

Аналитическая химия II. Физические и физико- химические методы анализа

Лекция 2. Электрохимические методы анализа

Электрохимические методы анализа основаны на использовании процессов, протекающих на поверхности электрода или в приэлектродном слое.

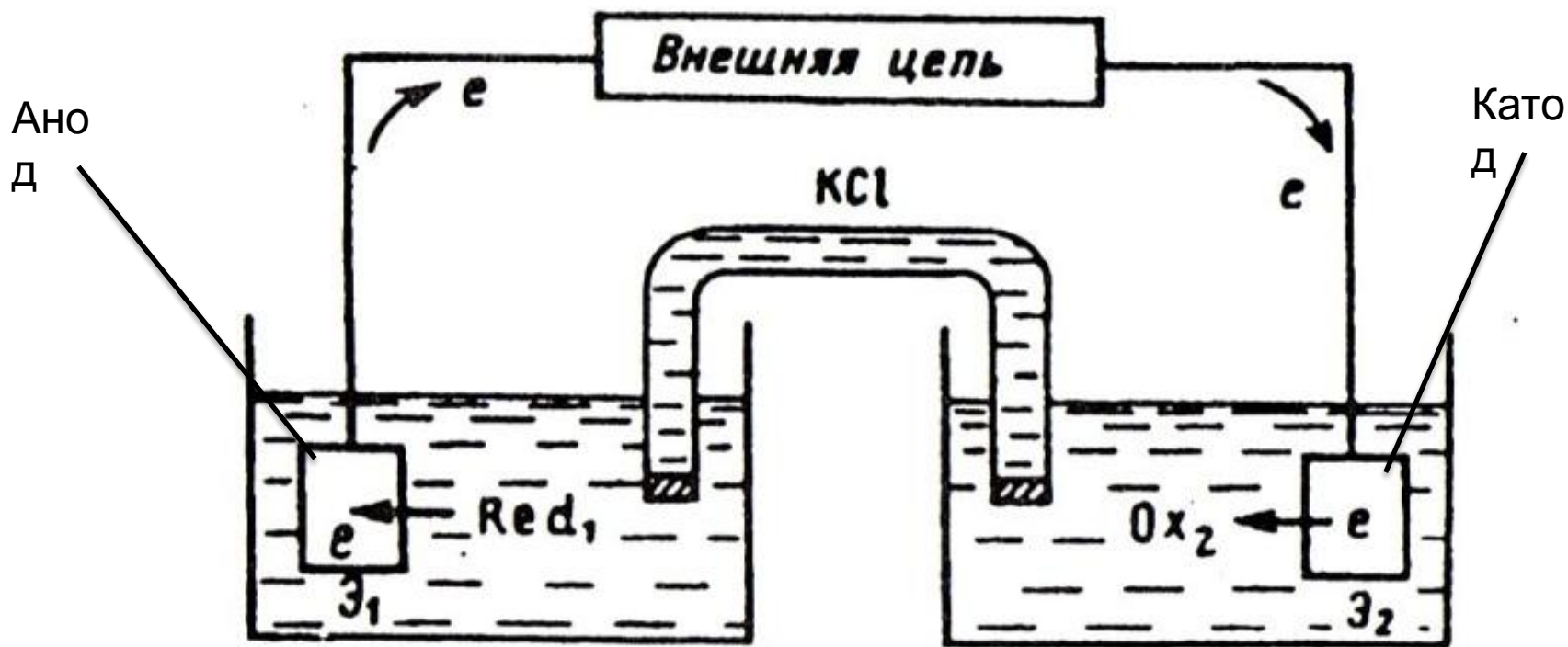
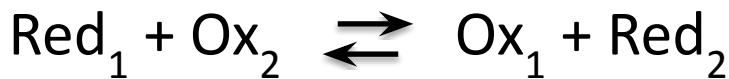
Электрод – система, состоящая из двух или более ионо – и электропроводящих фаз на границах которых происходит переход от электронной проводимости к ионной или наоборот.

Аналитическими сигналами служат электрические параметры – потенциал, сила тока, сопротивление и т.д.

Прямые электрохимические методы – аналитический сигнал используется для определения содержания

Косвенные электрохимические методы – аналитический сигнал используется для нахождения конечной точки титрования

Электрохимическая ячейка – устройство, состоящее из двух или более электродов и раствора электролита или расплава. Служит для формирования и измерения аналитического сигнала в электрохимических методах анализа.



$\text{Red}_1 \rightarrow \text{Ox}_1$
анодный ток



$\text{Ox}_2 \rightarrow \text{Red}_2$
катодный ток

Ячейки без жидкостного соединения (без переноса) – электроды помещены в один раствор

Ячейки с жидкостным соединением (с переносом) - электроды помещены в разные растворы, контактирующие через пористую перегородку или через солевой мостик

Диффузионный потенциал (потенциал жидкостного соединения) – потенциал, возникающий на границах раздела различающихся по составу растворов. Зависит от концентрации ионов, находящихся в растворах и от их подвижности.

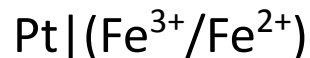
Гальваническая ячейка (гальванический элемент) – электрохимическая ячейка работающая в условиях электрохимического равновесия и не потребляющая внешнюю энергию

Электролитическая ячейка - электрохимическая ячейка в которой протекание электрохимической реакции обусловлена внешними факторами – наложением внешней разности потенциалов или пропусканием тока от внешнего источника

Химическая гальваническая ячейка состоит из двух различных электродов и одного или двух растворов электролита

Концентрационная гальваническая ячейка состоит из двух полужеек, одинаковых по составу твердых и жидких фаз различающихся концентрацией

Электроды нулевого рода (редокс-электроды) -электроды, состоящие из материала с электронной проводимостью, химически инертного к раствору в котором находится редокс –пара.



Электроды первого рода – обратимые редокс-пары металл M/ионы M^{z+} или неметалл Y/ионы Y^{z-} , т.е. простые вещества в твердом, жидком или газообразном состоянии, обменивающиеся ионами с раствором электролита, содержащем их собственные ионы.



Электроды второго рода – равновесная трехфазная система металл /твердая малорастворимая соль этого металла/насыщенный раствор данной соли в растворе хорошо растворимой соли (или соответствующей кислоты), содержащем в избытке анионы данной соли



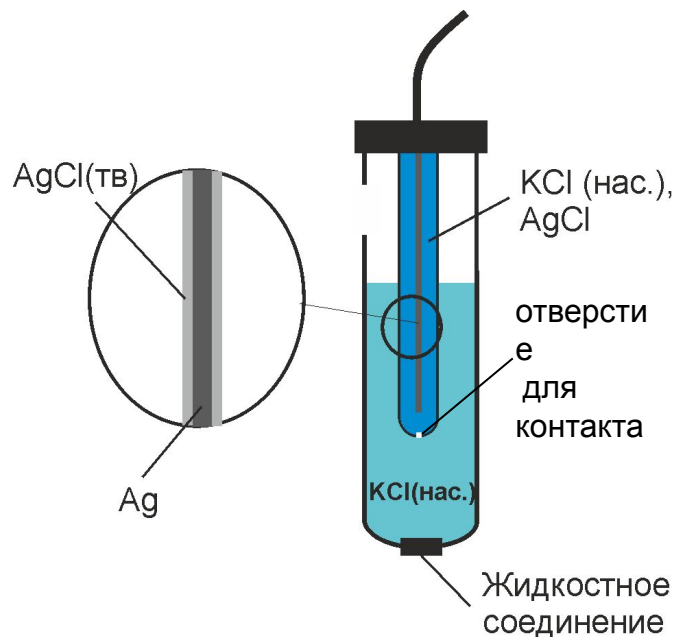
Индикаторный электрод – электрод, реагирующий на изменение концентрации аналита в растворе, при условии, что концентрация аналита существенно **не изменяется** в процессе измерения

