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 электронопроводящих фаз на границах которых происходит переход от электронной проводимости к ионной или наоборот.

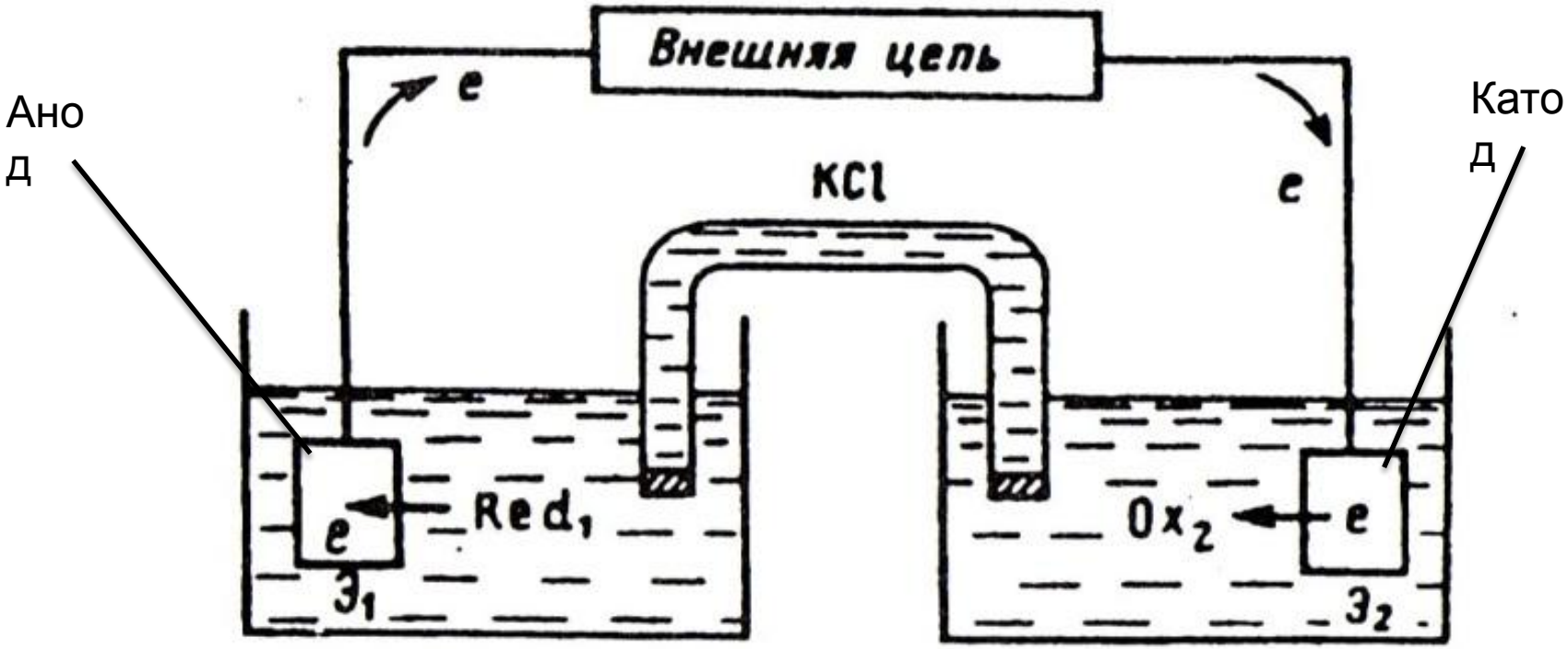
Аналитическими сигналами служат электрические параметры – потенциал, сила тока, сопротивление и т.д.

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.

$$Red_1 + Ox_2 \rightleftarrows Ox_1 + Red_2$$



$Red_1 \rightarrow Ox_1$
анодный ток

$Ox_2 \rightarrow Red_2$
катодный ток

Э1|раствор1 || раствор 2|Э2

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 полуячеек, 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.

$Pt|(Fe^{3+}/Fe^{2+})$

Электроды первого рода – обратимые редокс-пары металл М/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.

$Ag|Ag^{+}$

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

$Ag(тв)|AgCl(тв),Cl^{-}(р.)$

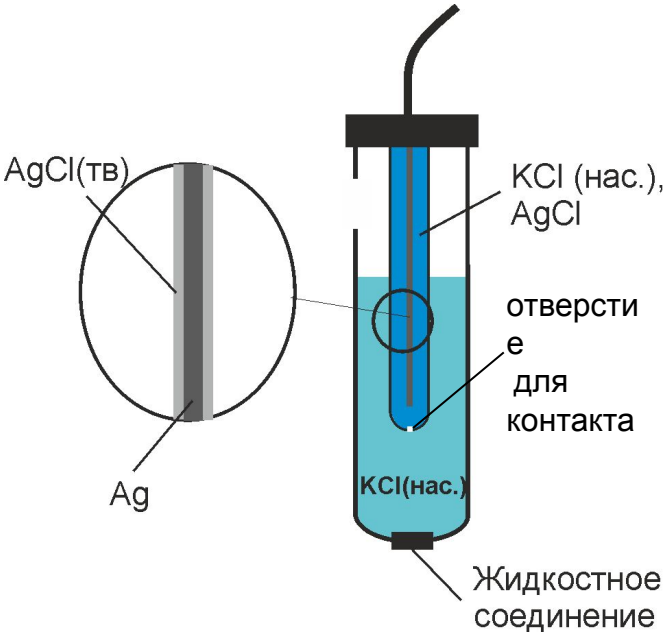
Индикаторный электрод – электрод, реагирующий на изменение концентрации аналита в растворе, при условии, что концентрация аналита существенно **не изменяется** в процессе измерения

