веществ. Для них характерны **высокая чувствительность** и **селективность** и, наконец, они **не требуют** дорогостоящего аналитического оборудования и могут применяться в **лабораторных, производственных и полевых** условиях.

В **электрохимических методах** анализа (**ЭМА**) в качестве аналитического сигнала используют **электрический параметр** (**разность потенциалов, силу тока, количество электричества** и др.), величина которого зависит от **количества (концентрации)** и природы определяемого компонента.

Для любого рода электрохимических измерений необходима **электрохимическая цепь**, важным элементом которой является **электрохимическая ячейка**, включающая **электроды** и **анализируемый раствор**. Процессы, используемые в электрохимических методах, протекают **на поверхности электрода** или в **приэлектродном пространстве**.

Электрохимические методы **классифицируют** следующим образом:

1. Методы **без наложения внешнего потенциала (равновесные методы)**, основанные на измерении **разности потенциалов**, — потенциометрические методы. В них используют **зависимость равновесного потенциала** электрода от **активности** (концентрации) **ионов**, участвующих в окислительно-восстановительных реакциях (ОВР).

2. Методы **с наложением внешнего потенциала (неравновесные методы)**, основанные на измерении **количества электричества**, прошедшего **через раствор**, — **кулонометрия**; зависимости величины тока от наложенного потенциала — **вольтамперометрия** и др.

В потенциометрических методах **электрохимическая ячейка** представляет собой **гальванический элемент**, в котором вследствие протекания ОВР возникает **электрический ток**. В методах с наложением потенциала электрохимическая ячейка работает в режиме **электролизера**, в котором на электродах происходит **электролиз** — окисление или восстановление вещества под действием электрического тока

# Классификация электрохимических методов анализа

- В зависимости от измеряемого электрического параметра различают:

Измеряемый параметр	Обозначение	Название метода	Варианты
Потенциал	$E, В$ ( $I(\text{внешней цепи}) = 0$ )	Потенциометрия	Прямая потенциометрия (рН-метрия, ион-селективные электроды), потенциометрическое титрование
Сила тока	$I, А (мкА)$ $I=f(E)$	Вольтамперометрия	Вольтамперометрия (полярография), инверсионная вольтамперометрия
Электропроводность	$\chi, См \cdot см^{-1}$	Кондуктометрия	Прямая кондуктометрия, кондуктометрическое титрование
Количество электричества	$Q, Кл$ ( $I=const,$ $E=const$ )	Кулонометрия	Прямая кулонометрия, кулонометрическое титрование, электрогравиметрия (масса)

# Потенциометрические методы анализа

Потенциометрия относится к **равновесным** методам электрохимического анализа. В основе потенциометрических измерений лежит **зависимость равновесного потенциала электрода от активности определяемого иона**, описываемая **уравнением Нернста**.

Для полуреакции:



$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Oк}}}{a_{\text{Вос}}},$$

где  $E$  — измеряемый в условиях эксперимента (реальный) электродный потенциал, В;  $E^0$  — стандартный окислительно-восстановительный (О-В) электродный потенциал, В;  $R$  — универсальная газовая постоянная, равная  $8,3143 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ ;  $T$  — абсолютная температура, К;  $n$  — число электронов, участвующих в реакции;  $F$  — постоянная Фарадея, равная  $96485 \text{ Кл/моль}$ ;  $a_{\text{Oк}}$  и  $a_{\text{Вос}}$  — активности окисленной и восстановленной форм вещества соответственно. Активности ионов связаны с их концентрациями.

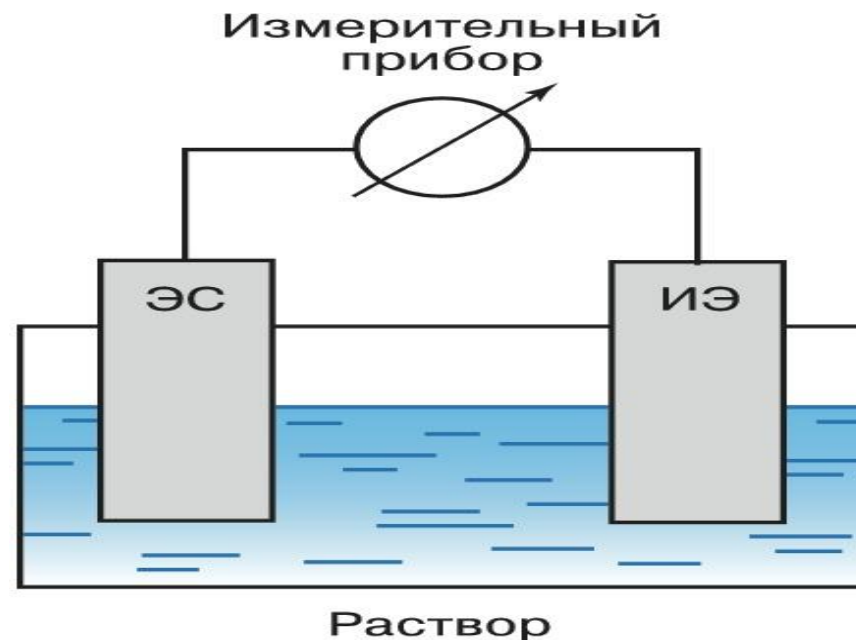
В потенциометрии измеряют **электродвижущие силы (ЭДС)**. При потенциометрических измерениях в электрохимической ячейке используют два электрода: **рабочий (индикаторный) электрод (ИЭ)**, реагирующий на изменение концентрации определяемого (потенциалоопределяющего) вещества, и **электрод сравнения (ЭС)**, потенциал которого в условиях проведения анализа остается **постоянным**.