Рабочий электрод – электрод, реагирующий на изменение концентрации аналита в растворе, если его концентрация **изменяется** в процессе измерения

Электрод сравнения – электрод, потенциал которого в ходе анализа не изменяется

Электроды сравнения

Хлоридсеребряный электрод



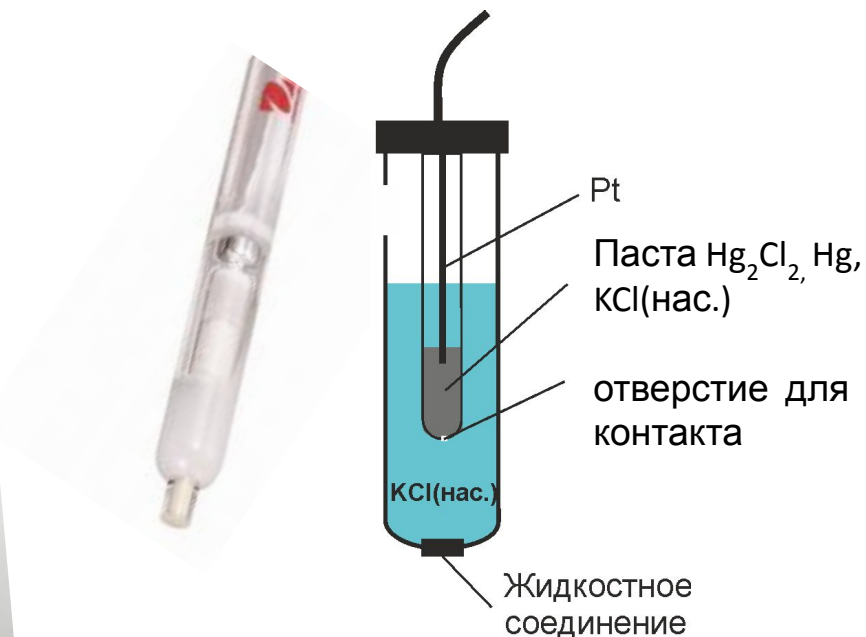
$$E = E_{\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-}^0 - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-}$$

$$E (\text{KCl нас.}, 25 \text{ }^\circ\text{C}) = 0.222$$

В



Каломельный



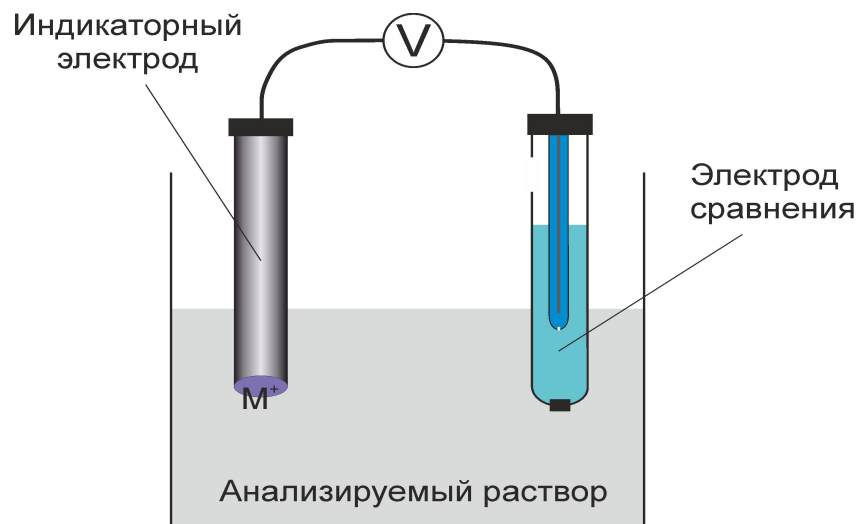
$$E = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/2\text{Hg}, 2\text{Cl}^-}^0 - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-}$$

$$E (\text{KCl нас.}, 25 \text{ }^\circ\text{C}) = 0.241$$

В

Потенциометрия

Потенциометрия основана на зависимости равновесного потенциала индикаторного электрода от концентрации аналита. Для измерения разности потенциалов (электродвижущей силы, ЭДС, E) используется гальваническая ячейка.

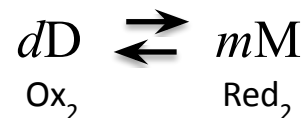
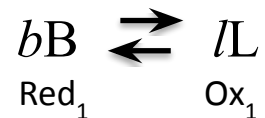


Условия, необходимые для работы гальванической ячейки:

- обратимость окислительно - восстановительных реакций, протекающих на электродах
- установление термодинамического равновесия на всех межфазных границах
- измерение ЭДС должно осуществляться без отвода заметного тока при замыкании цепи

-к электродам должны быть присоединены проводники из одного и того же

Электродвижущая сила



$$E = E^0 - \frac{2,303RT}{nF} \lg \frac{a_L^l a_M^m}{a_B^b a_D^d} \quad \frac{2,303RT}{F} = \theta, \quad \theta = 0,059 \text{ при } T = 298K$$

$$E^0 = -\frac{\theta}{n} \lg K$$

R — универсальная газовая постоянная, равная 8.31

Дж/(моль·К); T — температура, К;

F — постоянная Фарадея, равная 96485,35 Кл/моль;

n — число электронов, участвующих в процессе;

