

Электрохимические Методы Анализа

Электрохимические методы анализа основаны на использовании зависимости электрических параметров (силы тока, напряжения, равновесных электродных потенциалов, электрической проводимости, количества электричества) от концентрации исследуемого вещества в растворе.

План

Электрохимические методы анализа.

Электрохимическая реакция.

Измеряемые параметры и их взаимосвязь.

Электрохимическая ячейка: гальванический элемент, электролитическая ячейка.

Индикаторные электроды и электроды сравнения, требования к ним.

Потенциал жидкостного соединения.

Классификация электрохимических методов.

Потенциометрия.

Обратимость электрохимических систем.

Способы измерения потенциала.

Металлические и мембранные индикаторные электроды.

Ионоселективные электроды, классификация, основные характеристики, примеры использования.

Потенциометрическое титрование.

Способы определения конечной точки титрования.

Достоинства метода.

План

Кулонометрия.

Законы Фарадея.

Прямая кулонометрия и кулонометрическое титрование.

Способы определения количества электричества.

Условия достижения 100% выхода по току.

Химические интеграторы тока.

Способы получения электрогенерированных титрантов.

Вольтамперометрия.

Классификация методов.

Полярография.

Условия регистрации и характеристики полярограммы.

Уравнение Ильковича.

Уравнение обратимой полярографической волны.

Способы повышения чувствительности (осциллографическая, дифференциальная, импульсная и переменноточковая полярография).

Инверсионная вольтамперометрия.

Амперометрическое титрование.

Определение неорганических и органических соединений.

Применение электрохимических методов анализа.

План

1. Сущность кондуктометрического метода анализа, виды кондуктометрии, область их применения.
2. Понятие удельной и эквивалентной электропроводности раствора, связь между ними.
3. Факторы, влияющие на электропроводность.
4. Сущность кондуктометрического титрования.
Кондуктометрическое титрование смесей.
5. Виды кривых кондуктометрического титрования.
6. Сущность высокочастотного кондуктометрического титрования, его возможности и преимущества перед низкочастотным.

Электрохимические Методы Анализа

В соответствии с рекомендациями ИЮПАК электрохимические методы анализа разделяются на два вида:

- Методы без протекания электрохимических реакций на электродах электрохимической ячейки (кондуктометрия при низких и высоких частотах);
- Методы с протеканием электрохимических реакций на электродах электрохимической ячейки в отсутствие тока (потенциометрические методы анализа) и под действием тока (кулонометрия, вольтамперометрия).

Электрохимические Методы Анализа

В соответствии с этим все электрохимические методы анализа классифицируют следующим образом:

- кондуктометрические методы анализа, основанные на использовании зависимости электрической проводимости растворов электролитов от их концентрации;
- потенциометрические методы, основанные на использовании зависимости электродвижущей силы (ЭДС) гальванического элемента от концентрации анализируемого вещества;

Электрохимические Методы Анализа

- кулонометрические методы анализа, основанные на использовании зависимости количества электричества, израсходованного на проведение электрохимической реакции с исследуемым веществом, от его концентрации в растворе;
- вольтамперометрические методы анализа, основанные на использовании явления поляризации микроэлектрода и получении поляризационных кривых, описывающих зависимость силы тока от напряжения. Полученная при этом величина предельного диффузного тока пропорциональна концентрации исследуемого иона.

Электрохимические Методы Анализа

Все указанные электрохимические методы находят применение при анализе и исследовании лекарственных веществ. Важным их преимуществом является возможность использования в широком интервале концентраций ($1 \dots 1 \cdot 10^{-9}$ М), простота, автоматизация процесса анализа, объективность.

Электрохимические Методы Анализа

Кондуктометрия

В основу кондуктометрического метода анализа положена зависимость электропроводности водных, смешанных и неводных растворов электролитов от их концентрации.

Электрическая проводимость раствора L возникает в результате диссоциации растворенного вещества и миграции ионов под действием внешнего источника напряжения и является величиной, обратной электрическому сопротивлению R (Ом):

$$L = \frac{1}{R}.$$

Единица измерения электрической проводимости получила название сименс (См): $1 \text{ См} = \text{Ом}^{-1}$.

Электрохимические Методы Анализа

Кондуктометрия

В поле электрического тока ионы, движущиеся в растворе, испытывают тормозящее действие со стороны молекул растворителя и окружающих их противоположно заряженных ионов, что обуславливает релаксационный и электрофоретический эффекты. Результатом такого тормозящего действия является сопротивление раствора электролита R , которое на участке l с сечением S определяется соотношением:

$$R = \rho \frac{l}{S}.$$

Единица измерения электрической проводимости получила название сименс (См): $1 \text{ См} = \text{Ом}^{-1}$.

Электрохимические Методы Анализа

Кондуктометрия

Величина ρ , равная сопротивлению куба с длиной ребра 1 см, называется удельным сопротивлением, а величина, обратная ей, удельной электропроводностью χ :

$$\chi = \frac{1}{\rho}, \quad \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}, \quad \text{или} \quad \text{См} \cdot \text{см}^{-1},$$

Где χ - Электропроводность 1 см³ раствора, находящегося между электродами площадью 1 см² каждый, расстояние между которыми 1 см при напряжении электрического поля 1 В/см:

$$\chi = \alpha \cdot C \cdot F \cdot (Z_+ \cdot U_+ + Z_- \cdot U_-),$$

Электрохимические Методы Анализа

Кондуктометрия

$$\chi = \alpha \cdot C \cdot F \cdot (Z_+ \cdot U_+ + Z_- \cdot U_-),$$

где α - степень диссоциации электролита;

C – концентрация электролита, моль/см³;

F – число Фарадея (96500 Кл);

U_+ , U_- , Z_+ , Z_- - подвижности и заряды катионов и анионов соответственно.

