

A photograph of an outdoor winter festival featuring intricate ice sculptures. In the foreground, there are large, detailed ice carvings of swans and other birds. In the background, a crowd of people is visible behind a metal barrier, and a small evergreen tree stands on the left. The scene is set in a snowy environment.

## Лекция 17

**Электрохимические  
методы анализа.  
Кондуктометрия.  
Электрофорез**

# Электрохимические методы анализа

- Электроаналитическая химия включает методы исследования и анализа.
- Методы делятся на 3 группы:
  1. Методы, основанные на протекании электродной реакции (потенциометрия, кулонометрия, вольтамперометрия)
  2. Методы, не основанные с протеканием электродной реакции (кондуктометрия, диэлектрометрия)
  3. Методы, связанные с изменением структуры двойного электрического слоя

# Классификация по способу выполнения

- Прямые (прямая потенциометрия, ионометрия, прямая кулонометрия, вольтамперометрия)
- Косвенные (титрометрия с электрохимическими методами индикации точки эквивалентности – потенциометрическое, амперометрическое, кондуктометрическое, кулонометрическое титрование)
- Инверсионные (ИВА, хронопотенциометрия)

# Кондуктометрия

- Кондуктометрия – анализ по химической проводимости
- Электрическая проводимость раствора выражается в единицах или удельной или эквивалентной электрической проводимости. Удельная проводимость  $\chi$  [См/м] представляет собой электрическую проводимость  $1 \text{ м}^3$  раствора, находящегося между параллельными электродами площадью  $1 \text{ м}^2$  при расстоянии между ними  $1 \text{ м}$
- $1 \text{ См}$  - симменс

- В разбавленных растворах удельная электрическая проводимость с увеличением концентрации растет и достигает максимума (рис.).
- Для аналитических измерений используют участок с возрастающей  $\chi$ .
- В концентрированных растворах возникают другие эффекты, приводящие к уменьшению  $\chi$ , т.к. увеличивается сила межмолекулярного взаимодействия и увеличивается сила эквивалентной электрической проводимости

# Эквивалентная проводимость раствора

- Проводимость раствора, содержащего 1 моль эквивалента вещества и находящегося между двумя параллельными электродами, расстояние между которыми 1 см
- Единица измерения  $\text{См} \cdot \text{см}^2 / \text{моль} \cdot \text{эквив.}$  ( $\lambda$ )

$$\lambda = 1000 \chi / C$$

$C$  – молярная концентрация эквивалента, моль/л

- $U$  полностью диссоциированных электролитов ( $C = 0,001 \text{ M}$ )

$$\lambda = \lambda_0 - a \sqrt{C}$$

- Зависимость на рисунке
- $\lambda_0$  – предельная эквивалентная электрическая проводимость электролита при бесконечном разведении
- $a$  - константа