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

Хлоридсеребрянный электрод электрод

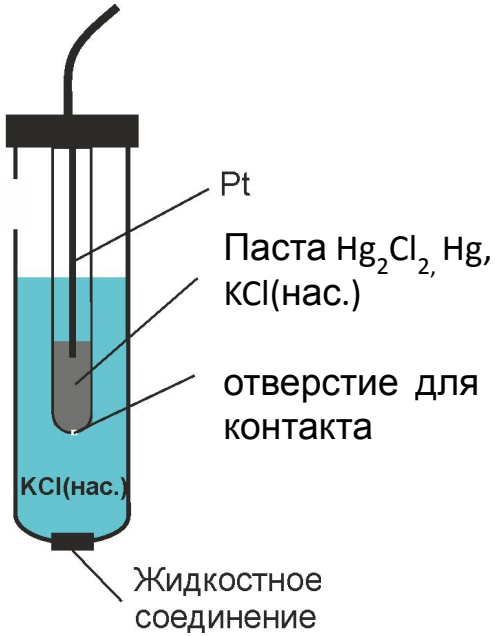


$$AgCl_{тв} + e^- \rightleftarrows Ag + Cl^-$$

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

E (KCl нас., 25 °C) = 0.222 В

Каломельный



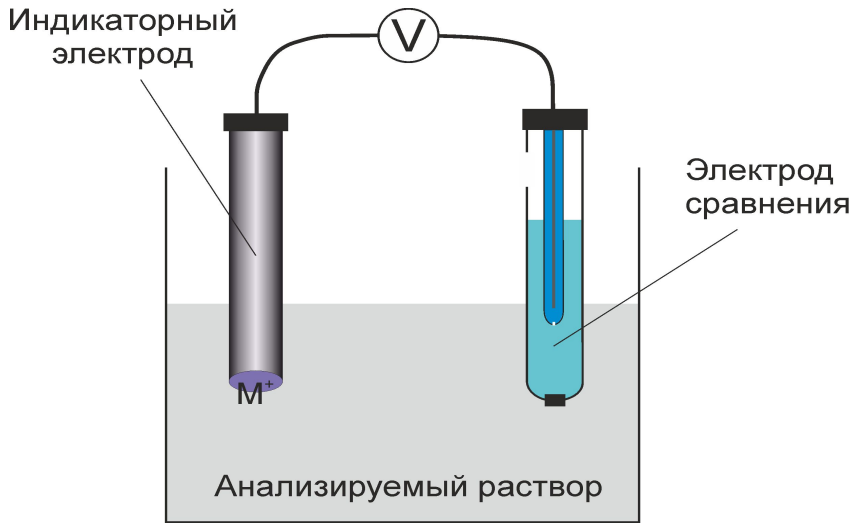
$$Hg_2Cl_{2тв} + 2e^- \rightleftarrows 2Hg + 2Cl^-$$

$$E = E^0_{Hg_2Cl_2/2Hg,2Cl^-} - 0{,}059\lg a_{Cl^-}$$

E (KCl нас., 25 °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

$$bB + dD \rightleftarrows lL + mM$$

$$\underset{Red_1}{bB} \rightleftarrows \underset{Ox_1}{lL}$$

$$\underset{Ox_2}{dD} \rightleftarrows \underset{Red_2}{mM}$$

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

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

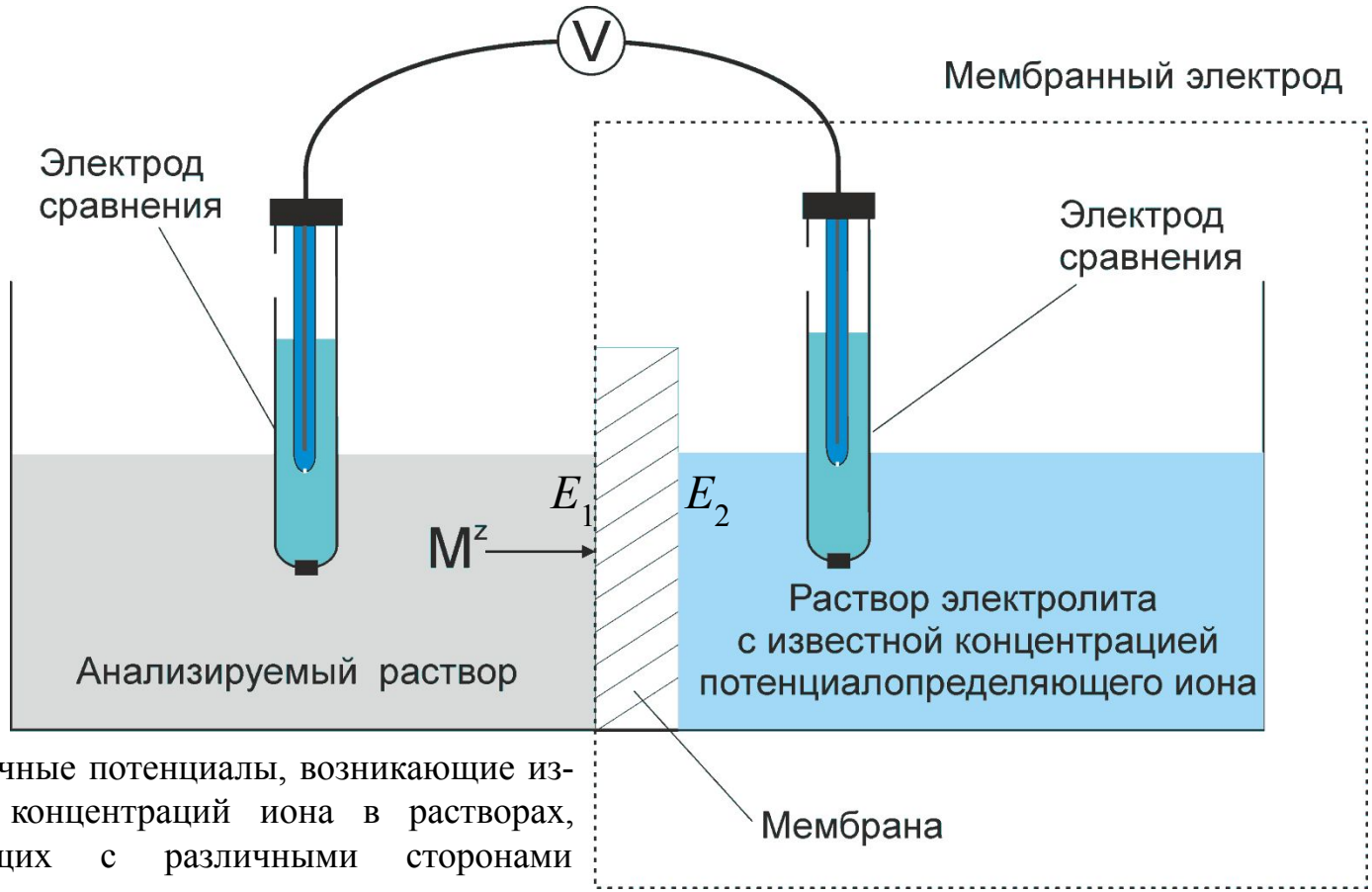
R — универсальная газовая постоянная, равная 8.31 Дж/(моль·К); *T* — температура, К;
F — постоянная Фарадея, равная 96485,35 Кл/моль;
n — число электронов, участвующих в процессе;
a – активность, моль/л
K – константа равновесия