Удельная электропроводность раствора электролита χ , как правило, возрастает с увеличением концентрации до известного предела, а затем снижается, то есть, проходит через максимум. Это объясняется уменьшением подвижности ионов при возрастании их концентрации вследствие существования «ионной атмосферы» вокруг каждого иона.

Электрохимические Методы Анализа

Кондуктометрия

Более удобной характеристикой раствора электролита является его эквивалентная электропроводность λ (См • см²/моль • экв) – проводимость слоя электролита толщиной 1 см, помещенного между электродами такой площади, чтобы объем электролита между ними содержал 1 моль растворенного вещества.

Удельная и эквивалентная электропроводности связаны между собой следующим уравнением:

$$\lambda = \frac{\chi \cdot 1000}{C} = \chi \cdot V,$$

где C – концентрация электролита, моль/дм³;

V – объем раствора, в котором находится 1 моль вещества, см³.

Электрохимические Методы Анализа

Кондуктометрия

Молярная электрическая проводимость раствора электролита увеличивается с разбавлением и достигает максимума при бесконечном разбавлении (λ_{∞}).

Предельная электропроводность λ_{∞} зависит от природы электролита и температуры и равна сумме предельных молярных электрических проводимостей катионов и анионов λ_{∞}^{+} , λ_{∞}^{-} :

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{\infty}^{+} + \lambda_{\infty}^{-},$$

Электрохимические Методы Анализа

Кондуктометрия

Значения λ_{∞}^{+} и λ_{∞}^{-} при 25°C для некоторых катионов и анионов

Катион	λ_{∞}^{+} , См · см ²	Анион	λ_{∞}^{-} , См · см ²
H ⁺	349,8	ОН ⁻	198,3
K ⁺	73,5	Cl ⁻	76,35
N(C ₅ H ₁₁) ₄ ⁺	17,4	CH ₃ COO ⁻	40,9
Na ⁺	50,1	HSO ₄ ⁻	52,0

Электрохимические Методы Анализа

Кондуктометрия

По приведенным данным видно, что ионы H^+ и OH^- обладают аномально высокими значениями электропроводности в сравнении с другими ионами, что объясняет высокое значение удельной электропроводности в растворах сильных кислот и оснований.

Электрохимические Методы Анализа

Кондуктометрия

С ростом концентрации молярная электропроводность раствора уменьшается. Для сильного 1-1 валентного электролита (например, NaCl, HCl, KBr и др.) она может быть рассчитана по уравнению:

$$\lambda = \lambda_{\infty} - (A + B\lambda_{\infty}) \cdot \sqrt{C},$$

Где A и B – величины, зависящие от температуры, вязкости раствора и диэлектрической проницаемости растворителя.

Молярная электропроводность катионов и анионов имеет большое значение в кондуктометрии, т.к. на основе этих величин можно предвидеть характер изменений электропроводности растворов в процессе титрования.

Электрохимические Методы Анализа

Классификация кондуктометрических методов анализа

Прямая кондуктометрия

Основана на измерении удельной электропроводности (χ) растворов электролитов в специальных кондуктометрических ячейках, основным элементом которых являются два платиновых электрода.

В определенных пределах концентраций растворов наблюдается прямо пропорциональная зависимость между χ и концентрацией электролита, что используется в количественном анализе. При этом надо учитывать, что регистрируемый аналитический сигнал не избирателен, т.к. электрическая проводимость раствора является аддитивной величиной и определяется наличием всех ионов в растворе.

Электрохимические Методы Анализа

Классификация кондуктометрических методов анализа

Прямая кондуктометрия

В прямой кондуктометрии измерения проводятся с использованием переменного тока частотой 50-10000 Гц, что позволяет избежать поляризации электродов при измерениях.

Прямая кондуктометрия успешно используется для оценки чистоты растворителей, для определения констант диссоциации электролитов, состава и констант устойчивости комплексных соединений, растворимости малорастворимых электролитов.

Электрохимические Методы Анализа

Классификация кондуктометрических методов анализа

Низкочастотное кондуктометрическое титрование

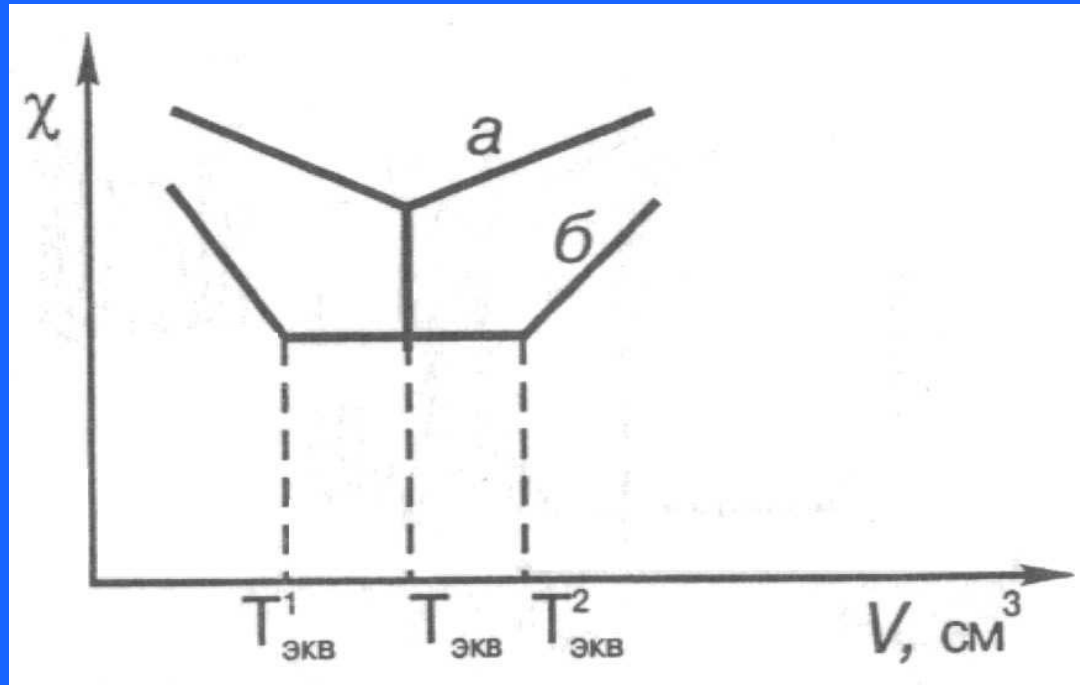
Метод основан на использовании химической реакции, в результате которой происходит заметное изменение электропроводности раствора. В кондуктометрическом титровании применяют реакции: нейтрализации, комплексообразования, окисления-восстановления, осаждения. Электропроводность раствора изменяется по мере добавления титранта и фиксируется графически.