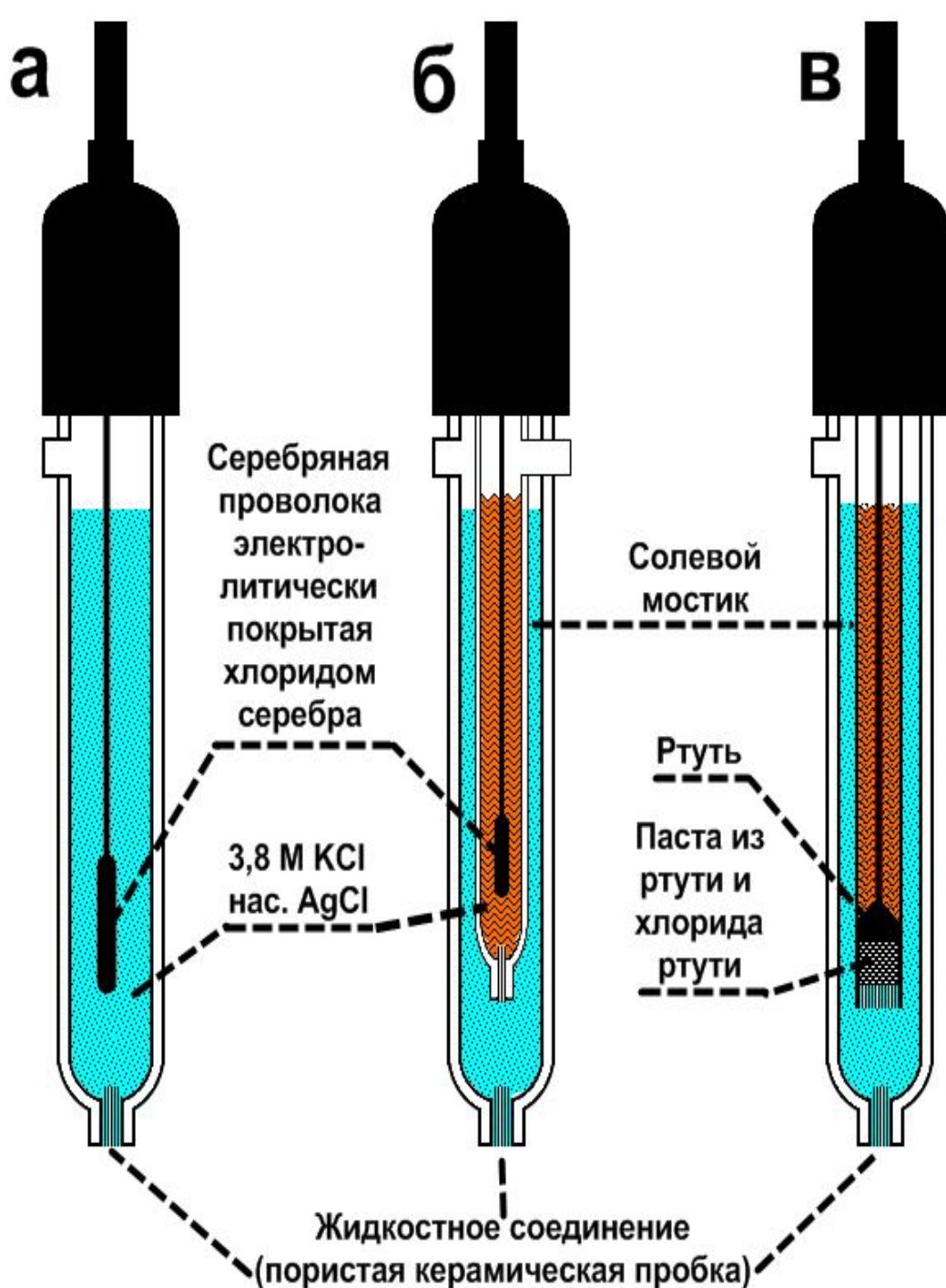
В качестве **ЭС** используют **электроды 2-го рода**, например хлоридсеребряный (ХСЭ) и насыщенный каломельный (НКЭ) электроды, обратимые по отношению к аниону.

**ЭДС (В)** электрохимической цепи вычисляется как **разность потенциалов катода и анода**:

$$ЭДС = E_{кат} - E_{ан}.$$

ЭДС не может иметь отрицательное значение, поэтому катодом является тот электрод, потенциал которого более положительный.





**Хлоридсеребряный электрод** (рис. а) состоит из **серебряной проволоки**, покрытой **слоем хлорида серебра** электролитическим способом и погруженной в раствор **хлорида калия** известной концентрации. Его потенциал при 25°C равен +0,222 В ( $\pm 0,2$  мВ) .

Промышленно изготовленные **хлоридсеребряные** и **каломельные** электроды выпускаются в виде **компактных датчиков**, непосредственно пригодных для погружения в анализируемый раствор, т.к. они уже содержат **солевой мостик**, а иногда и двойной солевой мостик (один из которых предотвращает загрязнение внутреннего раствора анализируемым веществом) (рис. б).

**Каломельный электрод** (также электрод второго рода) представляет собой **ртутный электрод**, помещенный в насыщенный раствор  **$Hg_2Cl_2$  - каломель** и раствор **KCl** определенной концентрации (рис. в).