# Температурная зависимость

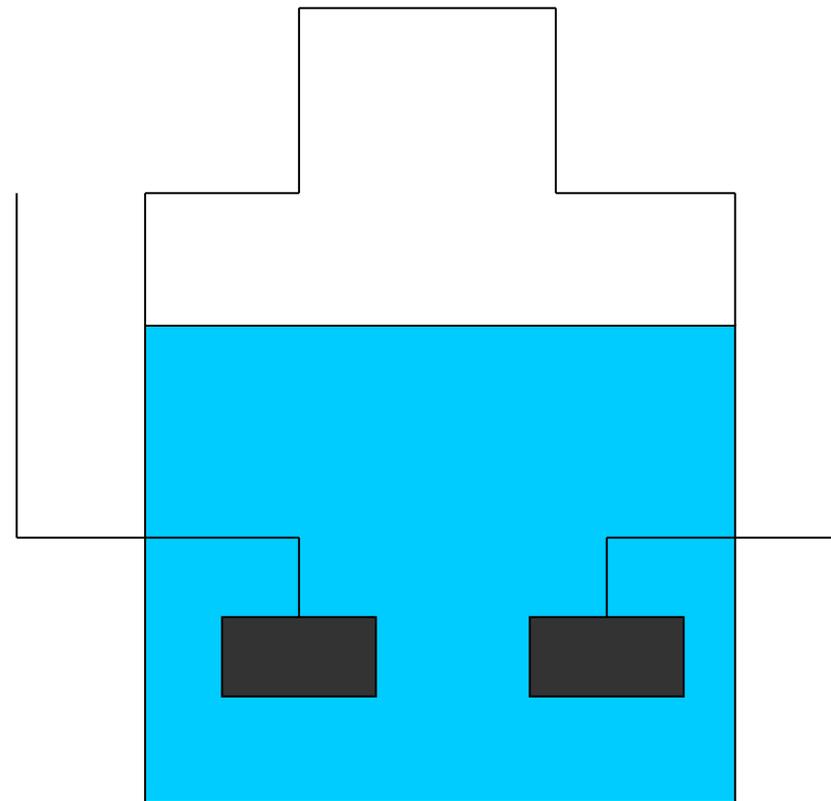
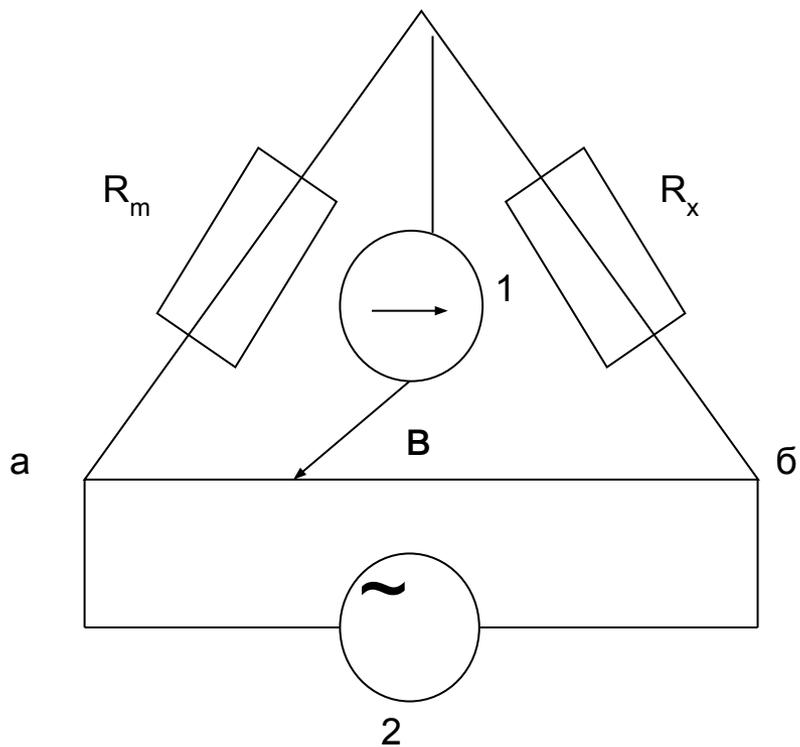
$$\text{ЭКВИВ } \lambda_{0(t)} = \lambda_{025} [1 + \alpha(t - 25)]$$

- $\alpha$  – эмпирический коэффициент зависимости от природы ионов и растворителя

- Проводимость в неводных растворах имеет ряд особенностей – влияет диэлектрическая проницаемость, появляется минимум и максимум на кривой, т.к. влияет растворитель

# Схема установки

## Мостик Уитсона



Электрохимическая ячейка

- 2 – генератор
- $R_m$  – магазин сопротивлений
- в – передвигной контакт (чтобы в положении 1 не проходил ток)
- $R_x = R_m (I_1 / I_2) = R_m (a_v / v_b)$
- Постоянный ток нежелателен

- Истинная электрическая проводимость пропорциональна измеренной величине  $\chi = kx$ , где  $k$  – константа сосуда

# Прямая кондуктометрия

- Метод основан на том, что в области разбавленных и умеренно-концентрированных растворов электрическая проводимость растет с увеличением концентрации электролита
- Применяют для определения физико-химических свойств и характеристик растворов на основе теории электролитической диссоциации Аррениуса.

# Кондуктометрическое титрование

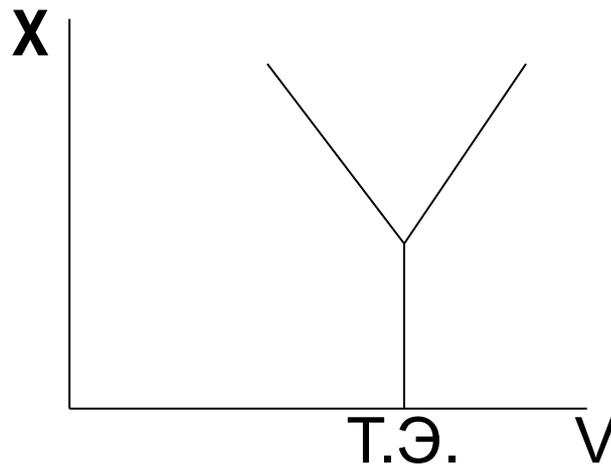
- Применяют в титрометрическом анализе для определения точки эквивалентности
- Измеряют электрическую проводимость после добавления небольших порций титранта точку эквивалентности находят графически с помощью кривой в координатах  $\chi$ - $V$ (титр)
- Скорость подачи рабочего раствора постоянна и точно известно время пропорциональное объему реактива