Полученную зависимость называют *кривой кондуктометрического титрования*.

Электрохимические Методы Анализа

Классификация кондуктометрических методов анализа

Низкочастотное кондуктометрическое титрование



Кривые кондуктометрического титрования:

а — однокомпонентный раствор;

б — двухкомпонентный раствор.

Электрохимические Методы Анализа

Классификация кондуктометрических методов анализа

Низкочастотное кондуктометрическое титрование

Точку эквивалентности ($T_{\text{ЭКВ}}$) определяют пересечением линейных участков кривой. Для получения резкого излома на кривых титрования необходимо учитывать эффект разбавления. Для получения воспроизводимых результатов в кондуктометрическом титровании необходимо учитывать зависимость удельной электропроводности χ от следующих факторов: констант диссоциации всех компонентов, участвующих в химической реакции, константы автопротолиза растворителя, подвижности ионов, ионной силы раствора и др. Значительно расширяет возможности кондуктометрического метода анализа использование неводных органических растворителей.

Электрохимические Методы Анализа

Классификация кондуктометрических методов анализа

Низкочастотное кондуктометрическое титрование

К преимуществам метода низкочастотного кондуктометрического титрования необходимо отнести следующее:

- *возможность дифференциального титрования смеси кислот или оснований;*
- *титрование мутных или окрашенных растворов;*
- *титрование слабо гидролизующихся солей;*
- *высокая чувствительность (предел обнаружения – 10^{-4} моль/дм³);*
- *достаточно высокая точность анализа (относительная ошибка титрования не превышает $\pm 2\%$).*

Электрохимические Методы Анализа

Классификация кондуктометрических методов анализа

Высокочастотное кондуктометрическое титрование

Метод основан на измерении высокочастотной электрической проводимости раствора в зависимости от концентрации определяемого электролита в процессе титрования.

Высокочастотное титрование – вариант бесконтактного кондуктометрического метода анализа, в котором исследуемый раствор подвергают действию электрического поля высокой частоты (от 1 до 100 МГц). При повышении частоты внешнего электрического поля электропроводность растворов электролитов увеличивается (эффект Дебая-Фалькенгагена), поскольку уменьшается амплитуда колебаний ионов в поле переменного тока, период колебаний становится сравнимым со временем релаксации ионной атмосферы и тормозящий релаксационный эффект снимается.

Электрохимические Методы Анализа

Классификация кондуктометрических методов анализа

Высокочастотное кондуктометрическое титрование

Поле высокой частоты вызывает деформационную и ориентационную поляризацию молекулы; в результате этого возникают кратковременные токи, изменяющие электропроводность, диэлектрические свойства и магнитную проницаемость растворов. Таким образом, высокочастотное титрование имеет, как правило, более высокую чувствительность, чем низкочастотное.

Электрохимические Методы Анализа

Классификация кондуктометрических методов анализа

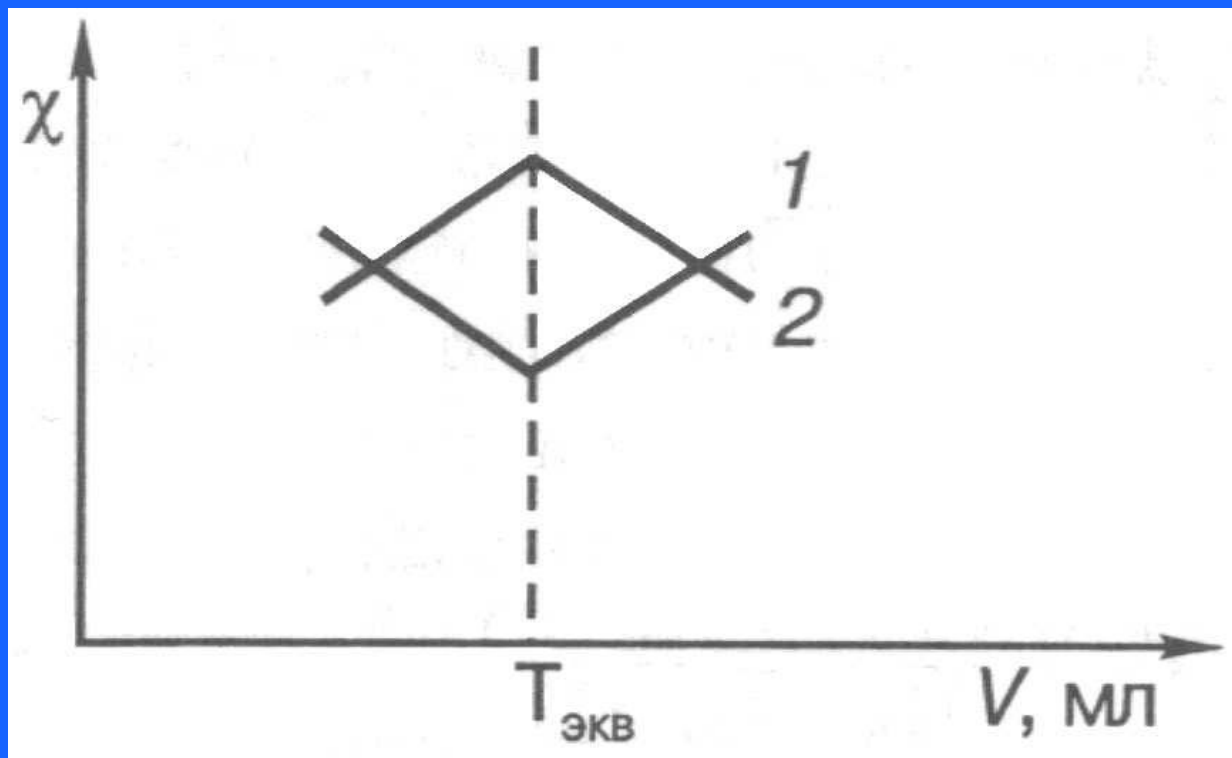
Высокочастотное кондуктометрическое титрование