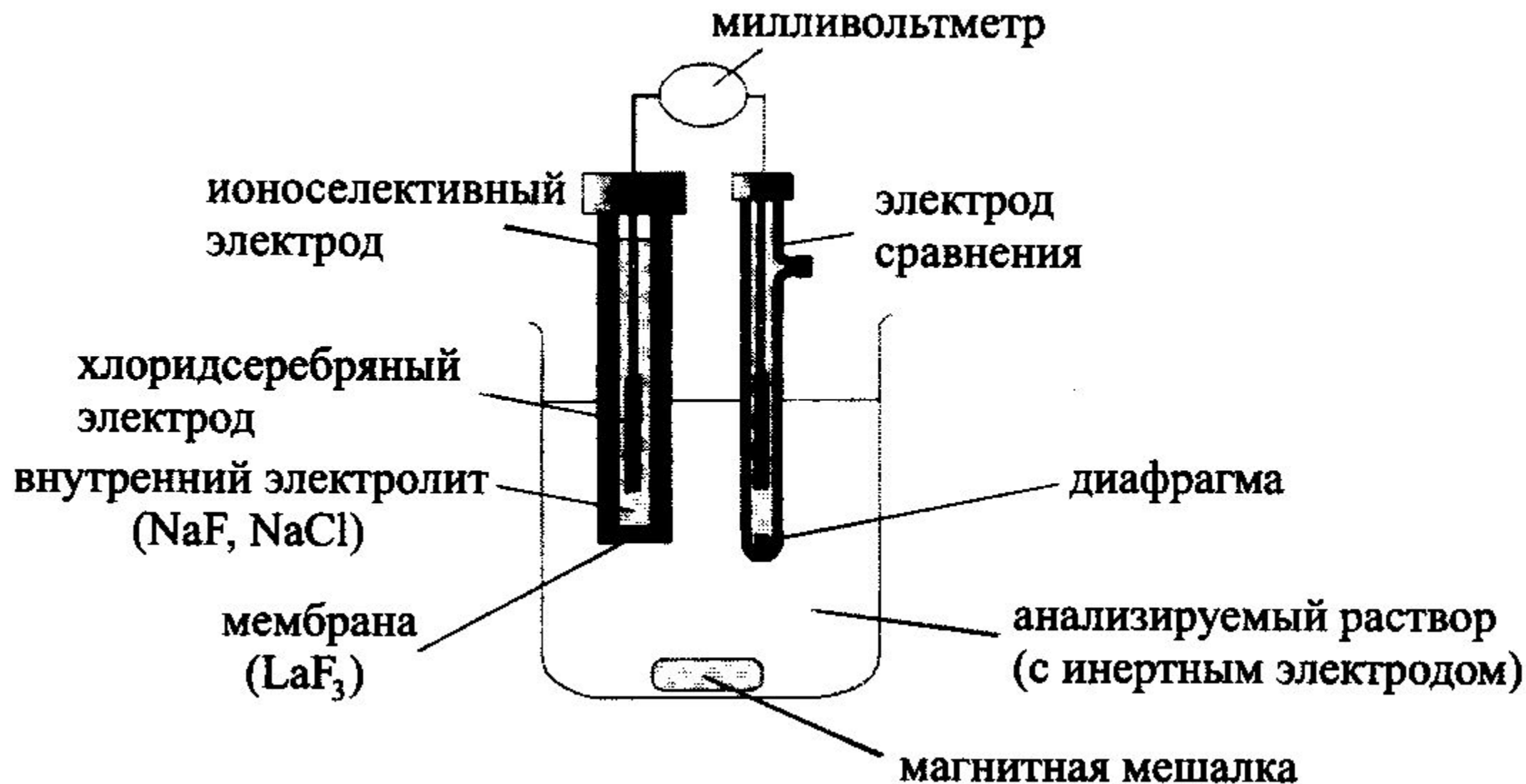


Схема потенциометрической ячейки с ионселективным электродом для определения фторидов

Различают **прямую потенциометрию** (ионометрию, рН-метрию, редоксметрию) и **потенциометрическое титрование**. В прямой потенциометрии непосредственно проводят измерения потенциала **РЭ (рабочий электрод)** в растворе относительно ЭС.

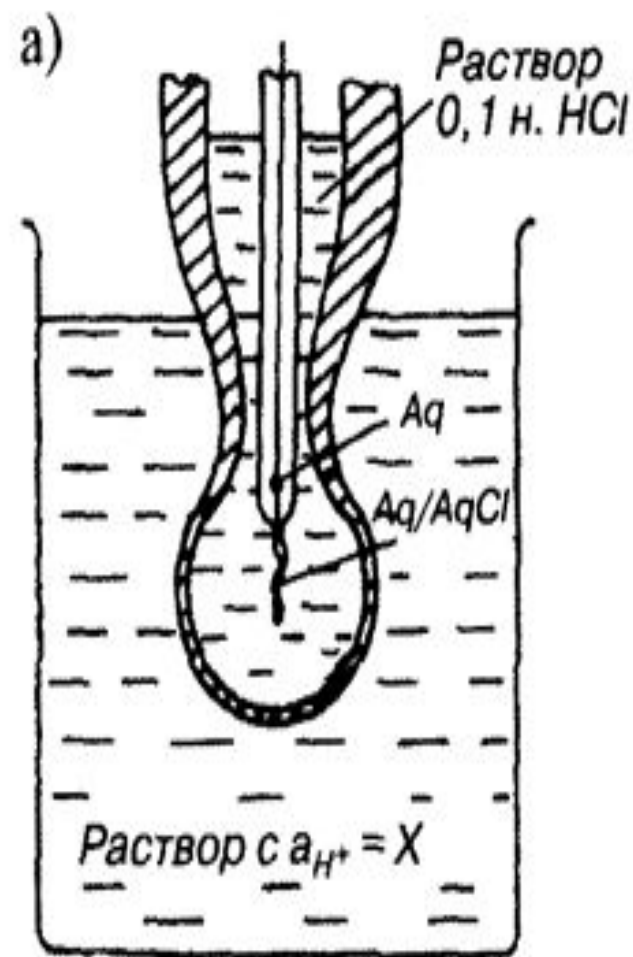
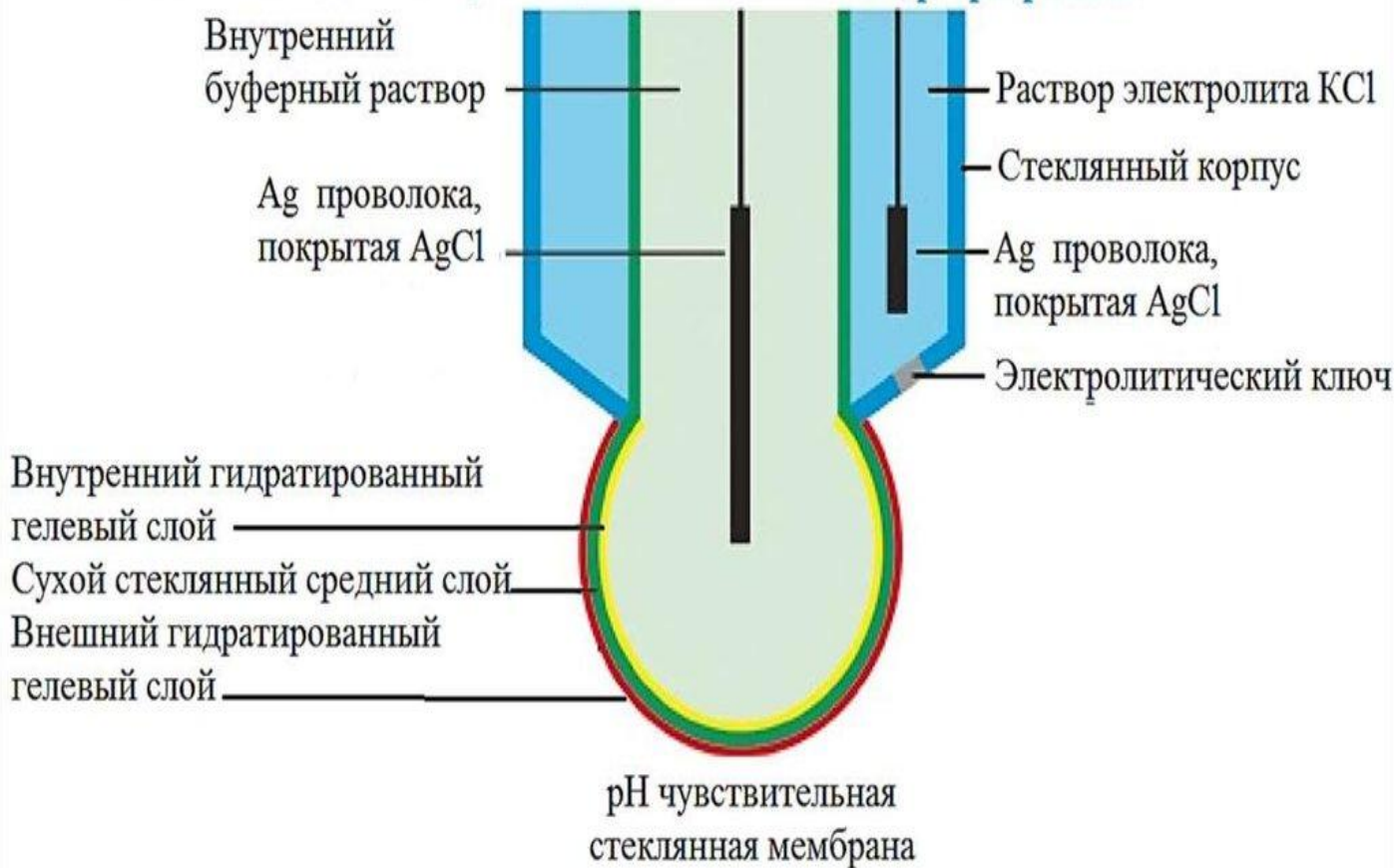
В качестве **индикаторных** используют **электроды**, которые **стабильно** и предсказуемо определяют **активность** (концентрацию) **анализируемых ионов** по величине своего электродного потенциала.