# Кислотно-основное титрование (примеры)

- Сильная кислота + сильное основание



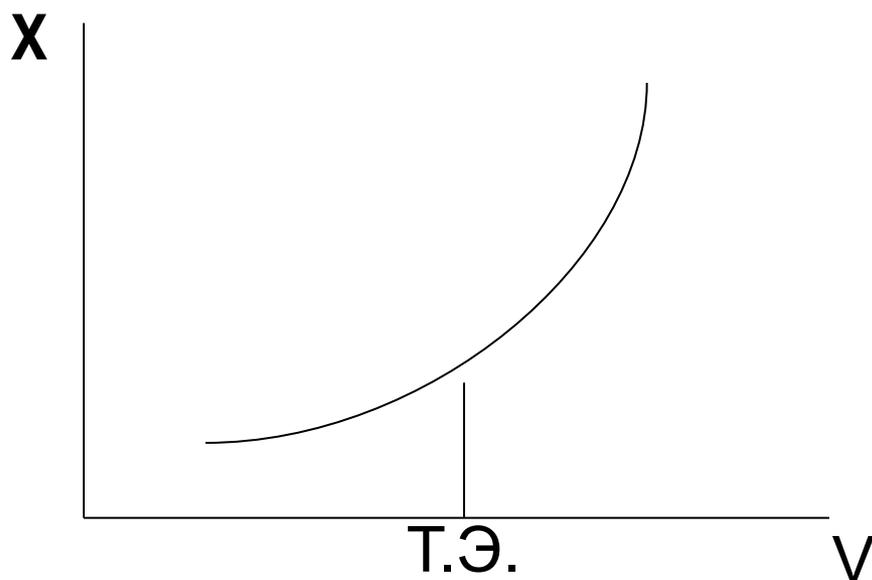
- Электрическая проводимость определяется концентрацией и подвижностью ионов
- $C_{\text{H}^+}$  - уменьшается в точке эквивалентности
- $C_{\text{OH}^-} \approx 0$
- $C_{\text{OH}^-}$  - увеличивается после точки эквивалентности (рис.)



# Титрование слабой кислоты



- Концентрация недиссоциированных молекул падает до 0
- В точке эквивалентности максимум ионов  $\text{L}^-$  и увеличивается концентрация ионов  $\text{Na}^+$



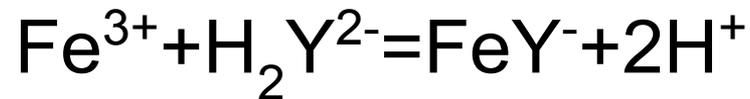
# Реакция осаждения

- Вид кривой зависит от концентрации подвижности ионов и ПР, образовавшегося соединения
- Кривая хорошо строится для концентрации 0,1 моль и  $ПР \leq 10^{-5}$