Точку эквивалентности находят пересечением прямолинейных участков кривой титрования. Форма кривой высокочастотного кондуктометрического титрования зависит от частоты приложенного электрического поля, концентраций растворов электролита и титранта, типа электролитической ячейки.

Электрохимические Методы Анализа

Классификация кондуктометрических методов анализа

Высокочастотное кондуктометрическое титрование



Кривые высокочастотного титрования

Электрохимические Методы Анализа

Классификация кондуктометрических методов анализа

Высокочастотное кондуктометрическое титрование

Метод позволяет проводить определения, нижний предел концентраций которых 10^{-5} моль/дм³; относительная ошибка $\pm 2\%$.

Основные достоинства метода:

- возможность анализировать агрессивные растворы, пасты, эмульсии;
- при титровании исключена поляризация электродов, не контактирующих с исследуемым раствором, а также их химическое взаимодействие с компонентами раствора.

Электрохимические Методы Анализа

Методика кондуктометрических определений

Прямая кондуктометрия

Кондуктометрические определения проводят обычно с использованием тока переменной частоты, реже – постоянного. Для измерения электропроводности или электрического сопротивления исследуемых растворов используются специальные приборы – кондуктометры, в которых в качестве источника переменного тока с частотой 50-10000 Гц применяются генераторы звуковых частот; в промышленных кондуктометрах может быть использован ток обычной сети – 50 Гц.

Электрохимические Методы Анализа

Методика кондуктометрических определений

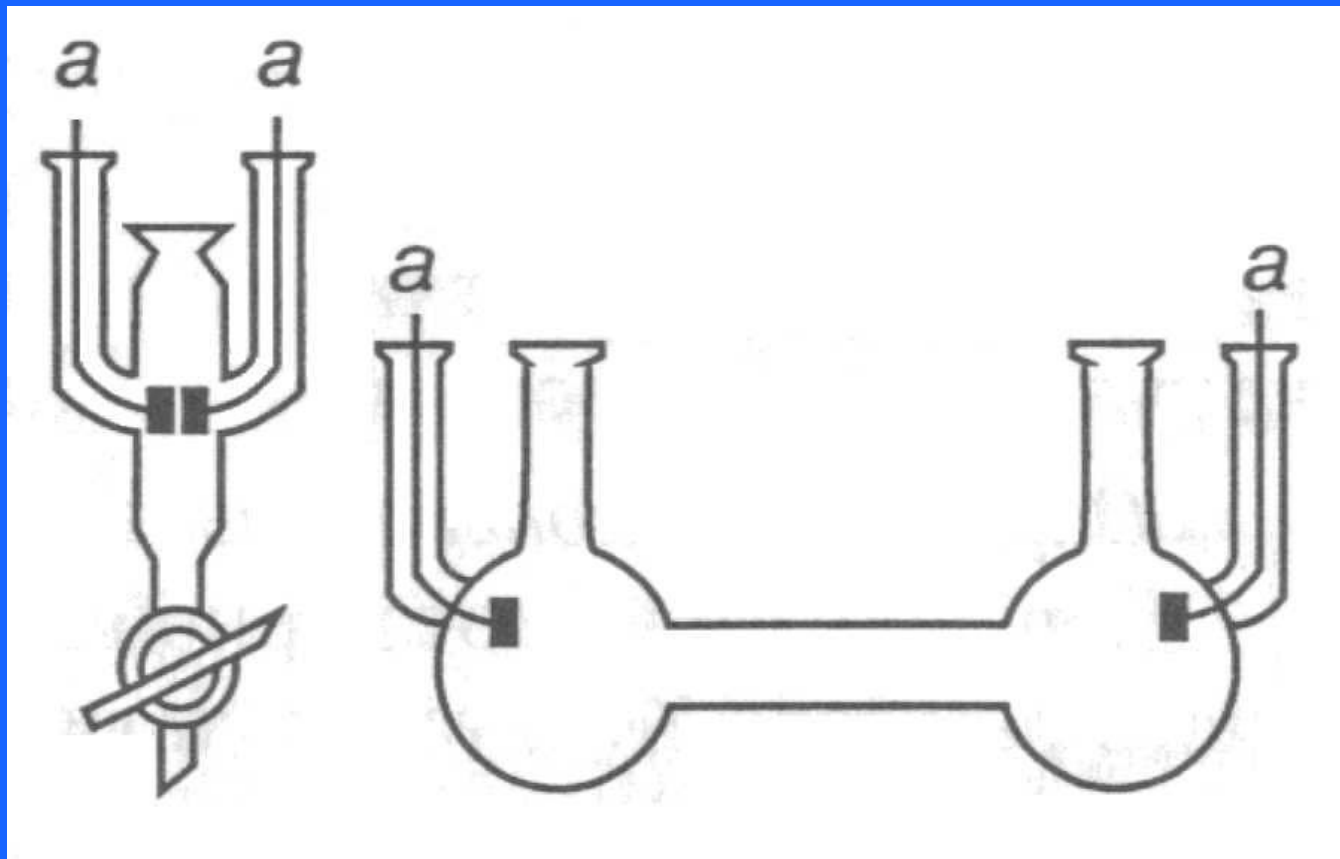
Прямая кондуктометрия

Измерение электропроводности или электрического сопротивления исследуемого раствора проводят в электрохимической ячейке, представляющей собой стеклянный сосуд с вмотированными в нем пластинчатыми платиновыми электродами a , которые перед кондуктометрическими определениями платинируют.