В **ионометрии** в основном применяют **электроды 1-го рода** и **ионоселективные** (мембранные) электроды (ИСЭ). Электроды 1-го рода обратимы по отношению к катиону и представляют собой металл, погруженный в раствор соли этого металла. Главным **элементом ИСЭ** является **мембрана, селективная к ионам определенного вида** (катионам или анионам). Различают **ИСЭ с твердыми, жидкими и газовыми мембранами**. Широко применяется **стеклянный мембранный электрод**, обратимый по отношению к ионам водорода (для измерения рН растворов в интервале рН = 2–10). **рН-метрия — частный случай ионометрии**. Кроме стеклянного электрода (СтЭ) для определения концентрации ионов водорода применяют водородный (ВЭ) и

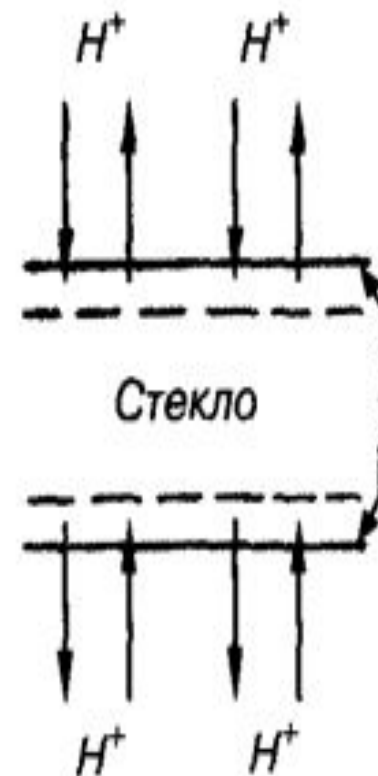
# Комбинированный стеклянный электрод

Измерительный электрод  
Стекланный (для измерения pH)

Электрод сравнения  
Хлорсеребряный



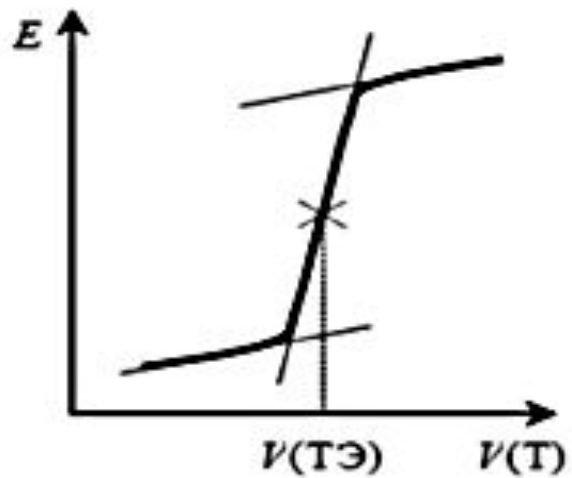
б)