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.

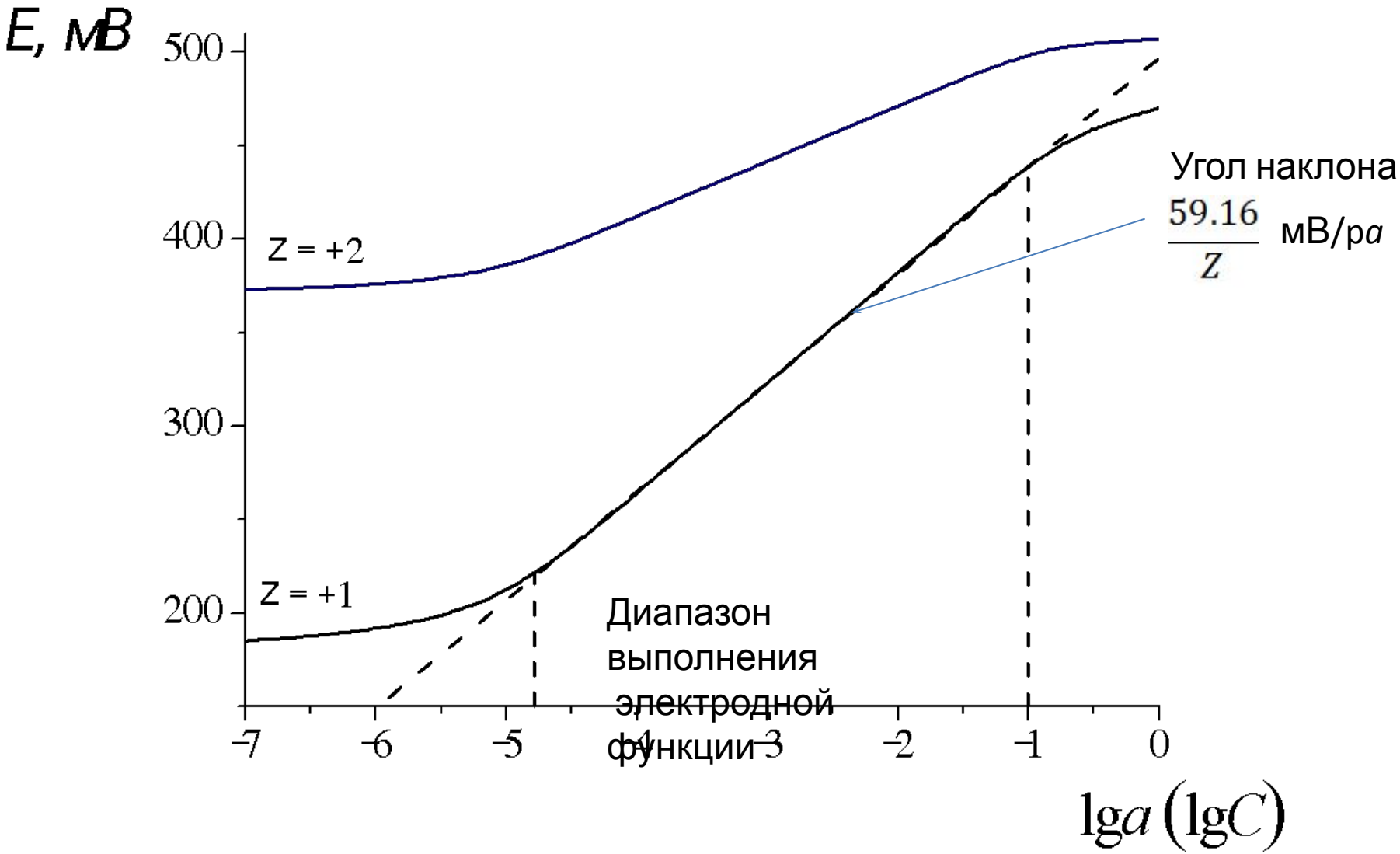


E_1, E_2 - граничные потенциалы, возникающие из-за разности концентраций иона в растворах, контактирующих с различными сторонами мембраны

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

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

Электродная функция



Селективность

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

$$A^+(\text{м.}) + B^+(\text{р.}) \rightleftarrows A^+(\text{р.}) + B^+(\text{м.})$$