a — активность, моль/л

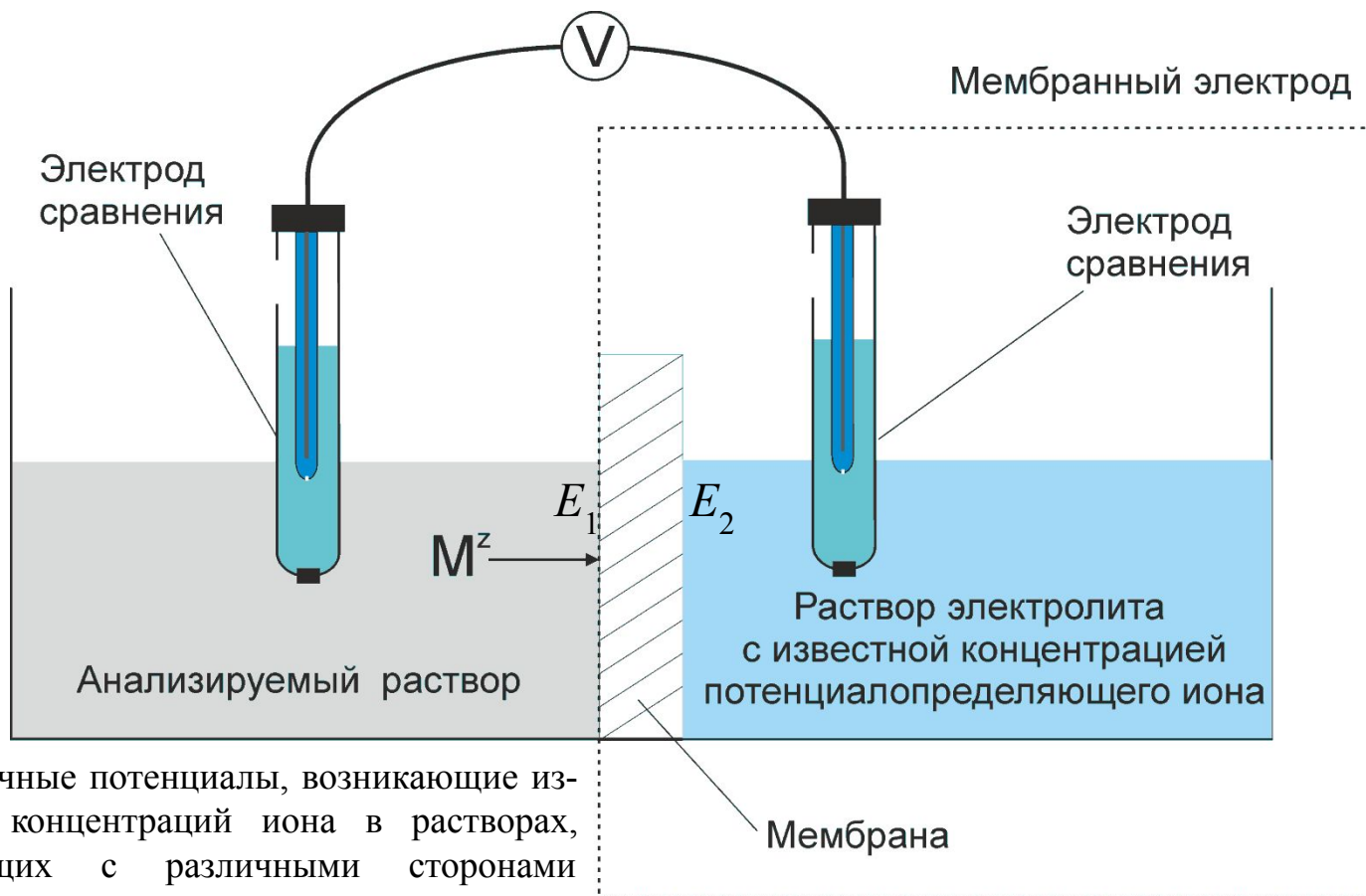
K — константа равновесия

Индикаторные электроды

– *ионоселективные* электроды - сенсоры (чувствительные элементы, датчики), потенциалы которых линейно зависят от $\lg a$ определяемого иона в растворе. Разновидность прямой потенциометрии с таким типом индикаторных электродов называют **ионометрией**;

- *металлические* индикаторные электроды

Мембранные электроды. Принцип работы.

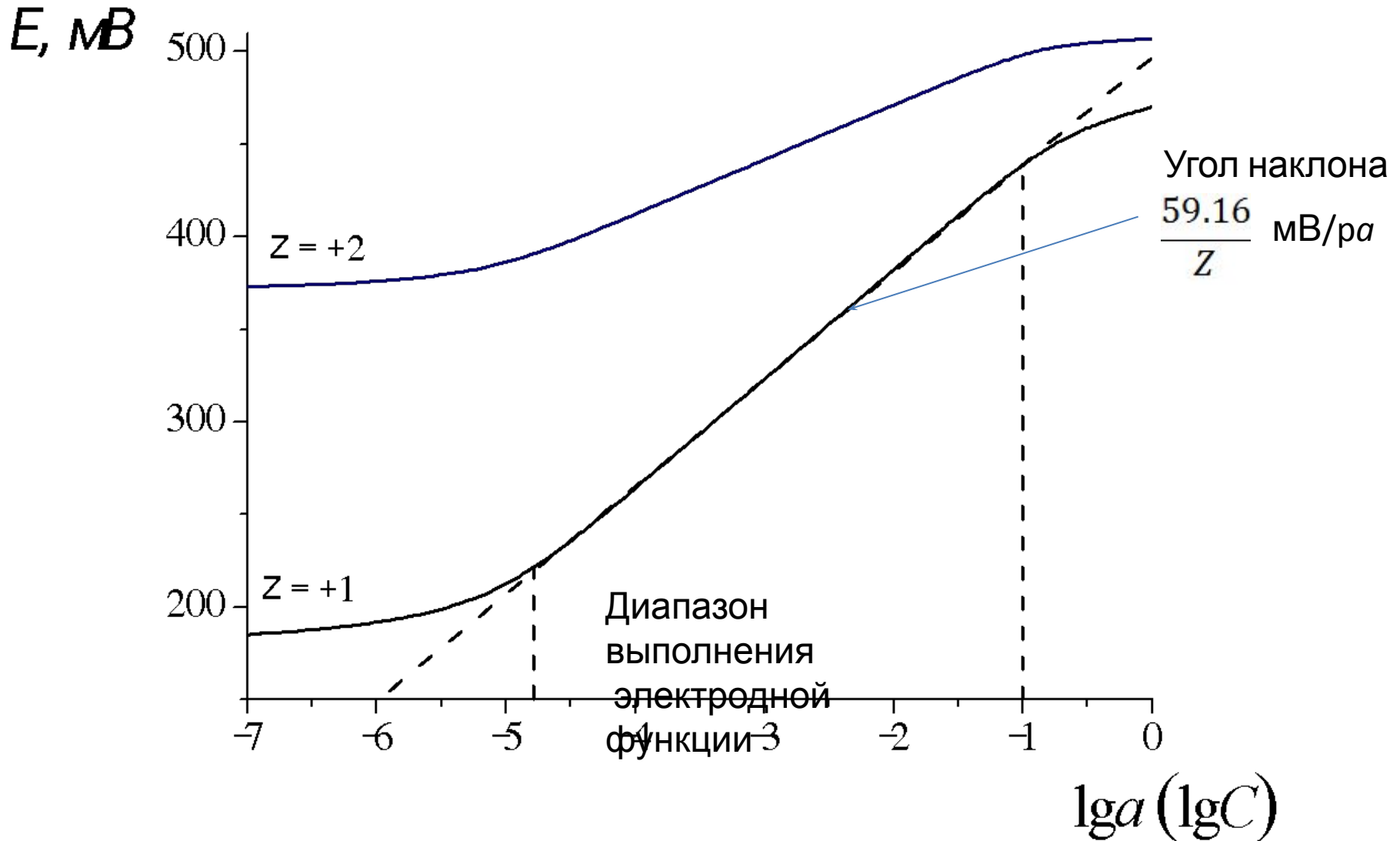


E_1, E_2 - граничные потенциалы, возникающие из-за разности концентраций иона в растворах, контактирующих с различными сторонами мембраны

$$E_M = E_1 - E_2 = 0,059 \lg a_1 / a_2$$

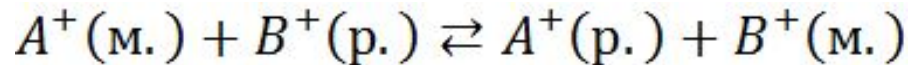
$$E_M = \text{const} + 0,059 \lg a_1$$

Электродная функция



Селективность

Селективность – мера относительной чувствительности электрода к потенциалоопределяющим ионам по отношению к любым другим ионам, присутствующим в растворе.