Электрохимические Методы Анализа

Методика кондуктометрических определений

Прямая кондуктометрия



Кондуктометрические ячейки

Электрохимические Методы Анализа

Методика кондуктометрических определений

Прямая кондуктометрия

Конструкция ячейки должна отвечать интервалу измеряемых электрических сопротивлений, а константа ячейки при измерениях должна оставаться постоянной. Константа ячейки K , см^{-1} , определяется площадью электродов S , см^2 , расстоянием между ними l , см , и зависит от формы посуды и объема раствора:

$$K = \frac{l}{S}.$$

Для измерения константы ячейки используют стандартные растворы КСl с известными значениями электропроводности при различных температурах.

Электрохимические Методы Анализа

Методика кондуктометрических определений

Прямая кондуктометрия

Измерив сопротивление R ячейки, заполненной раствором KCl , и используя табличные значения χ , вычисляют константы ячейки K по уравнению:

$$K = \chi \cdot R.$$

Удельная электропроводность χ водных растворов

Концентрация раствора KCl , моль/дм ³	χ (См·см ⁻¹) при различных значениях температуры, °С				
	5	10	15	20	25
1,000	0,07414	0,08319	0,09252	0,10207	0,11180
0,1000	0,00822	0,00933	0,01048	0,01167	0,01288
0,0100	0,00090	0,00102	0,00115	0,00128	0,00141

Электрохимические Методы Анализа

Методика кондуктометрических определений

Платинирование электродов

Электролитическую ячейку заполняют 3%-ным раствором платино-хлороводородной кислоты и 0,02-0,03%-ным раствором свинца ацетата до полного углубления электродов и пропускают ток плотностью 20-30мкА/см², изменяя его направление через каждую минуту. Платинирование продолжают 5-10 мин, после чего электроды промывают дистиллированной водой.

Электрохимические Методы Анализа

Методика кондуктометрических определений

Определение константы электролитической ячейки

В ячейку отбирают мерной пипеткой 15-20 см³ 0,01 М стандартного раствора КСl, термостатируют и измеряют сопротивление R раствора. Потом промывают ячейку, заполняют 0,1 М стандартным раствором КСl и измеряют сопротивление. Вычисляют константу ячейки (K) для обоих растворов по формуле

$$K = \chi \cdot R.$$

И находят среднюю величину. Удельную электропроводность χ берут из приведенной ранее таблицы.

Электрохимические Методы Анализа

Низкочастотное титрование

Аликвотную часть исследуемого раствора мерной пипеткой переносят в электролитическую ячейку кондуктометра и титруют соответствующим стандартным раствором, который прибавляют порциями по 1,0-0,5 см³. После добавления каждой новой порции титранта раствор перемешивают с помощью магнитной мешалки или пропусканием через раствор инертного газа и измеряют электропроводность раствора L . Результаты измерений заносят в табл. «Результаты кондуктометрических титрований»

Электрохимические Методы Анализа

Низкочастотное титрование

Результаты кондуктометрических титрований

$V_{\text{титранта}},$ см^3	R	$L = \frac{1}{R}$	$A = \frac{V_0 + V}{V_0}$	$L' = A \cdot L$	$\chi = KL' = \frac{KA}{R}$

где A – поправочный коэффициент на разбавление раствора;

V_0 – объем исследуемого раствора, взятый для титрования, см^3 ;

V – объем добавленного титранта, см^3 ;

L – электропроводность раствора, приведенная к начальному объему.

Электрохимические Методы Анализа

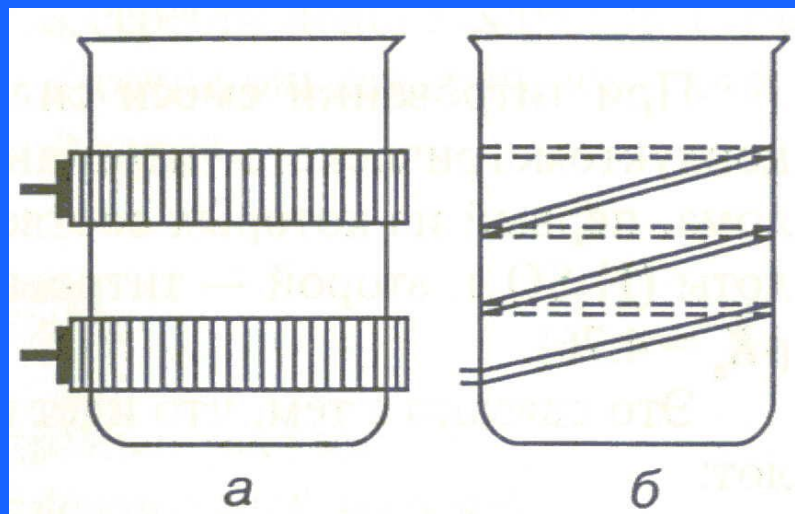
Низкочастотное титрование

По полученным данным строят график кондуктометрического титрования в координатах χ - V , определяют точку эквивалентности и рассчитывают результаты по формулам титриметрического анализа.