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

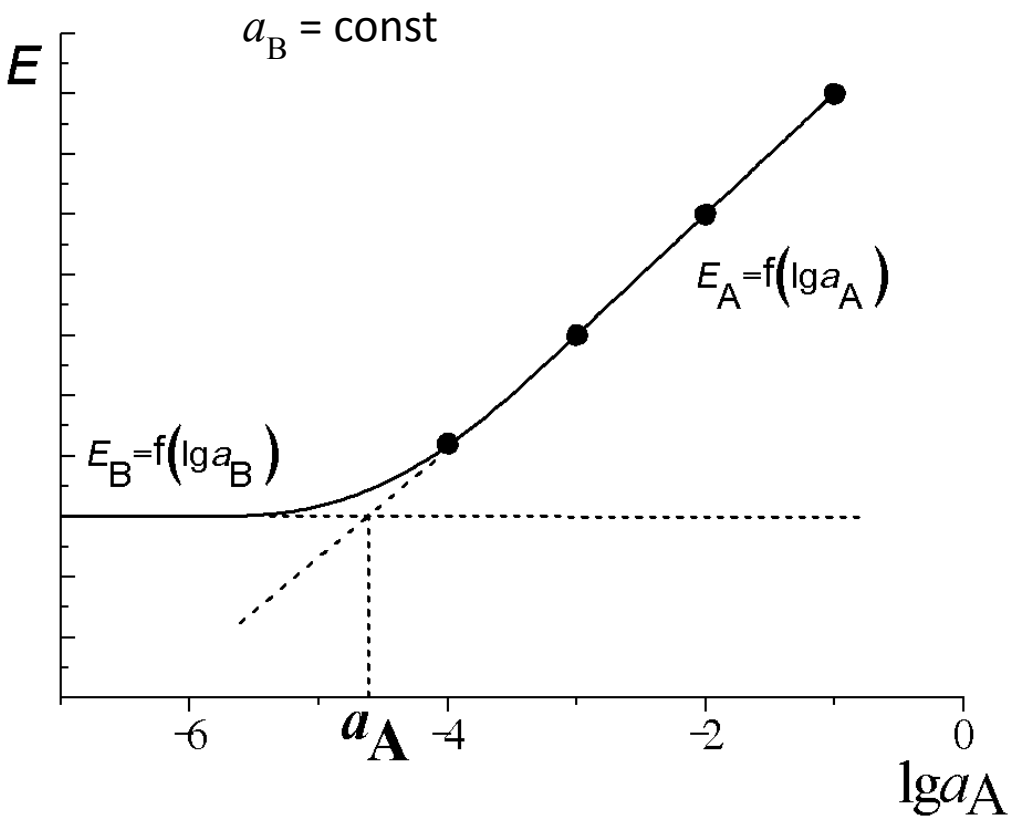
$k_{A,B}^{\text{сел}}$ - потенциометрический коэффициент селективности

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

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

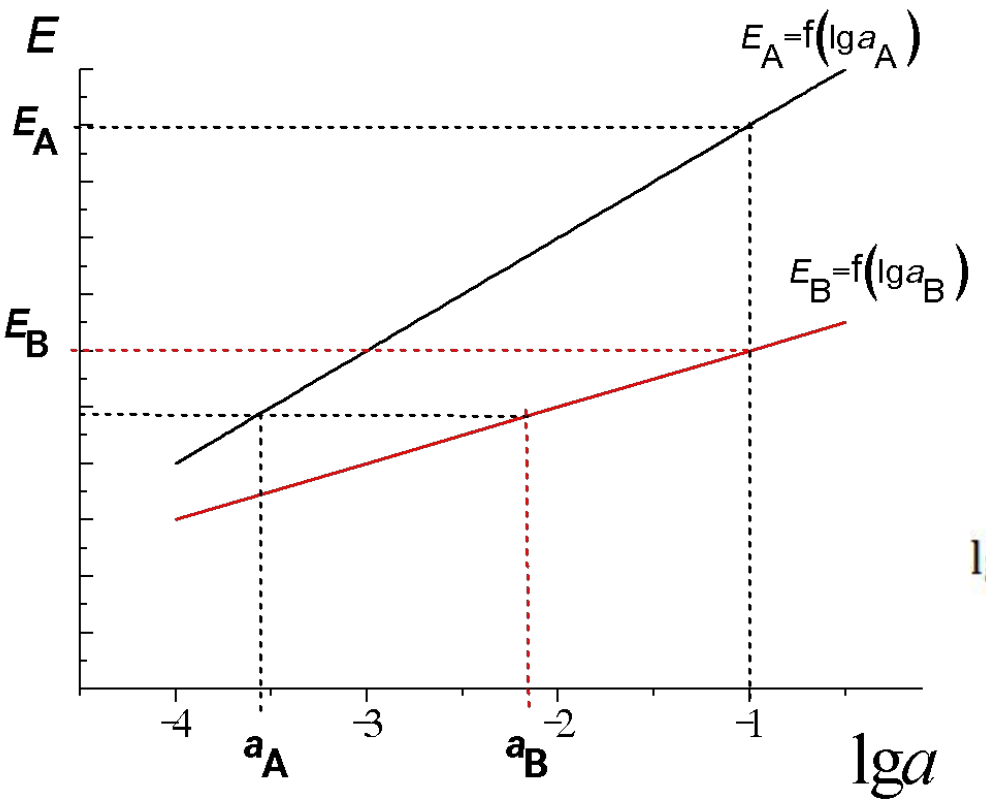
Определение коэффициента селективности

Метод смешанных растворов
(постоянной активности мешающего иона)



$$k_{A,B}^{сел} = \frac{a_A}{a_B^{z_A/z_B}}$$

Метод отдельных растворов



1. $E_A = E_B$

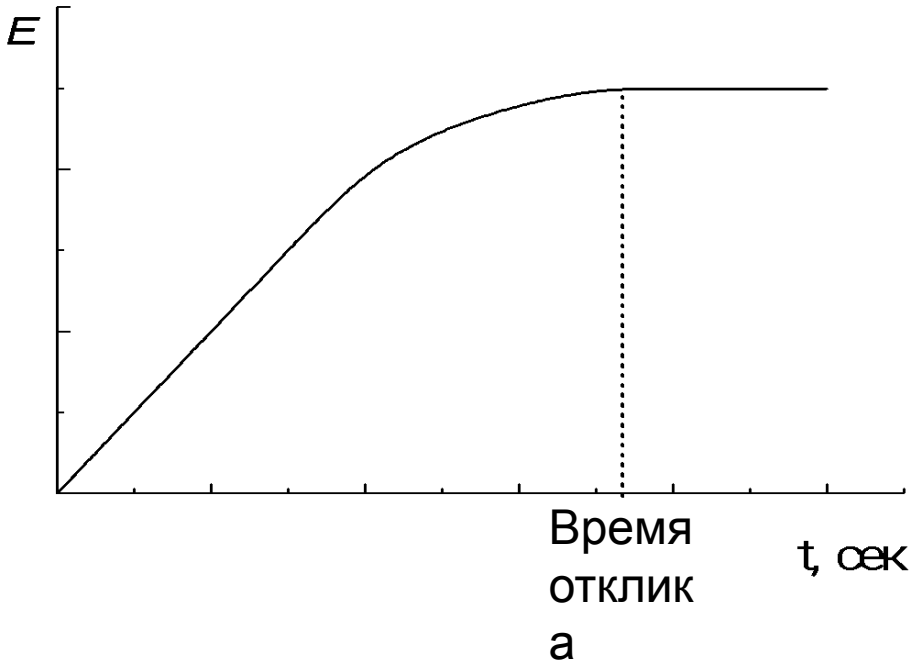
$$k_{A,B}^{сел} = \frac{a_A}{a_B^{Z_A/Z_B}}$$