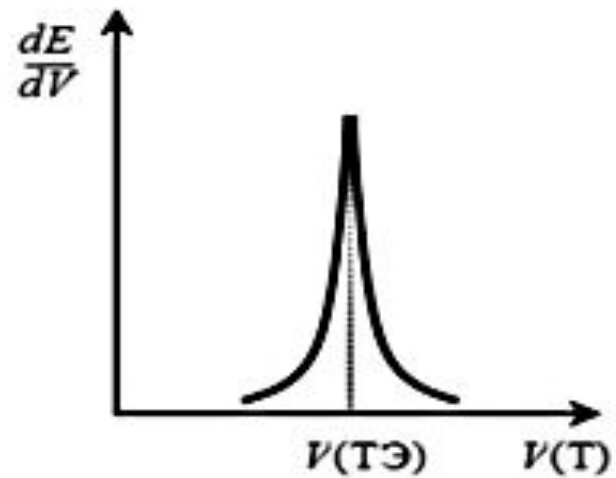
**Стекланный электрод в растворе с  
неизвестной концентрацией ионов H**

В **редоксметрии** применяют **окислительно-восстановительные** электроды из благородных металлов (Pt, Au, Pd и др.). Данные электроды являются **инертными**, т. е. работают как **переносчики электронов от восстановленной формы к окисленной форме** вещества. Когда и окисленная, и восстановленная формы вещества (сопряженная О-В-пара) находятся в растворе, **инертный металл принимает потенциал**, который **зависит** только от **отношения активностей** (концентраций) этих форм.

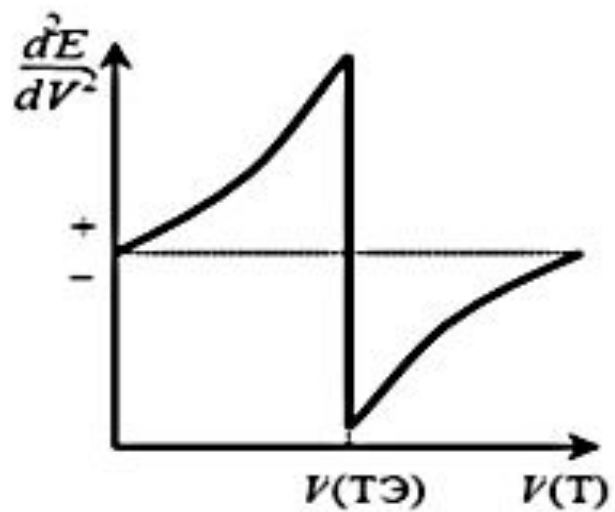
В **потенциометрическом титровании** фиксируют скачкообразное **изменение потенциала РЭ** (или ЭДС), связанное с **протеканием химической реакции** в растворе (ОВР, реакции нейтрализации, осаждения или комплексообразования). По данным изменения потенциала в ходе анализа строят интегральные или дифференциальные **кривые титрования** в координатах  **$E-V_t$**  или  **$\Delta E/\Delta V-V_t$**  соответственно. По графикам определяют **объем израсходованного титранта** до точки эквивалентности ТЭ (в области скачка потенциала), **по объему титранта** в ТЭ рассчитывают **содержание** (концентрацию или массу) компонента, используя формулы титриметрического анализа.



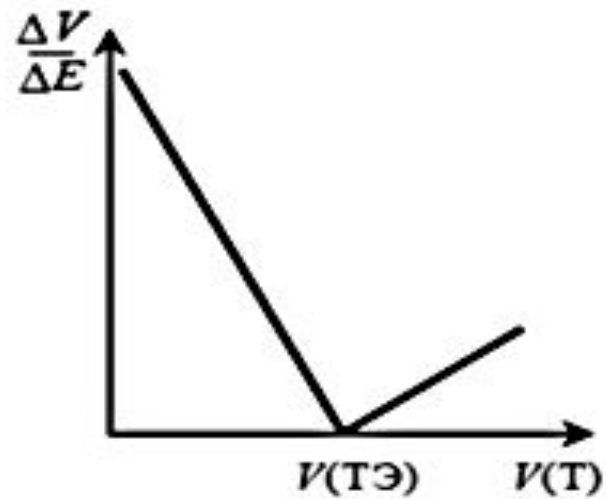
а



б



в



г

Кривые потенциометрического титрования, а) интегральная кривая; б) дифференциальная кривая; в) кривая титрования по второй производной; г) кривая Грана

Наименование	Назначение
Иономер переносной типа И-103	Для определения активности одно- и двухвалентных ионов в водных растворах ( $H^+$ , $K^+$ , $Na^+$ , $Ag^+$ , $Г$ , $Вг^+$ , $СГ$ , $CN^-$ , $S^{2-}$ ), а также для измерения окислительно-восстановительного потенциала
Иономер лабораторный типа И-115	Для определения активности одно- и двухвалентных анионов и катионов: рН, рК, рСа, рВг, рMg, рNO <sub>3</sub> , рNH <sub>4</sub> , и других, а также окислительно-восстановительных потенциалов в водных растворах
Иономер универсальный типа ЭВ-74	Для определения активности одно- и двухвалентных ионов и катионов, для измерения окислительно-восстановительного потенциала в водных растворах
Иономеры лабораторные типов И-130, И-135, И-120.1	Для определения активности ионов водорода, одно- и двухвалентных анионов и катионов и окислительно-восстановительных потенциалов в водных растворах
Иономеры серии «Марк», «Анион», «ИПЛ», «Эксперт», «Микон»	Для измерения активности, молярной и массовой концентрации ионов, окислительно-восстановительного потенциала, температуры, концентрации растворенного кислорода и БПК