Электрохимические Методы Анализа

Высокочастотное титрование

В высокочастотном титровании используют электролитические ячейки, в которых исследуемый электролит не имеет прямого контакта с электродами и связан с измерительной цепью индуктивно или через емкость, поэтому электроды могут быть изготовлены из любого металла.



Емкостная (а) и индуктивная (б) ячейки

Электрохимические Методы Анализа

Высокочастотное титрование

Электродная ячейка представляет собой тонкостенный стеклянный сосуд, на наружной стенке которого монтируется или спираль из провода, или изолированные друг от друга обкладки, подключенные к высокочастотному генератору. Емкостные ячейки используются для анализа растворов с низкой электропроводностью, индуктивные – с высокой.

Электрохимические Методы Анализа

Высокочастотное титрование

Исследуемый раствор переносят в стакан электродной ячейки и, добавляя дистиллированную воду, устанавливают уровень раствора в стакане на 3-5 мм выше верхней границы электрода ячейки. Затем включают тумблер «Мешалка» и ручкой «Перемешивание» устанавливают скорость, при которой глубина образовавшейся воронки не превышает 5-6 мм.

Электрохимические Методы Анализа

Высокочастотное титрование

Порциями по $1,00 \text{ см}^3$ прибавляют титрант, регистрируя показания прибора в ходе титрования. Строят кривую кондуктометрического титрования в координатах: показания прибора – $V_{\text{титранта}}$, по излому кривой находят эквивалентный объем и рассчитывают результаты по формулам титриметрического анализа.

Электрохимические Методы Анализа

Потенциометрия

ПЛАН

1. Зависимость ЭДС электрохимической цепи с переносом и без переноса от активности потенциалопределяемых ионов.
2. Электроды сравнения и индикаторные электроды. Их назначение и выбор при потенциометрических измерениях.
3. Метод прямой потенциометрии. Его преимущества и недостатки.
4. Метод потенциометрического титрования, его возможности.
5. Выбор индикаторных электродов для различных видов потенциометрического титрования.
6. Виды кривых потенциометрического титрования.
7. Способы определения точки эквивалентности при потенциометрическом титровании.

Электрохимические Методы Анализа

Потенциометрия

Метод анализа основан на использовании зависимости ЭДС электрохимической цепи от активности исследуемого иона в растворе, описываемой уравнением Нернста:

$$E = E_0 + \frac{S}{n} \lg a,$$

где E_0 – стандартная ЭДС электрохимической цепи;

n – заряд исследуемого иона с соответствующим знаком;

a – активность исследуемого тона;

S – крутизна электродной функции индикаторного электрода. Для идеального электрода $S = 2,303 RT/F$, где R – газовая постоянная; T – абсолютная температура; F – постоянная Фарадея (96500 Кл). При 25°C $S = 0,0591$ В.

Электрохимические Методы Анализа

Потенциометрия

В потенциометрических методах анализа используют электрохимические цепи, состоящие из двух электродов: индикаторного и электрода сравнения.

Индикаторным называют электрод, потенциал которого зависит от концентрации исследуемого раствора в соответствии с уравнением Нернста.

Электродом сравнения называют электрод, потенциал которого имеет постоянное значение.

Если оба электрода погружены в исследуемый раствор, то такая цепь называется цепью без переноса; если электрод сравнения соединяется с исследуемым раствором через солевой мостик, то это – цепь с переносом. Чаще используют цепь с переносом.

Электрохимические Методы Анализа

Потенциометрия

ЭДС цепи (E) равна разности потенциалов электродов сравнения (E_{cp}) и индикаторного ($E_{ин}$):

$$E = E_{cp} - E_{ин} + E_D,$$

где E_D – диффузный потенциал, возникающий на границе раздела двух жидкостных фаз электрохимической цепи.

Если выразить $E_{ин}$ через уравнение Нернста и учесть соотношение $a = f \cdot C$ (где f – коэффициент активности, C – концентрация исследуемого иона), то получим выражение, которое лежит в основе всех потенциометрических методов анализа:

$$E = E_0 - \frac{2,303RT}{nF} \lg C - \frac{2,303RT}{nF} \lg f + E_D$$

где E_0 – стандартная ЭДС электрохимической цепи.

Электрохимические Методы Анализа

Потенциометрия

В качестве солевого мостика обычно используют растворы солей с близкими значениями подвижностей катиона и аниона: KCl , KNO_3 и др. Мостик снижает E_D – диффузный потенциал – практически до нуля.

Электрохимические Методы Анализа

Классификация потенциометрических методов анализа

Прямая потенциометрия или ионометрия

Метод прямой потенциометрии (ионометрии) основан на определении концентрации исследуемого иона по величине ЭДС электрохимической цепи с индикаторным электродом, селективным к этому иону.

Для определения концентраций по измеренной величине ЭДС в ионометрии чаще всего используют два метода: метод градуировочного графика и метод добавок.

Электрохимические Методы Анализа

Классификация потенциометрических методов анализа

Прямая потенциометрия или ионометрия

Метод градуировочного графика

Готовят серию стандартных растворов. Измеряют ЭДС цепи со стандартными растворами и строят график в координатах: ЭДС- $\lg C$. Затем измеряют ЭДС цепи с исследуемым раствором и по графику определяют его концентрацию. В стандартные и анализируемые растворы предварительно вводят индифферентный электролит с высокой концентрацией (1 М и выше) для создания постоянной ионной силы раствора.

В некоторых случаях градуируют непосредственно шкалу иономера или рН-метра, например, при измерении рН растворов.