2. $a_A = a_B$

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

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:

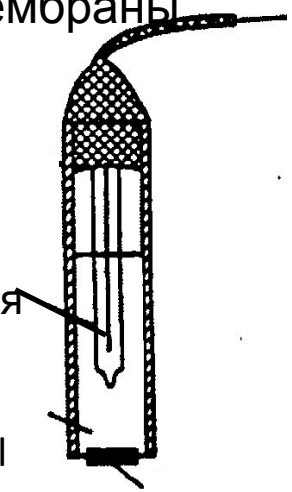
Первичные ионоселективные электроды – электроды с кристаллическими мембранами и стеклянные электроды

Электроды с подвижными носителями (жидкие, пластифицированные мембраны)

Сенсибилизированные (активированные) электроды – газочувствительные, ферментные

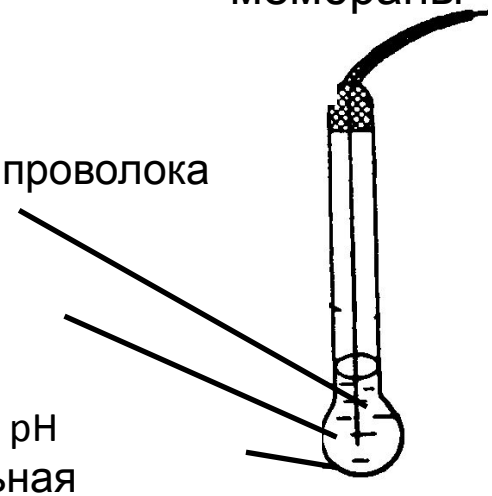
Ионоселективные электроды с твердыми мембранами