$$E_{\text{м}} = \text{const} + \frac{0,059}{z_A} \lg[a_A + k_{A,B}^{\text{сел}} a_B^{z_A/z_B} + \dots]$$

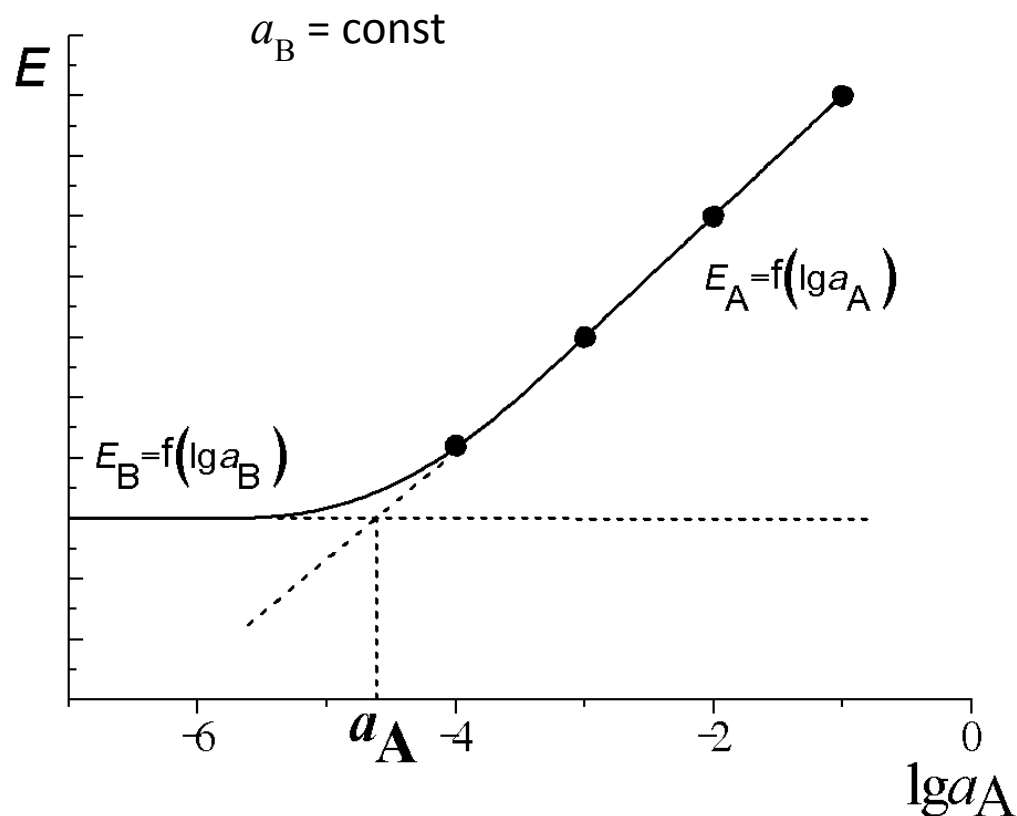
$k_{A,B}^{\text{сел}}$ – потенциометрический коэффициент селективности

$k_{A,B}^{\text{сел}} = K_{A-B} \cdot \frac{u_B}{u_A}$, K_{A-B} – константа обмена; u_B, u_A – подвижности ионов B и A

при $k_{A,B}^{\text{сел}} < 1$ электрод селективен относительно ионов A

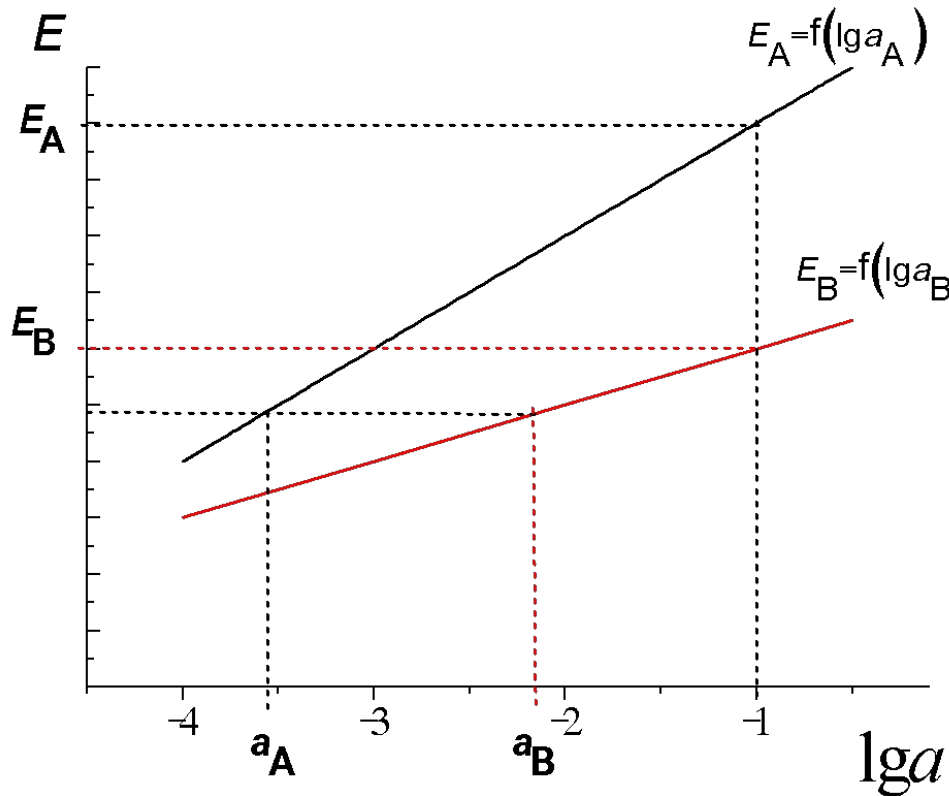
Определение коэффициента селективности

Метод смешанных растворов
(постоянной активности мешающего иона)



$$k_{A,B}^{\text{сел}} = \frac{a_A}{a_B^{Z_A/Z_B}}$$

Метод отдельных растворов



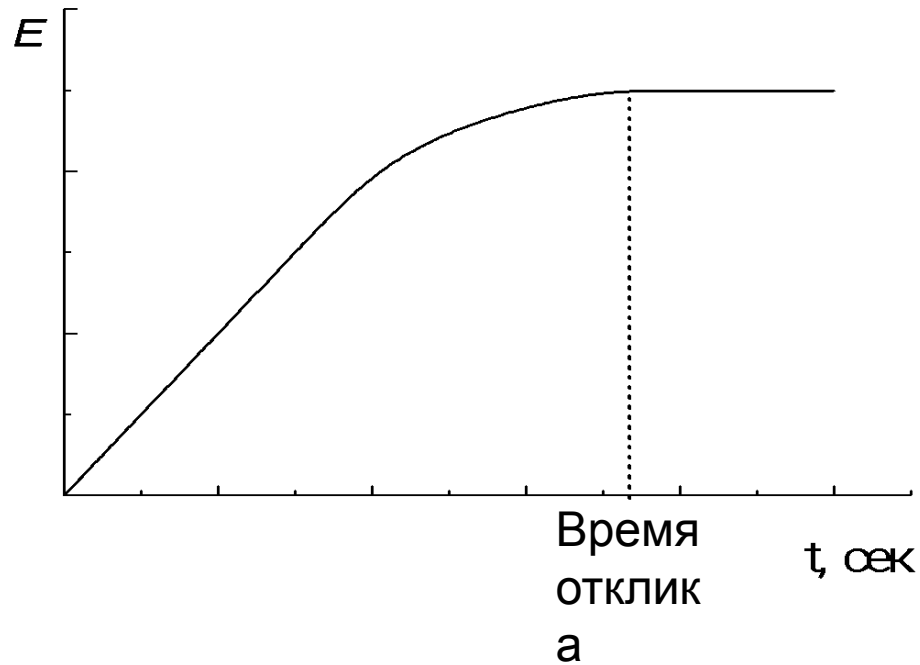
$$1. \quad E_A = E_B$$

$$k_{A,B}^{\text{сел}} = \frac{a_A}{a_B^{Z_A/Z_B}}$$

$$\lg k_{A,B}^{\text{сел}} = \frac{(E_B - E_A)Z_A}{0.059} + \left(1 - \frac{Z_A}{Z_B}\right) \lg a_A$$