**Показатели в объектах окружающей среды, определяемые потенциометрией с применением различных электродов**

# Приборы, основанные на потенциометрических методах анализа

## Ионометрия (рН-метр Эксперт-рН)



## Редоксметрия (Портативный измеритель ОВП (редокс-метр) Starter ST10R)



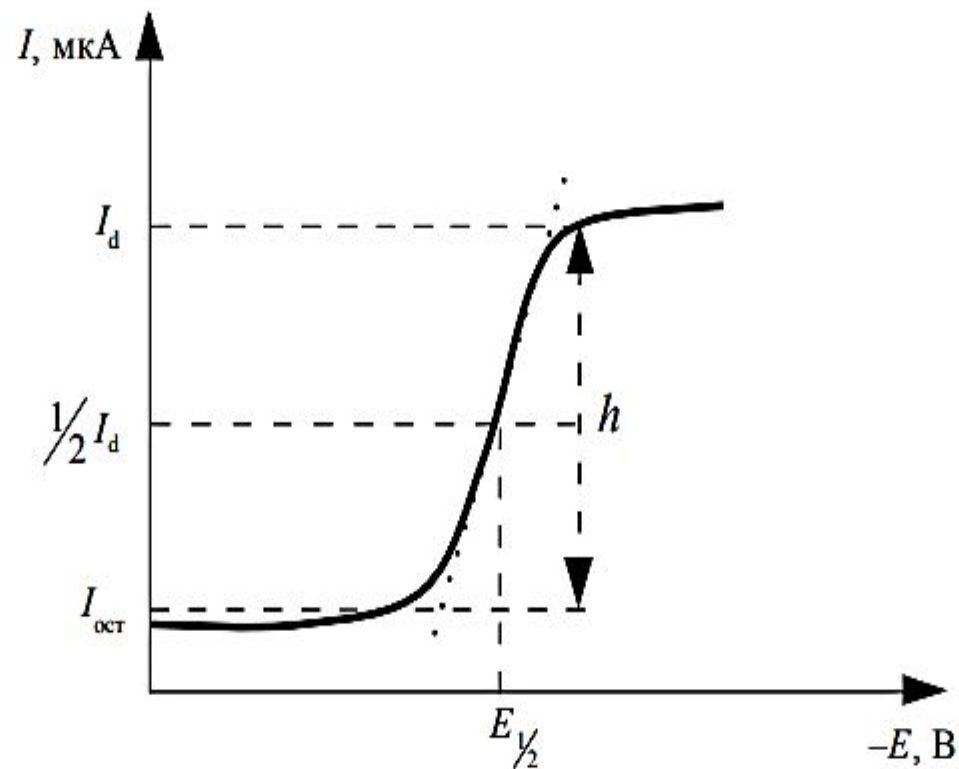
# Вольтамперометрические методы анализа

**Вольтамперометрические** методы относятся к неравновесным электрохимическим методам, в которых **контролируемый параметр** — **потенциал рабочего** (индикаторного) электрода (**ЕРЭ**, В) — меняется **во времени**, а измеряемой величиной является **ток** (**I**, А), протекающий через рабочий электрод.

В зависимости от типа индикаторного электрода различают **полярографию**, **вольтамперометрию** (прямую, инверсионную) и **амперометрическое титрование**. В **полярографии** рабочим электродом является **ртутный капающий электрод (РКЭ)**, представляющий собой каплю ртути, вытекающую из капилляра, ее поверхность периодически обновляется. На РКЭ подают **напряжение**, при этом регистрируют так называемую **полярограмму** — **зависимость** величины **тока** от прилагаемого **напряжения**. Вид полярограммы определяется выбранным вариантом полярографии и составом раствора.



В случае восстановления на электроде ионов одного электроактивного вещества классическая полярограмма имеет вид, представленный на рис



Вид полярограммы

для раствора с одним электроактивным веществом:

$I_{\text{ост}}$  — остаточный (фоновый) ток;  $I_d$  — предельный диффузионный ток;  
 $h$  — высота полярографической волны;

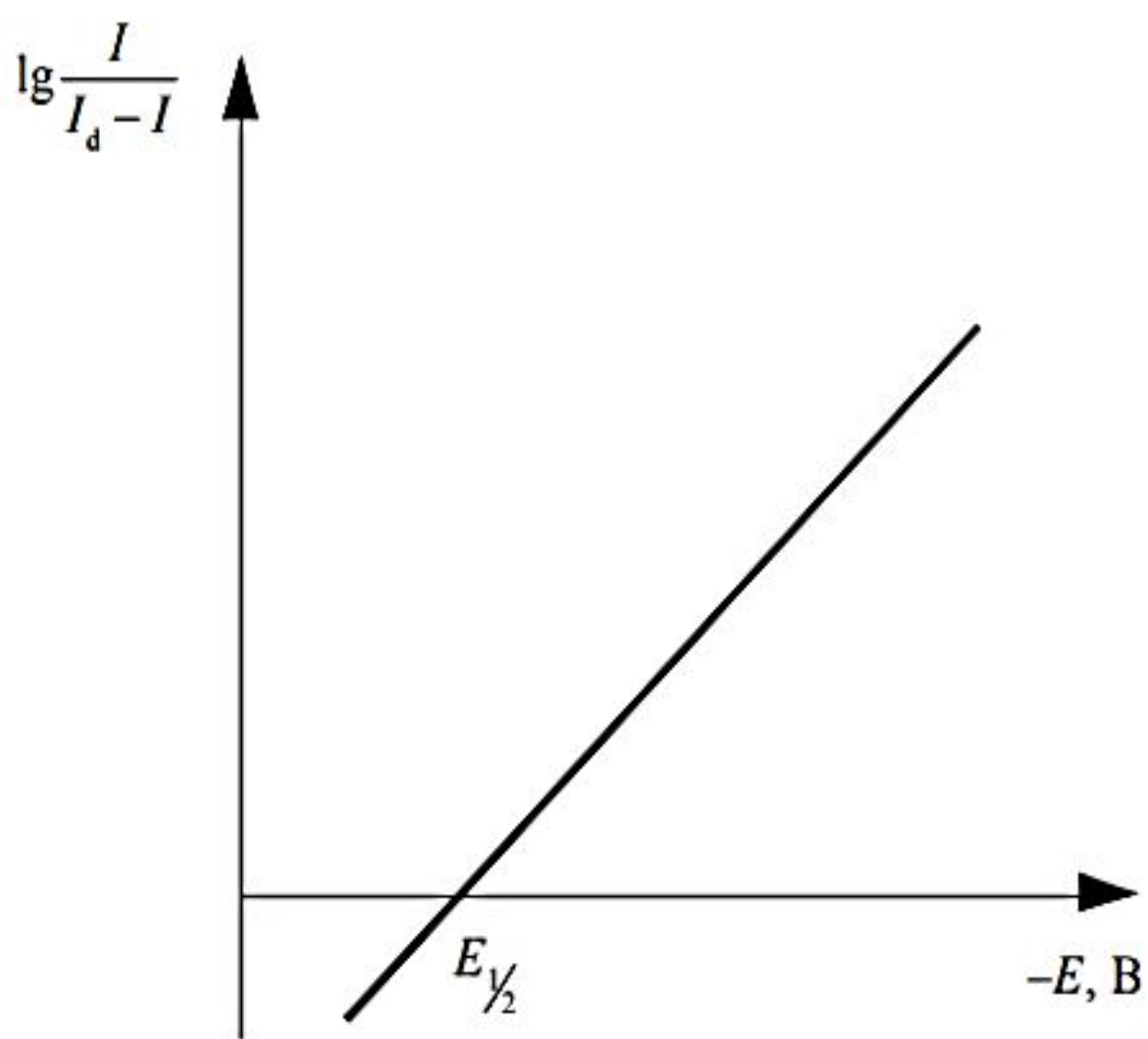
$E_{1/2}$  — потенциал полуволны, соответствующий  $1/2 I_d$