Электрохимические Методы Анализа

Классификация потенциометрических методов анализа

Прямая потенциометрия или ионометрия

Метод добавок

Измеряют ЭДС цепи с исследуемым раствором, а затем в него вводят точно известный объем (добавку) стандартного раствора и снова измеряют ЭДС. По величине изменения ЭДС рассчитывают концентрацию анализируемого раствора:

$$C_{ан} = \frac{C_{ст} \frac{V_{ст}}{V_{ан} + V_{ст}}}{10^{\frac{\Delta E}{S}} - \frac{V_{ан}}{V_{ан} + V_{ст}}},$$

где $C_{ст}$ – концентрация стандартного раствора; $V_{ст}$ – объем добавленного стандартного раствора; $V_{ан}$ – объем анализируемого раствора; ΔE – изменение ЭДС; S – крутизна электродной функции индикаторного электрода.

Электрохимические Методы Анализа

Классификация потенциометрических методов анализа

Прямая потенциометрия или ионометрия

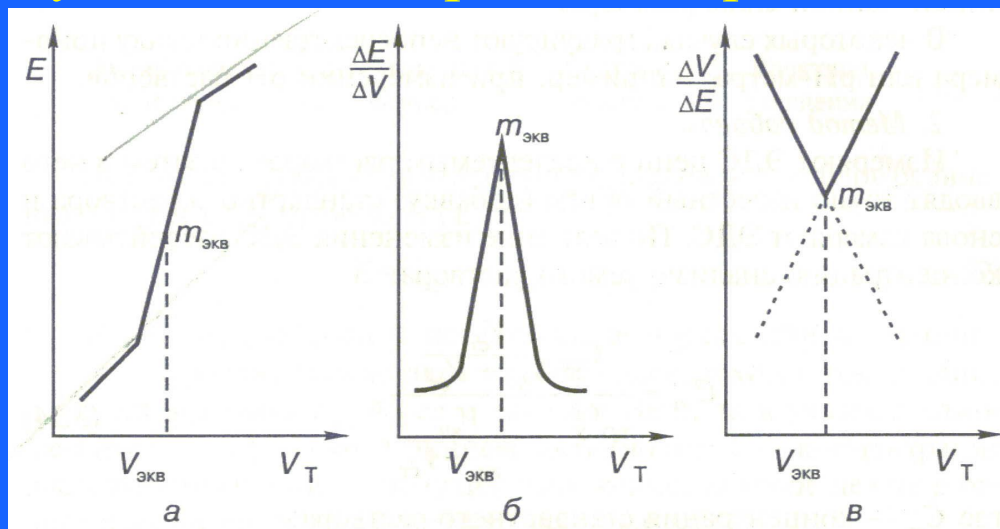
Метод прямой потенциометрии (ионометрии) характеризуется экспрессностью, простотой выполнения, экономичностью, что связано с отсутствием необходимости использования реагентов.

Электрохимические Методы Анализа

Классификация потенциометрических методов анализа

Потенциометрическое титрование

Потенциометрическое титрование основано на индикации точки эквивалентности по изменению ЭДС потенциометрической ячейки в ходе титрования. Чаще всего используют следующие виды кривых титрования:



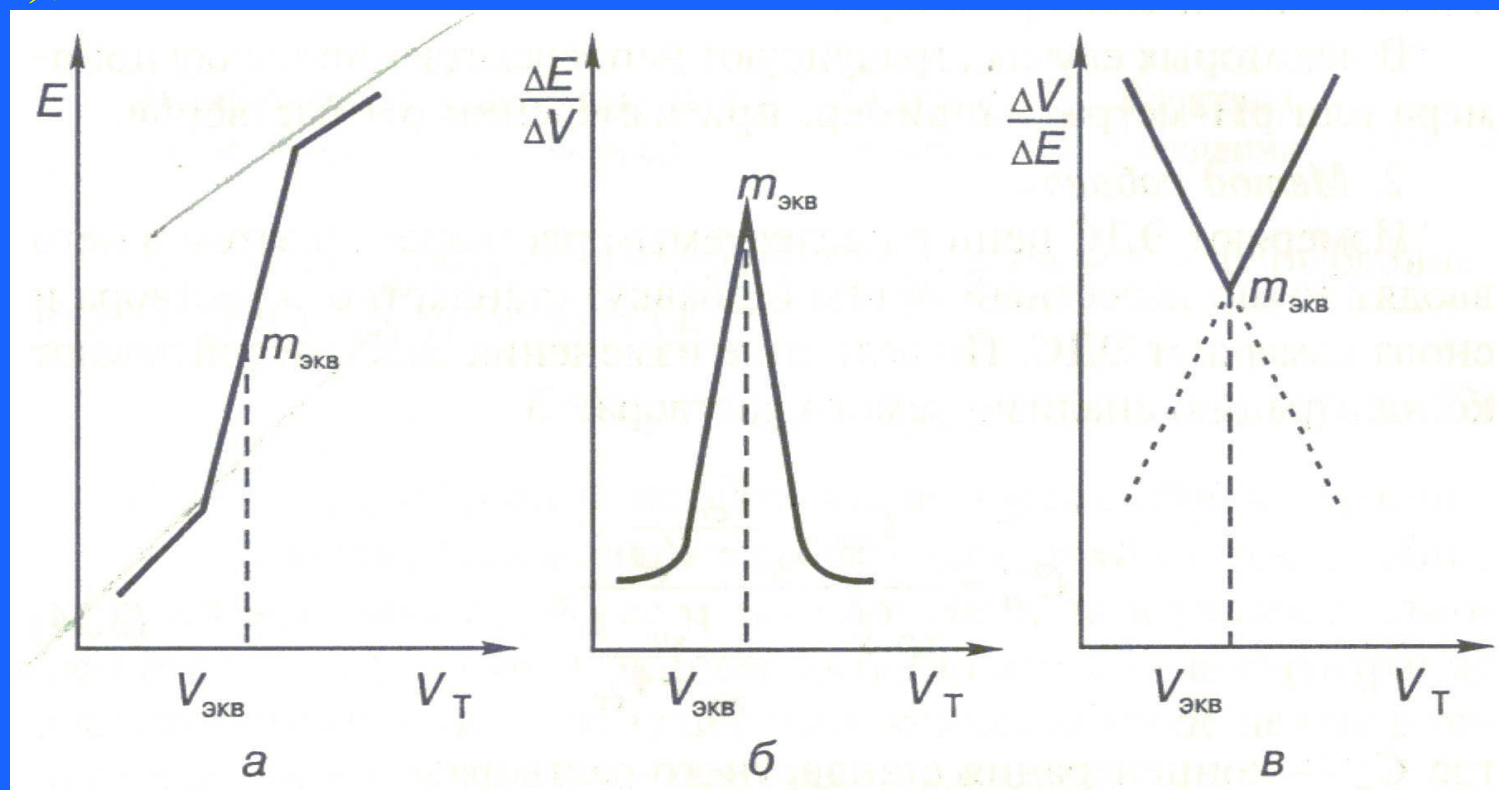
Кривые потенциометрического титрования: а – интегральная кривая титрования; б – дифференциальная кривая титрования; в – кривая Грана