Время отклика

Время отклика - время, за которое потенциал ионоселективного электрода приобретает новое равновесие или стационарное значение после резкого изменения концентрации



Основные характеристики ионоселективных электродов:

- Электродная функция
- Селективность
- Время отклика

Виды ионоселективных электродов:

Первичные ионоселективные электроды – электроды с кристаллическими мембранами и стеклянные электроды

Электроды с подвижными носителями (жидкие, пластифицированные мембраны)

Сенсибилизированные (активированные) электроды – газочувствительные, ферментные

Ионоселективные электроды с твердыми мембранами

кристаллические
мембраны

Внутренний
электрод сравнения

Внутренний
раствор NaF+NaCl

Мембрана LaF_3

$$E = \text{const} + 0.059 \lg a_{\text{F}^-}$$

стеклянные
мембраны

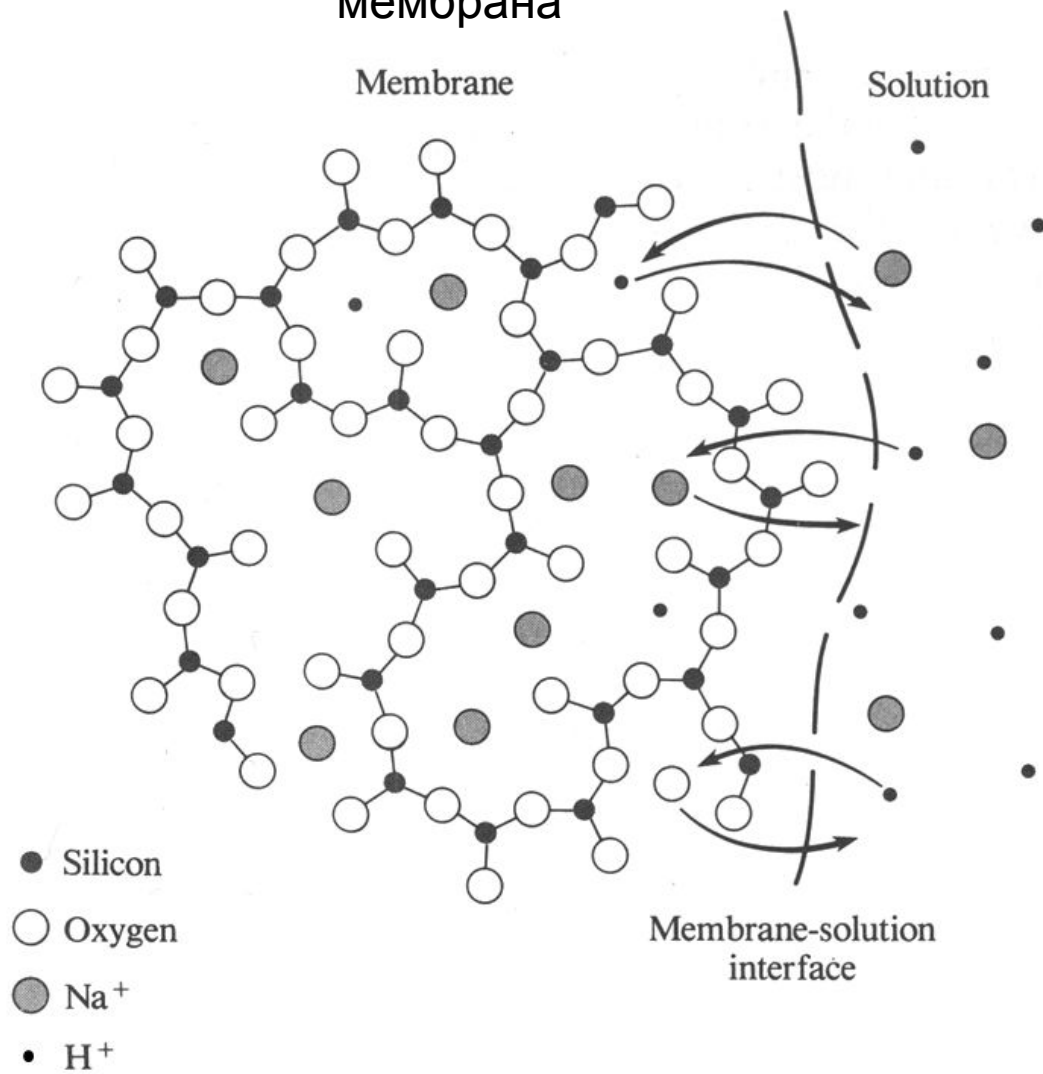
Серебряная проволока

Внутренний
раствор

0.1M HCl + AgCl
Стеклянная pH
чувствительная
мембрана

$$E = \text{const} + 0.059 \lg a_{\text{H}^+}$$

Стеклянная мембрана

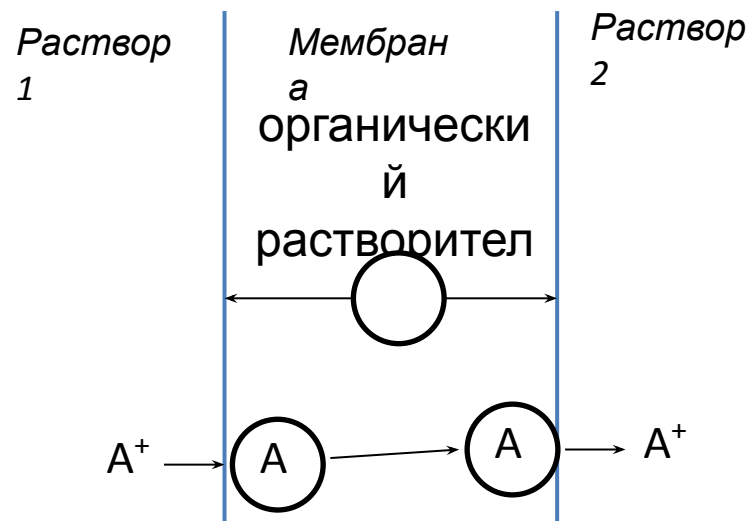
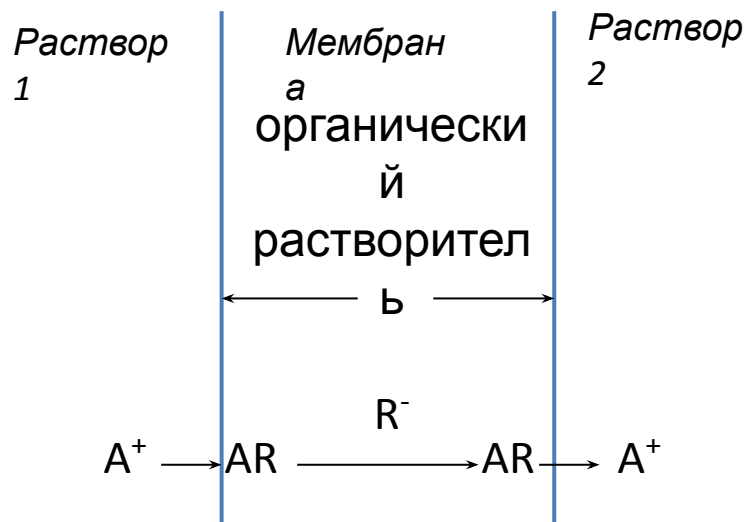