Описать полярографическую волну для обратимого электродного процесса можно с помощью уравнения Гейровского — Ильковича:

$$E = E_{1/2} - \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{I}{I_d - I},$$

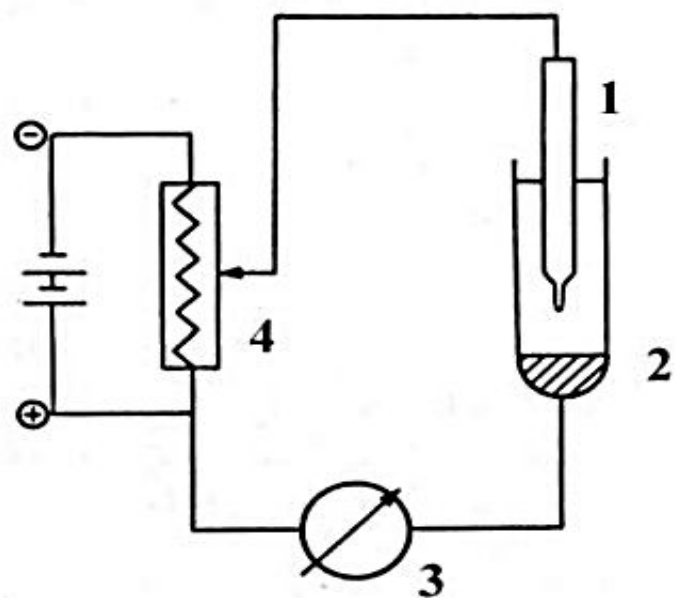
где  $I$  — ток, мкА, соответствующий данному потенциалу  $E$ , В, в данной точке кривой;  $R$  — универсальная газовая постоянная, равная  $8,31 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ ;  $T$  — температура в градусах Кельвина, К, равная  $(273 + t \text{ } ^\circ\text{C})$ ;  $F$  — число Фарадея, равное  $96485 \text{ Кл/моль}$ . Величина  $E_{1/2}$  (потенциал полуволны) индивидуальна для каждого вещества и служит основой качественного полярографического анализа. Ее определяют по графикам в координатах  $I - E$

или  $\lg \frac{I}{I_d - I} - E$



Зависимость  $\lg \frac{I}{I_d - I} - E$

# Двухэлектродная электрохимическая ячейка



Принципиальная схема классического полярографа постоянного тока. 1 – РКЭ; 2 – ртутный анод; 3 – гальванометр; 4 – реостат.

В **вольтамперометрии (ВА)** в качестве рабочих электродов используют **стационарные металлические, углеродсодержащие, пленочные** и другие электроды (кроме РКЭ) с **постоянной площадью поверхности**, и также регистрируют зависимости  **$I - E$  (вольтамперограммы)** с **пиком**, положение которого **характеризует вещество**, а его **высота** (ток или площадь под пиком) **пропорциональна концентрации** вещества в анализируемой пробе.

Метод **инверсионной вольтамперометрии (ИВА)** отличается от прямой ВА наличием **стадии предварительного концентрирования** определяемого элемента на **поверхности рабочего электрода** при определенном значении **потенциала** с последующей регистрацией **вольтамперограммы**, соответствующей растворению концентрата. **Метод ИВА более чувствительный, чем прямая ВА.**



**Общая схема ВА анализа стандартного раствора, расчет концентрации и погрешности измерений. В современных ВА-комплексах эти данные обрабатываются с помощью компьютера, сохраняются в архиве прибора и могут быть распечатаны.**

**Таблица 2.** Примеры применения вольтамперометрии в контроле окружающей среды

Определяемые вещества	Объекты анализа	$C_{и}$ , моль/л	Вариант вольтамперометрии
Cd(II), Pb(II), Cu(II), Zn(II), Tl(I), Mn(II), Ni(II), Co(II), Cr(II), Fe(II, III)	Воды, почва, атмосфера, биологические объекты	$10^{-6}-10^{-5}$	Классическая полярография
O <sub>2</sub> , Cl <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S	Воздух	$10^{-4} \%$	
Гербициды на основе тиомочевины, триазина (атразин)	Воды, листья растений, почвы	$5 \cdot 10^{-3}$	Дифференциальная импульсная полярография
Токсичные канцерогенные соединения: фенолы, нитрозосоединения	Воды, биологические объекты (кровь, моча)	$10^{-3}$	
Cd(II), Pb(II), Cu(II), Zn(II), Tl(I), Mn(II), Hg(II), As(III)	Природные воды, воздух, биосфера, почвы, растения	$10^{-11}-10^{-9}$	Анодная ИВ
Гербициды на основе тиомочевины, с SH-группами	Воды, почвы, листья растений	$10^{-10}$	Катодная ИВ
Фосфорсодержащие пестициды	Воды, почвы, картофель	$10^{-9}$	
Полихлордифенилы, фосфорсодержащие пестициды (паратрион)	Почвы, растения	$10^{-3}$	Адсорбционная ИВ
Пестициды на основе дитиокарбаматов, хлорорганические пестициды	Фрукты, почва, воды	$10^{-3}$	
Фенолы, тиолы	Воды, пищевые продукты	$10^{-10}$	ИВ с химически модифицированными электродами
Пентахлорфенол	Почва, воды	$10^{-3}$	
Гербициды – производные мочевины	Воды	$10^{-3}$	

# Приборы для вольтамперометрического анализа

**Вольтамперометрический  
анализатор TA-Lab**



**Комплекс аналитический  
вольтамперометрический СТА**





# Методы кулонометрического анализа

Методы **кулонометрии** основаны на измерении **количества электричества**, затраченного на **электролиз**. **Электролиз** — химическое **превращение** вещества под действием **электрического тока**.