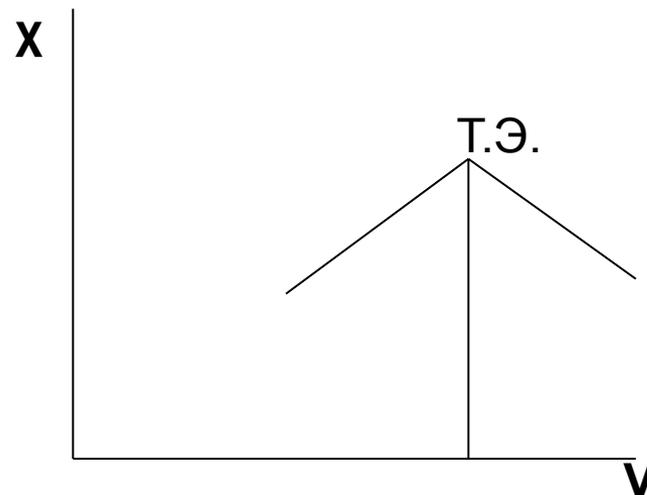


# Реакция комплексообразования

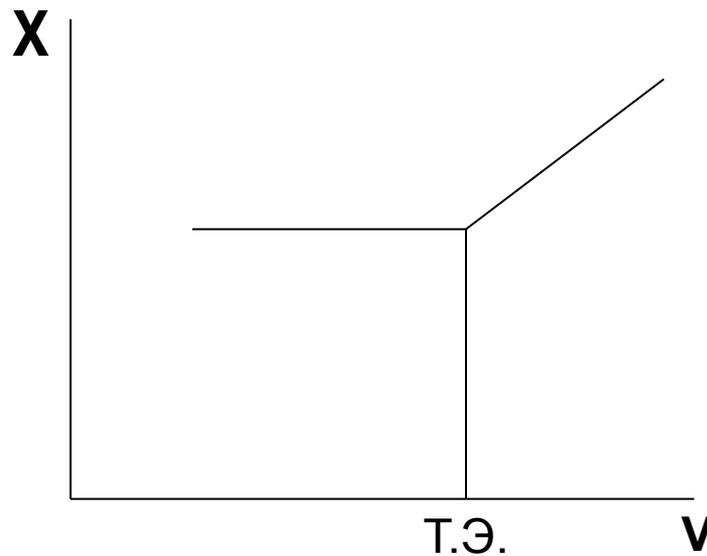
- Титранты – растворы различных кислот и оксикислот (щавелевой, лимонной), а также комплексоны (ЭДТА)



- Выделяется  $\text{H}^+$  и растет электрическая проводимость. После точки эквивалентности электрическая проводимость падает, т.к.
- $\text{H}^+ + \text{H}_2\text{Y}^{2-} = \text{H}_3\text{Y}^-$



# $\text{Ca}^{2+} + \text{ЭДТА}$ (в буферном растворе)



После точки эквивалентности увеличивается концентрация титранта

# Окислительно-восстановительное титрование

- Используется редко, т.к. нужно большое количество электролита и сильно кислая среда
- Скорость реакции очень маленькая
- Есть высокочастотное титрование – электроды не соприкасаются с исследуемым раствором (используется редко)

# Достоинства

- Экспрессность
- Простота
- Доступность
- Достаточная точность  $S_r = 1-2\%$
- Без термостатирования  $\pm(2+3)\%$  (температура изменяет проводимость на 2-3%)
- Возможно анализировать агрессивные, мутные, окрашенные среды

# Электрофорез

- Многие важные биохимические молекулы: аминокислоты, пептиды, белки и нуклеиновые кислоты содержат ионизирующие группы, поэтому в растворе они могут существовать в виде анионов и катионов
- Скорость движения зависит от соотношения между движущейся силой электрического поля, действующей на заряженные ионы и замедляющими силами взаимодействия между молекулами и окружающей средой

# Процесс электрофореза

- Биохимические вещества растворяют в буфере.
- Процесс проводится в специальных камерах из двух отсеков.
- В одном отсеке находится электрод, в другом – носитель (бумага, гель)

- Общая для всех носителей особенность состоит в том, что разделяемые веществ движутся в виде отчетливых зон, которые легко обнаружить соответствующим аналитическим методом. Этот метод получил название зональный электрофорез.
- Широко применяется как в препаративных, так и в аналитических целях

# Свойства определяющие процесс

- Электрофоретическая подвижность заряженных молекул зависит от заряда, размера молекул, формы молекул
- Заряд: зависит от рН
- Размеры: чем крупнее молекулы, тем меньше их подвижность
- Форма: белки фибриллярные и глобулярные обладают разной подвижностью

- Буфер создает и стабилизирует рН носителя, а также самым различным образом влияет на скорость миграции веществ
- Процесс, который проходит на носителе зависит от типа носителя и влияет на подвижность.

- Адсорбция – как и при адсорбционной хроматографии приводит к уменьшению скорости миграции.
- Электроосмос – это явление обусловлено возникновением относительного заряда между молекулами буферного раствора и поверхностью носителя
- Молекулярное сито – этими свойствами обладает гель. Разделение заряженных макромолекул по форме и размерам. Крупные молекулы движутся медленнее

# Оборудование

- Источник питания и электрофоретический блок. Используют низкое напряжение. Источник стабилизированный
- Electrodes из нержавеющей стали или платины. Буфер заливают в буферную камеру.
- Носитель (бумагу) располагают горизонтально на плоской поверхности. Носители подвергают специальной подготовке. До начала его насыщают буфером
- Раствор с образцом наносят микропипеткой на бумагу посередине

- Электрофорез проводят 1-2 часа. Извлекают и сушат на воздухе, затем проявляют как в бумажной хроматографии. Сушат и идентифицируют.
- Есть еще высоковольтный электрофорез, непрерывный, диск-электрофорез, иммуноэлектрофорез
- Метод хорош для качественного определения. При количественном завершается с помощью спектрофотометрии