Ионоселективные электроды на основе мембран с подвижными носителями

Жидкие ионообменники
(катиониты и аниониты)



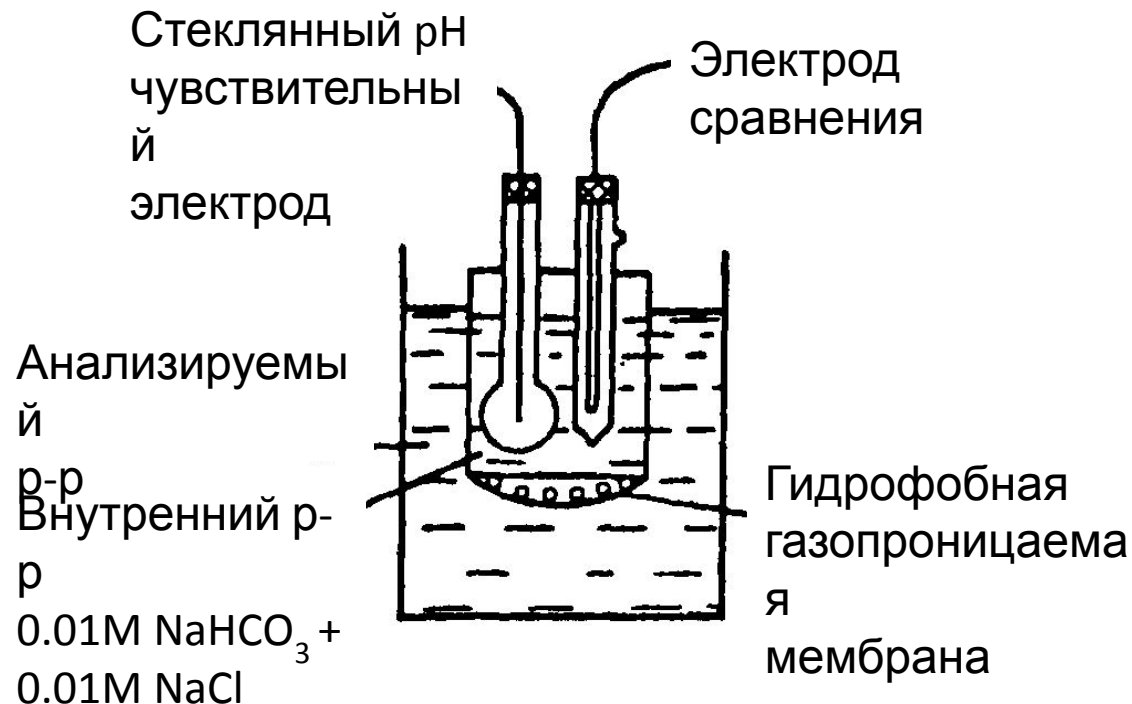
Нейтральные переносчики
(мембранно-активные комплексоны, нейтральные лиганды)



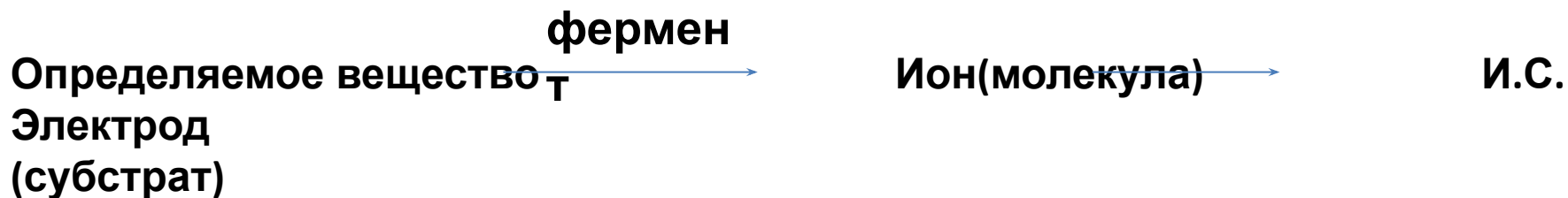
Сенсибилизированные (активированные) электроды

Газочувствительный электрод – устройство, состоящее из электрода, чувствительного к катиону или аниону, появляющемуся в примембранном слое внутреннего раствора в результате химической реакции абсорбируемого газа с компонентами раствора.

Электрод для определения CO₂ в растворе



Ферментные электроды – сенсор, в котором мембрана ионоселективного электрода покрыта слоем гидрофобной среды в которую иммобилизован раствор фермента, реагирующего с органическим или неорганическим веществом (субстратом) в результате чего в этом растворе появляется потенциалопределяющий для данного электрода ион .



Субстракт	Фермент	Потенциалопр деляющий ион	Индикаторный электрод
Пенициллин	Пенициллиназа	H^+	Стеклянный pH чувствительный
Мочивина	Уреаза	NH_4^+	Стеклянный NH_4^+ чувствительный
		NH_3	NH_3 газовый
Глюкоза	Глюкозооксидаза	H^+	Стеклянный pH чувствительный

Ион-селективные полевые транзисторы – гибриды ион-селективных электродов и полевых транзисторов из оксидов металлов. Металлический затвор транзистора заменен или контактирует с твердой или жидкой ион-селективной мембраной. Аналитическим сигналом является сила тока.

Металлические электроды

-Активные – электроды из металлов, образующих восстановленную форму обратимой окислительно-восстановительной системы. Потенциал такого электрода является функцией активности собственных ионов в растворе.

-Инертные – электроды из благородных металлов (Au, Pt). Потенциал инертного электрода зависит от соотношения активностей окисленной и восстановленной формы, образующихся в результате окислительно-восстановительной реакции.