кристаллические мембраны



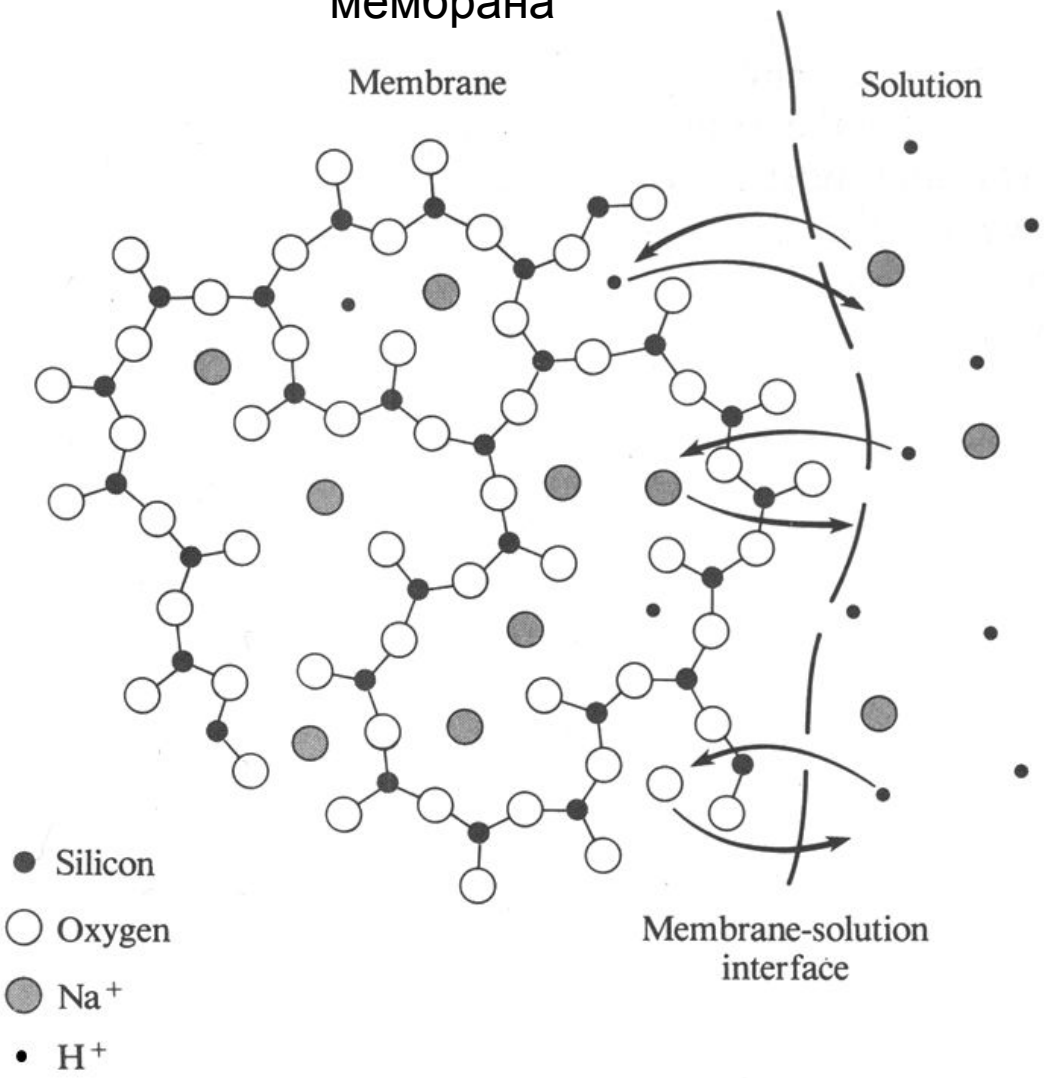
E=const+0.059lga_{F^-}

стеклянные мембраны



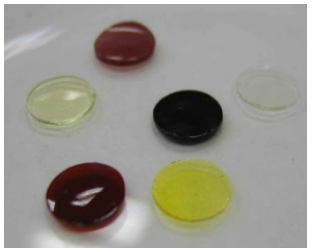
E=const+0.059lga_{H^+}

Стеклянная мембрана

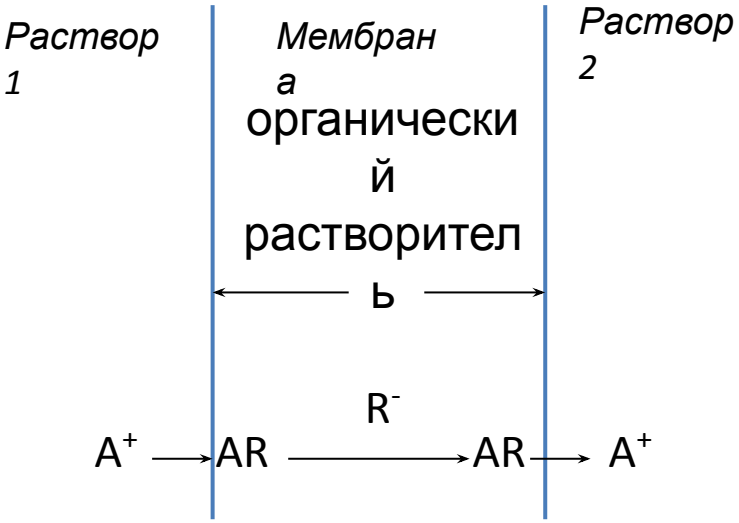


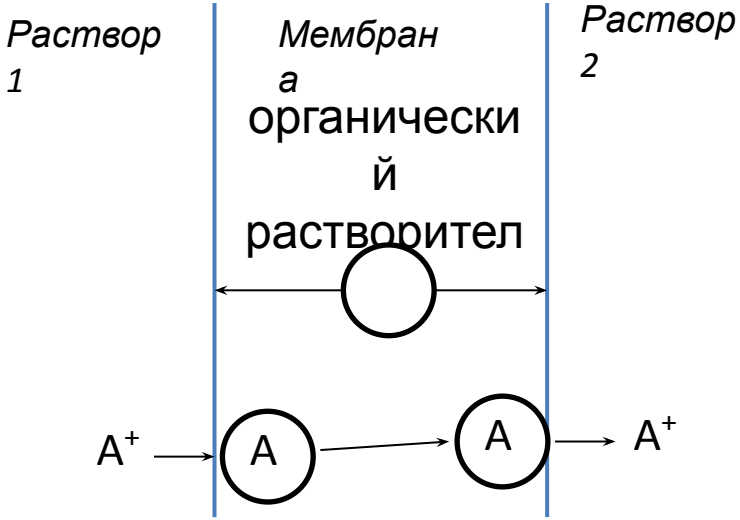
Ионоселективные электроды на основе мембран с подвижными носителями

Жидкие ионообменники (катиониты и аниониты)



Нейтральные переносчики (мембранно-активные комплексоны, нейтральные лиганды)

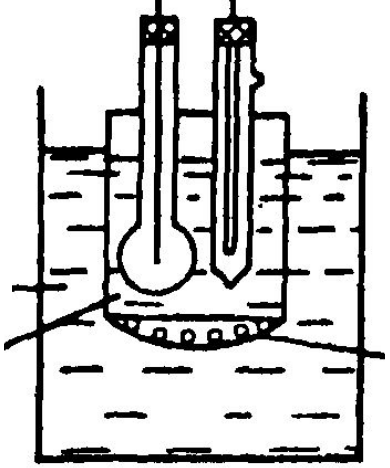




Сенсибилизированные (активированные) электроды

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 .

Определяемое вещество $\xrightarrow{\text{фермент}}$ **Ион(молекула)** $\longrightarrow$ **И.С.**
Электрод
(субстрат)

Субстракт	**Фермент**	**Потенциалопределяющий ион**	**Индикаторный электрод**
Пенициллин	Пенициллиназа	H^+	Стеклянный pH чувствительный
Мочивина	Уреаза	NH_4^+ NH_3	Стеклянный NH_4^+ чувствительный 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)