В **прямой кулонометрии** электролизу подвергается **анализируемое вещество** в **кулонометрической ячейке**.

В **косвенной кулонометрии (кулонометрическом титровании)** определяемое вещество **реагирует с титрантом**, который генерируется (вырабатывается) непосредственно в кулонометрической ячейке при электролизе специально подобранного раствора.

Количество электричества ( $Q$ , Кл) и масса вещества ( $m$ , г), подвергшегося электролизу, связаны объединенным **законом Фарадея**:

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

где  $M$  — молярная масса вещества, г/моль;  $n$  — число электронов, участвующих в электрохимической реакции;  $F$  — число Фарадея, равное 96485 Кл/моль.

Важной характеристикой процесса электролиза является выход по току ( $\eta$ , %), равный:

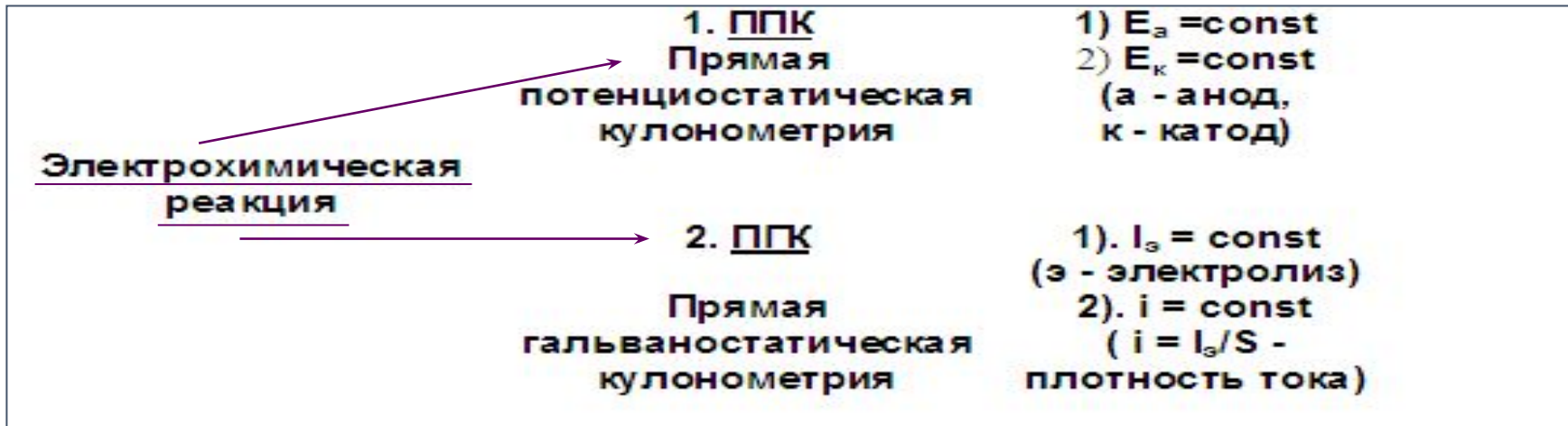
$$\eta = \frac{m_{\text{практ}}}{m_{\text{теор}}} \cdot 100 \%,$$

где  $m_{\text{практ}}$  — реально выделившаяся при электролизе масса вещества, г;  $m_{\text{теор}}$  — масса вещества, рассчитанная по закону Фарадея, г

# Классификация кулонометрических методов анализа

Прямая

Косвенная (кулонометрическое титрование)



## Кулонометрическое титрование

электрохимическая реакция - генерирование титранта (Т)

1). КПК:

$I_s = \text{const}$  (э - электролиз)

2). КПК:

$E_a = \text{const}$ ,

$E_k = \text{const}$  (а - анод, к - катод)

и химическая реакция  $B + T$

# Приборы для кулонометрического анализа

Титратор Фишера кулонометрический  
ПЭ-9210



Кулонометр WTK



## Применение кулонометрии в контроле окружающей среды

Определяемые вещества	Объекты анализа	Определяемые количества	Кулонометрические титранты
Cu(II), Mo(VI), Zn(II), Hg(II)	Почвы,  биологические объекты	$>10^{-3}$ мкг,  >0,1 мкг	Sn(II), K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> , I <sub>2</sub>
Tc(VII)	Технологические растворы	>5 мкг	Fe(II)
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , S <sup>2-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S, HCN, CO <sub>2</sub> , NO <sub>2</sub>	Воды    Воздух, газовые смеси, воды	>5мкг/л    >10 <sup>-4</sup> %, >10 <sup>-3</sup> %, >2 мг/л	I <sub>2</sub> , Ag(I), Fe(II), Ti(III) Br <sub>2</sub> , I <sub>2</sub> , OH <sup>-</sup> , Ti(III)
Фенолы, физиологически активные вещества (кофеин, теобромин)	Воды	>1 мг/л	Cl <sub>2</sub>
Лекарственные препараты (антипирин, новокаин, хинин)	Биологические жидкости	>1 мг/л	Br <sub>2</sub>
Лекарственные препараты (сульгин, амидопирин, фурацилин, этазол)	Фармацевтическ ие препараты	>10 <sup>-5</sup> моль/л  >0,1 мг	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>  BrO <sup>-</sup>
Консерванты (сорбиновая кислота)	Пищевые продукты	>0,1 мг	Br <sub>2</sub> , Cl <sub>2</sub>
Органические дисульфиды	Технологические растворы	>50 мг/л	Ag(I)