Прямая потенциометрия (ионометрия)

$$E_{\text{изм}} = \text{const} + s \cdot \lg C_A$$

$$s = \frac{0,059}{z_A}$$

Метод градуировки электрода

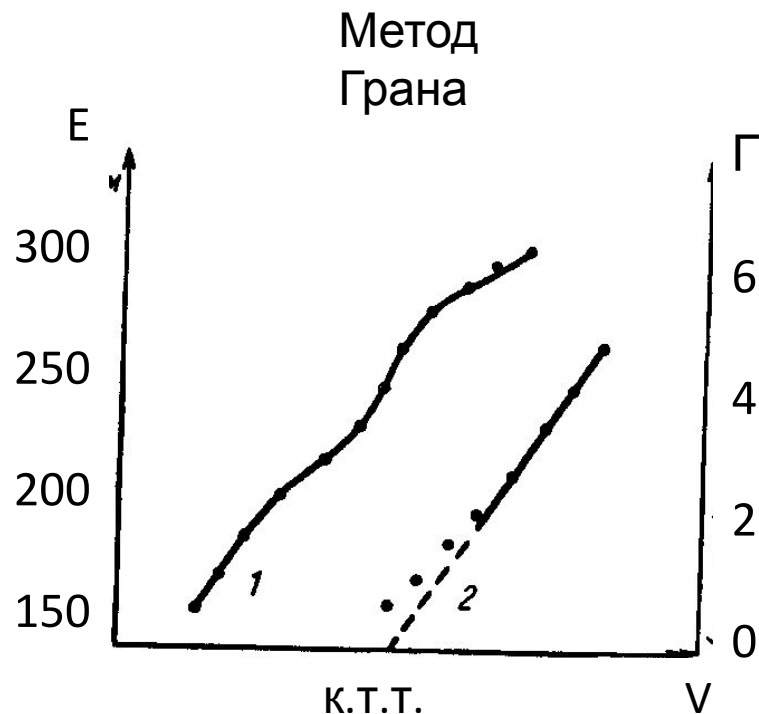
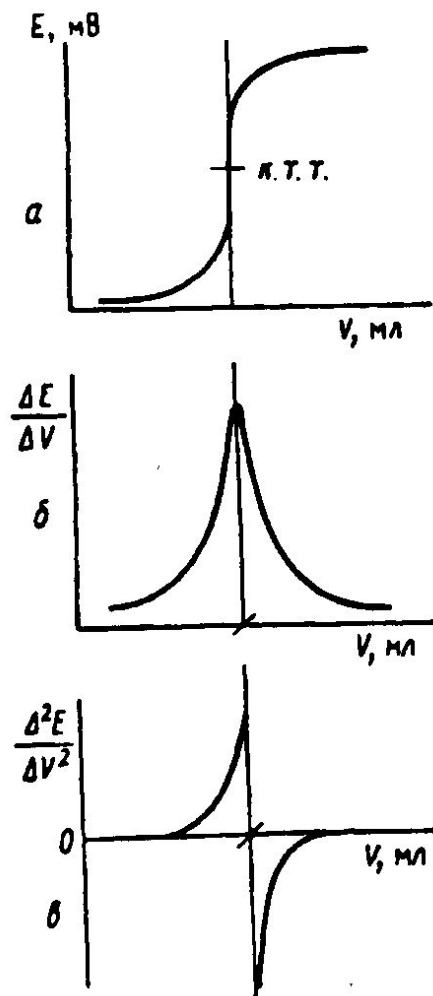
Метод градуировочного графика

Метод добавок

$$C_A = \frac{C_{\text{ст}} V_{\text{ст}}}{V_A + V_{\text{ст}}} \left(10^{\frac{(E_2 - E_1)}{0,059}} - \frac{V_A}{V_A + V_{\text{ст}}} \right)^{-1}$$

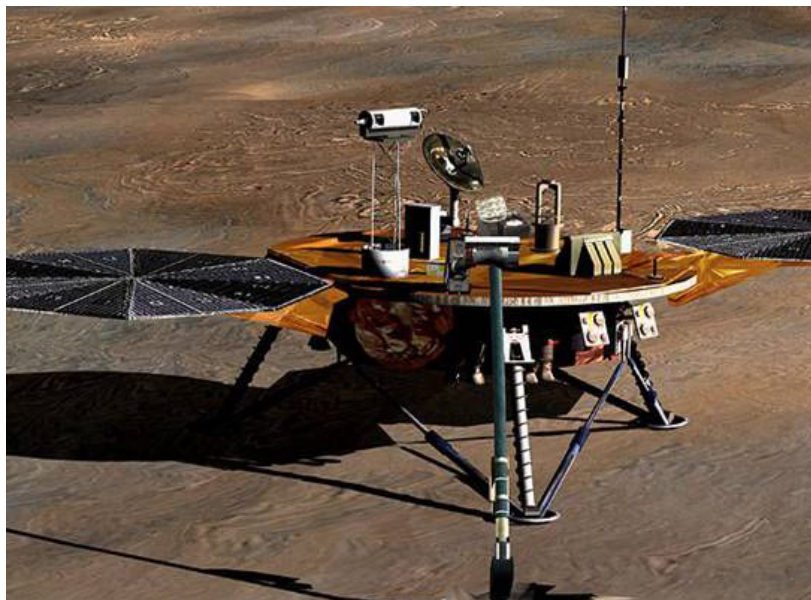
E_1 и E_2 – потенциал в анализируемом растворе и в растворе с добавкой; V_A и $V_{\text{ст}}$ – объемы анализируемого р-ра и добавки

Потенциометрическое титрование



Кислотно-основного титрование
 сильной кислоты сильным основанием:
 $\Gamma = 10^{E/S}(V_0 + V)$
 слабой кислоты сильным основанием:
 До т.э. $\Gamma = 10^{E/S}V$; после т.э. $\Gamma = 10^{-E/S}(V_0 + V)$