$$E_{изм} = const + s \cdot \lg C_A \qquad s = \frac{0{,}059}{z_A}$$

Метод градуировки электрода

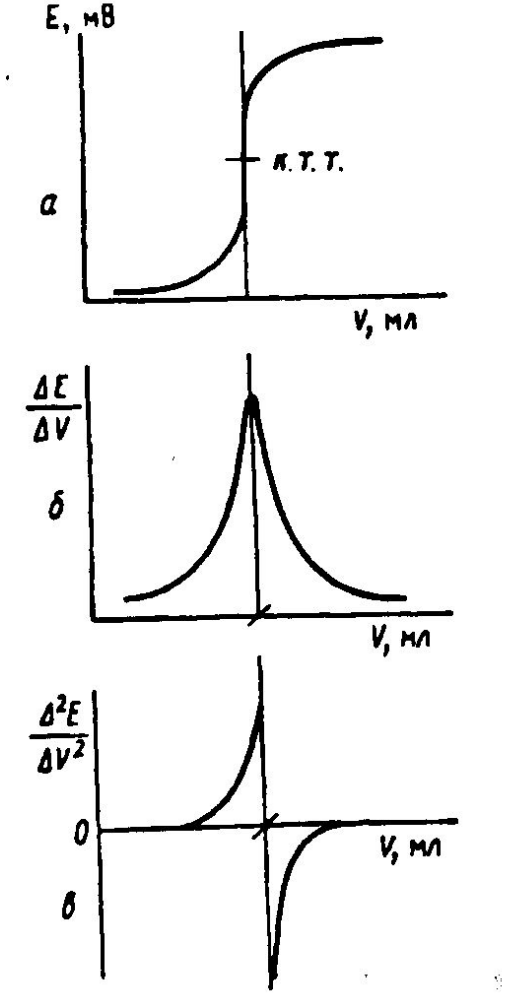
Метод градуировочного графика

Метод добавок

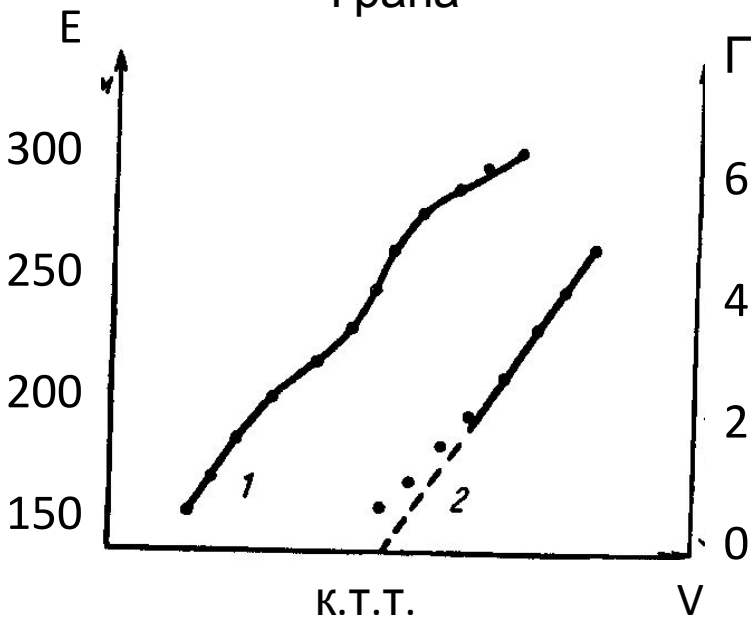
$$c_A = \frac{c_{ст} V_{ст}}{V_A + V_{ст}} \left(10^{\frac{(E_2 - E_1)}{0{,}059}} - \frac{V_A}{V_A + V_{ст}} \right)^{-1}$$

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

Потенциометрическое титрование



Метод Грана



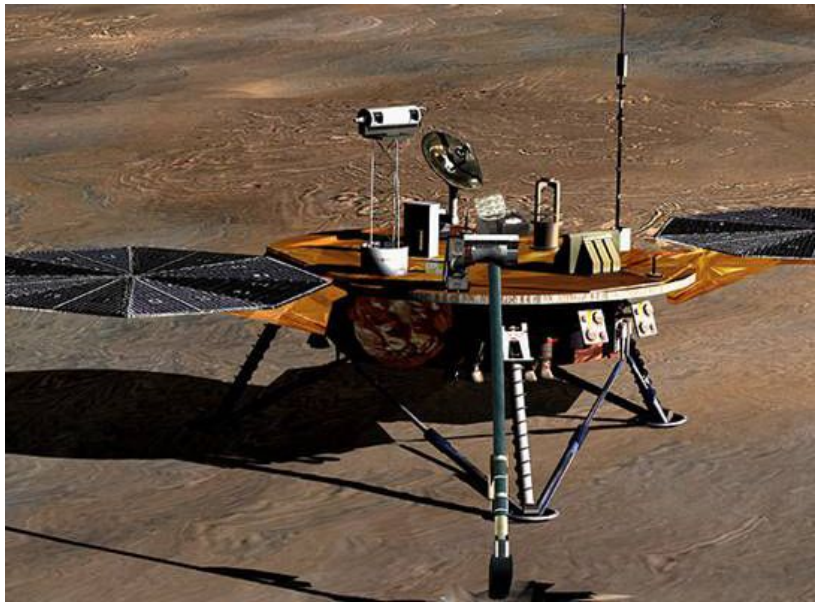
Кислотно-основного титрование сильной кислоты сильным основанием:

$Г = 10^{E/S}(V_0+V)$

слабой кислоты сильным основанием:

До т.э. $Г = 10^{E/S}V$; после т.э. $Г = 10^{-E/S}(V_0+V)$

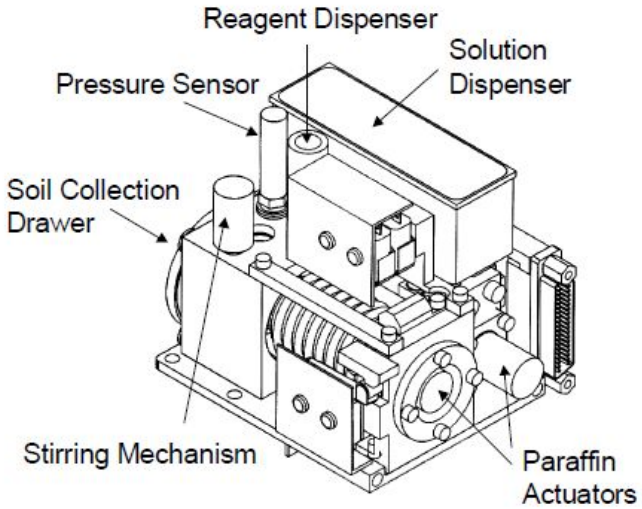
Потенциометрические сенсоры в составе химической лаборатории на марсоходе Феникс



Phoenix lander

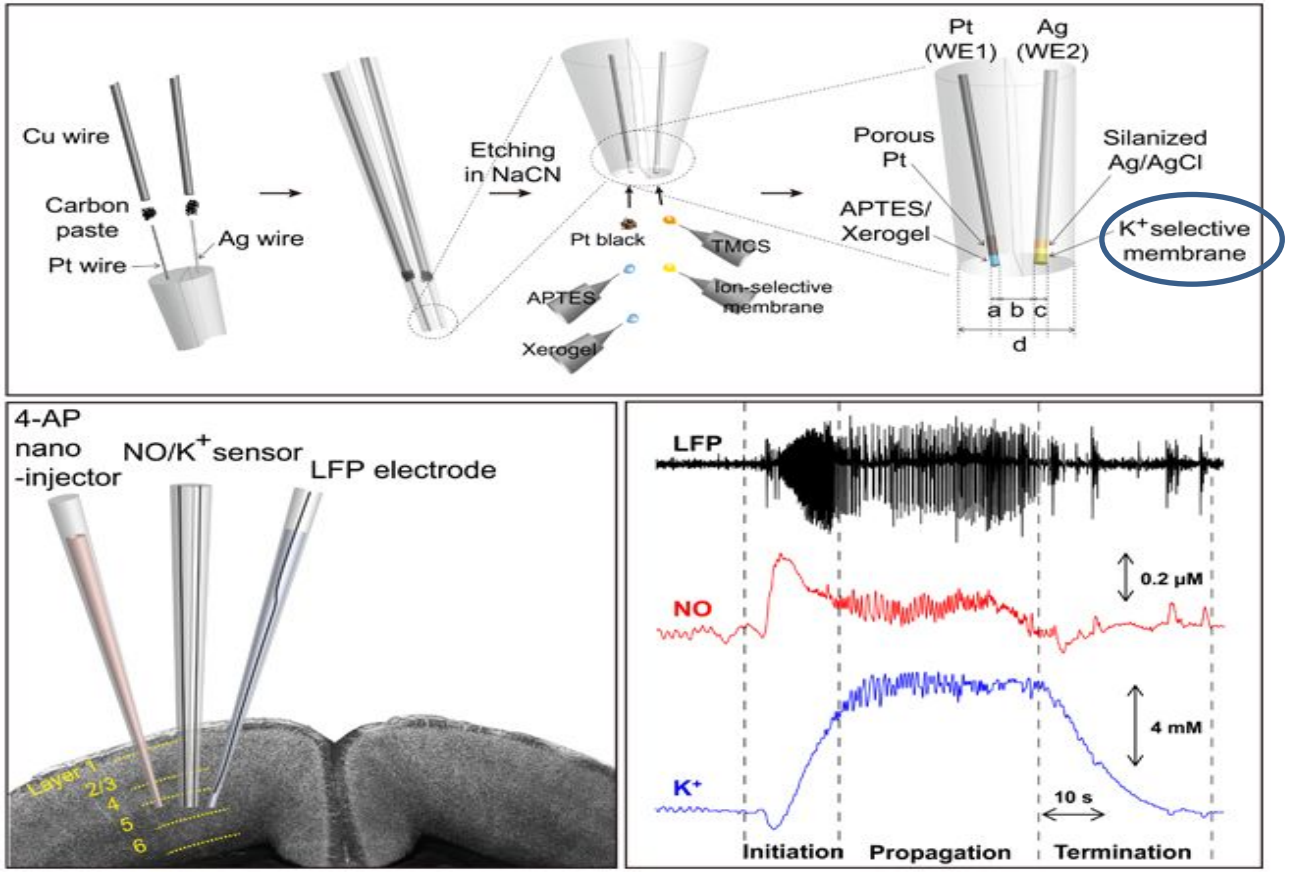
Launched 4 August 2007
Landed 25 May 2008
Last contacted 2 November 2008

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 $SO4^{2-}$ to 10^{-4} M
- Measure dissolved CO2 from 10^{-4} mg/g
- Measure dissolved O2 from 1.5 μg/g
- Detect total stable oxidants

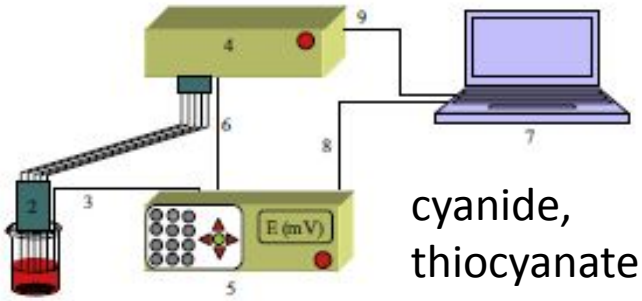
Микросенсор для мониторинга K в тканях животных, работающий в режиме реального времени



Anal. Chem. 2016, 88, 8942−8948

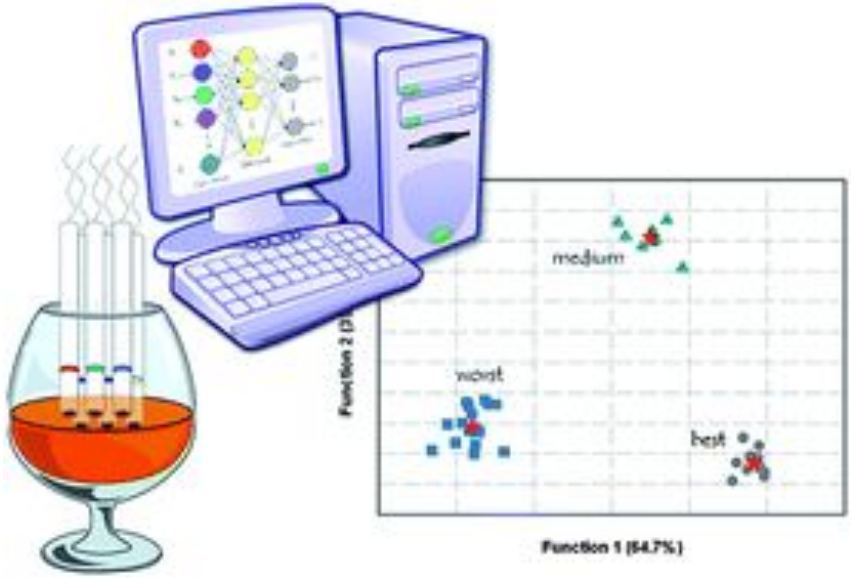
Мультисенсорные потенциометрические системы (электронный язык)

$$\lg C_A = b_0 + b_1E_1 + b_2E_2 + \ldots + b_nE_n = b_0 + \sum_{i=1}^{n} b_iE_i$$



cyanide,
thiocyanate
and iodide ions

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)