Потенциометрические сенсоры в составе химической лаборатории на марсоходе Феникс



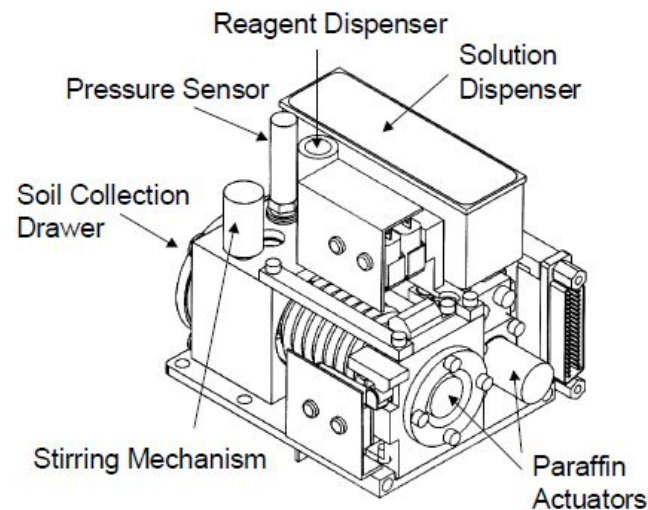
Phoenix lander

Launched 4 August 2007

Landed 25 May 2008

Last contacted 2 November 2008

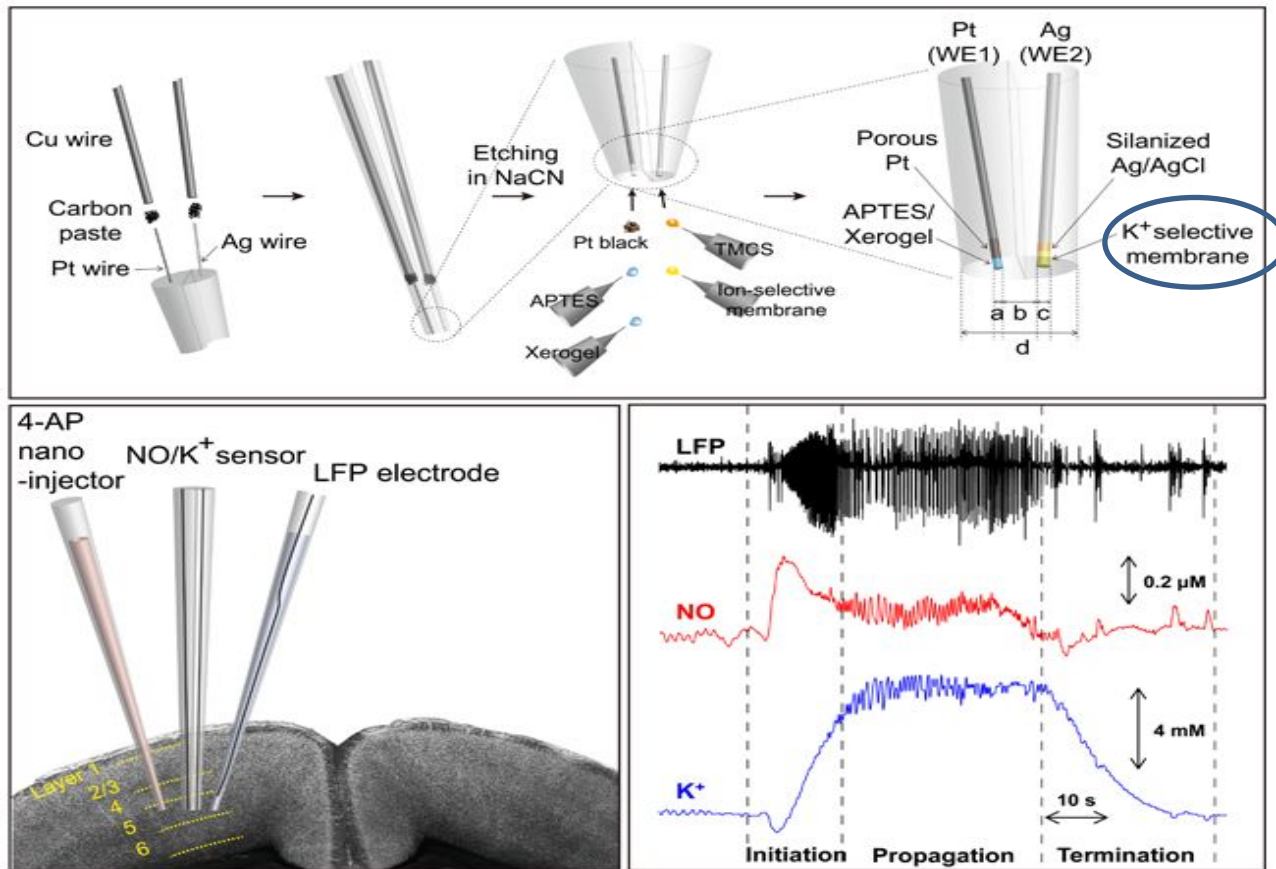
Project budget 420 mln USD



pH range from 0-12 to +0.5 accuracy

- Conductivity from 0.05 to 100 mS/cm
- K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, NO₃⁻, Cl⁻, I⁻, Br⁻ to 10⁻⁵ M
- Cyclic voltammogram (CV) (+1V)
- Heavy metals to 1 ppb sensitivity
- Measure SO₄²⁻ to 10⁻⁴ M
- Measure dissolved CO₂ from 10⁻⁴ mg/g
- Measure dissolved O₂ from 1.5 µg/g
- Detect total stable oxidants

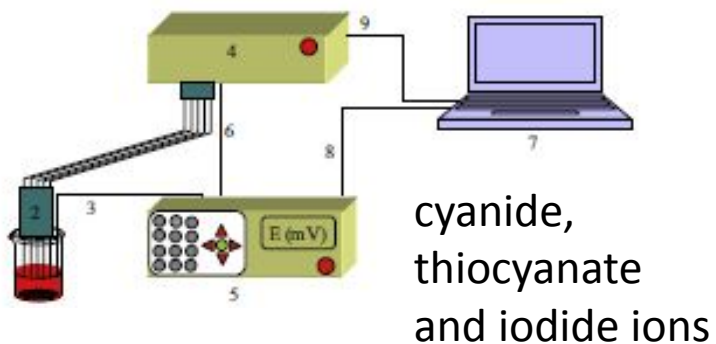
Микросенсор для мониторинга K в тканях животных, работающий в режиме реального времени



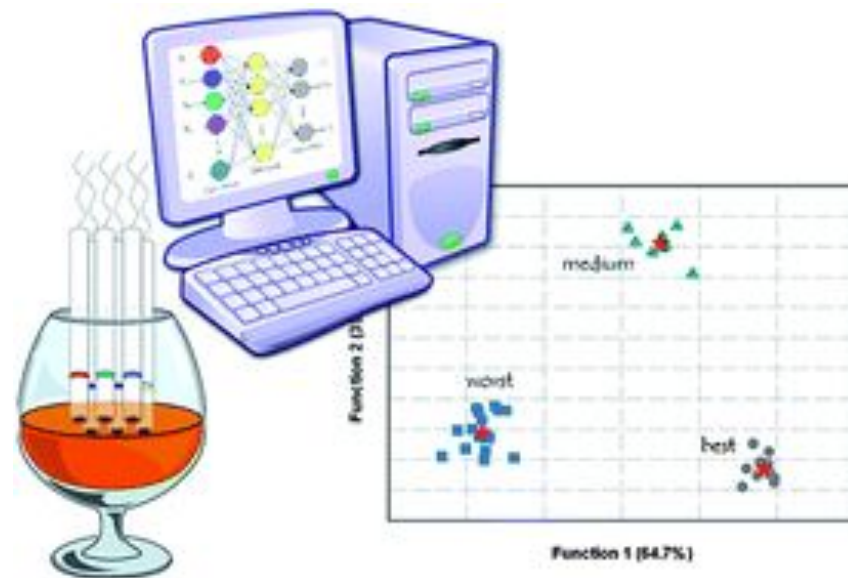
Anal. Chem. 2016, 88, 8942–8948

Мультисенсорные потенциометрические системы (электронный язык)

$$\lg C_A = b_0 + b_1 E_1 + b_2 E_2 + \dots + b_n E_n = b_0 + \sum_{i=1}^n b_i E_i$$



Measurement 88 (2016) 27–33



Преимущества потенциометрии

- Широкий диапазон доступных сенсорных материалов и датчиков.
- Простота изменения свойств электродов.
- Возможность определения низких концентраций (ПО большинства ионоселективных электродов $10^{-7} - 10^{-5}$ М)
- Простота в использовании
- Возможность использования в различных видах анализа – лабораторном, внелабораторном, проточном, in-situ, in-vivo, промышленном и т.д.
- Возможность создания различных конфигураций сенсоров
- Низкая стоимость

Ограничения

- Недостаточная селективность многих электродов.
- Количество доступных электродов по-прежнему значительно меньше, чем количество аналитов.

Борис Петрович Никольский

(1(14) октября 1900 – 4 января 1990)

Советский физикохимик и радиохимик,
академик АН СССР. Создал ионообменную
теорию стеклянных электродов.

1939 – 1988 – заведующий кафедрой
физической

химии ЛГУ (в н.в. СПбГУ)

1961—1963 - декан химического факультета
ЛГУ

(в н.в. СПбГУ)