Электрохимические Методы Анализа

Классификация потенциометрических методов анализа

Потенциометрическое титрование

- интегральная кривая титрования: ее строят в координатах $E-V_T$ (объем титранта); точку эквивалентности определяют как середину скачка титрования путем построения касательных (рис. а);

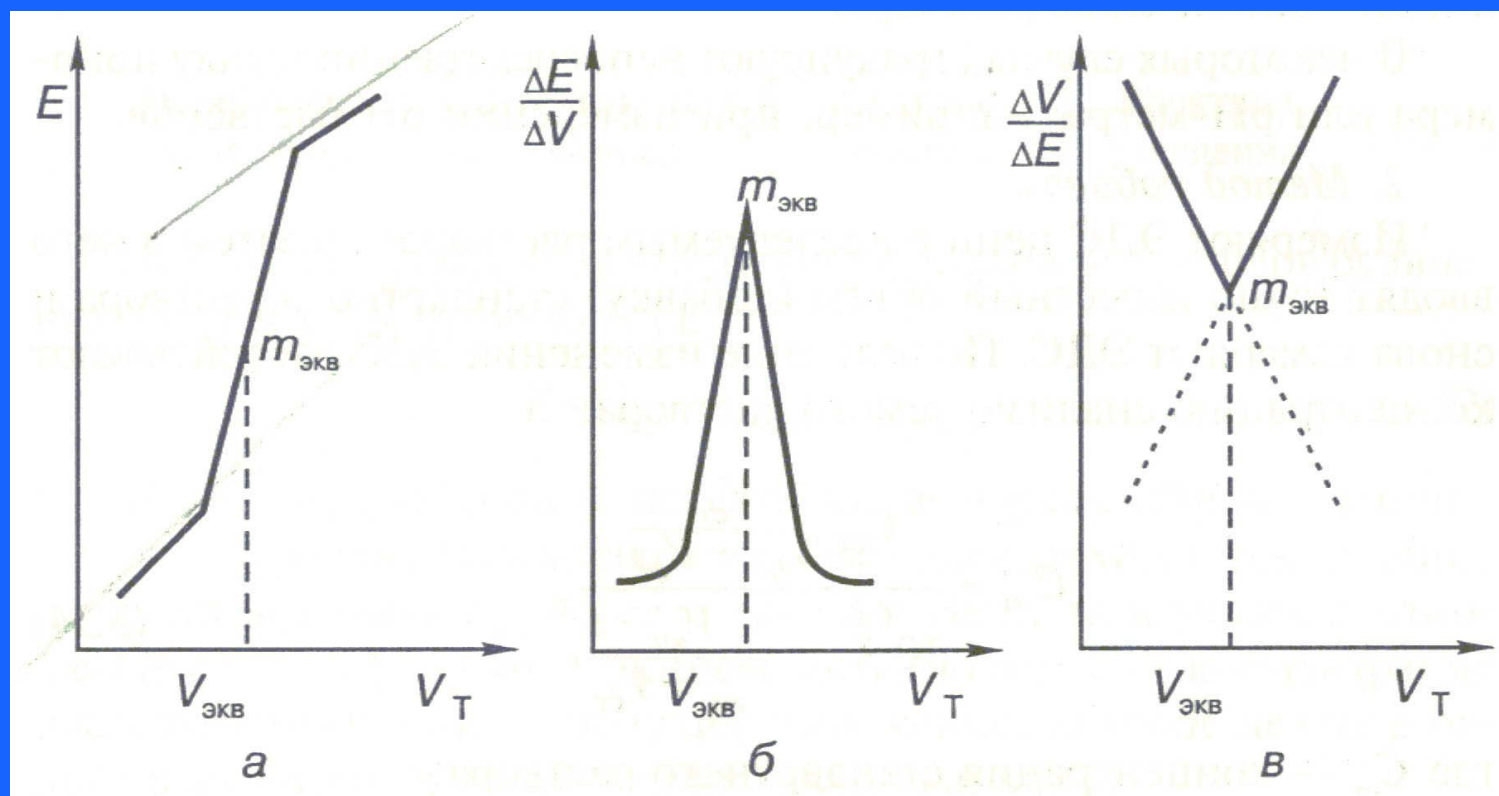


Электрохимические Методы Анализа

Классификация потенциометрических методов анализа

Потенциометрическое титрование

- дифференциальная кривая титрования: ее строят в координатах $\Delta E/\Delta V - V_T$, где ΔE – изменение ЭДС при изменении объема титранта ΔV (рис. б); точка эквивалентности определяется по максимуму кривой титрования;

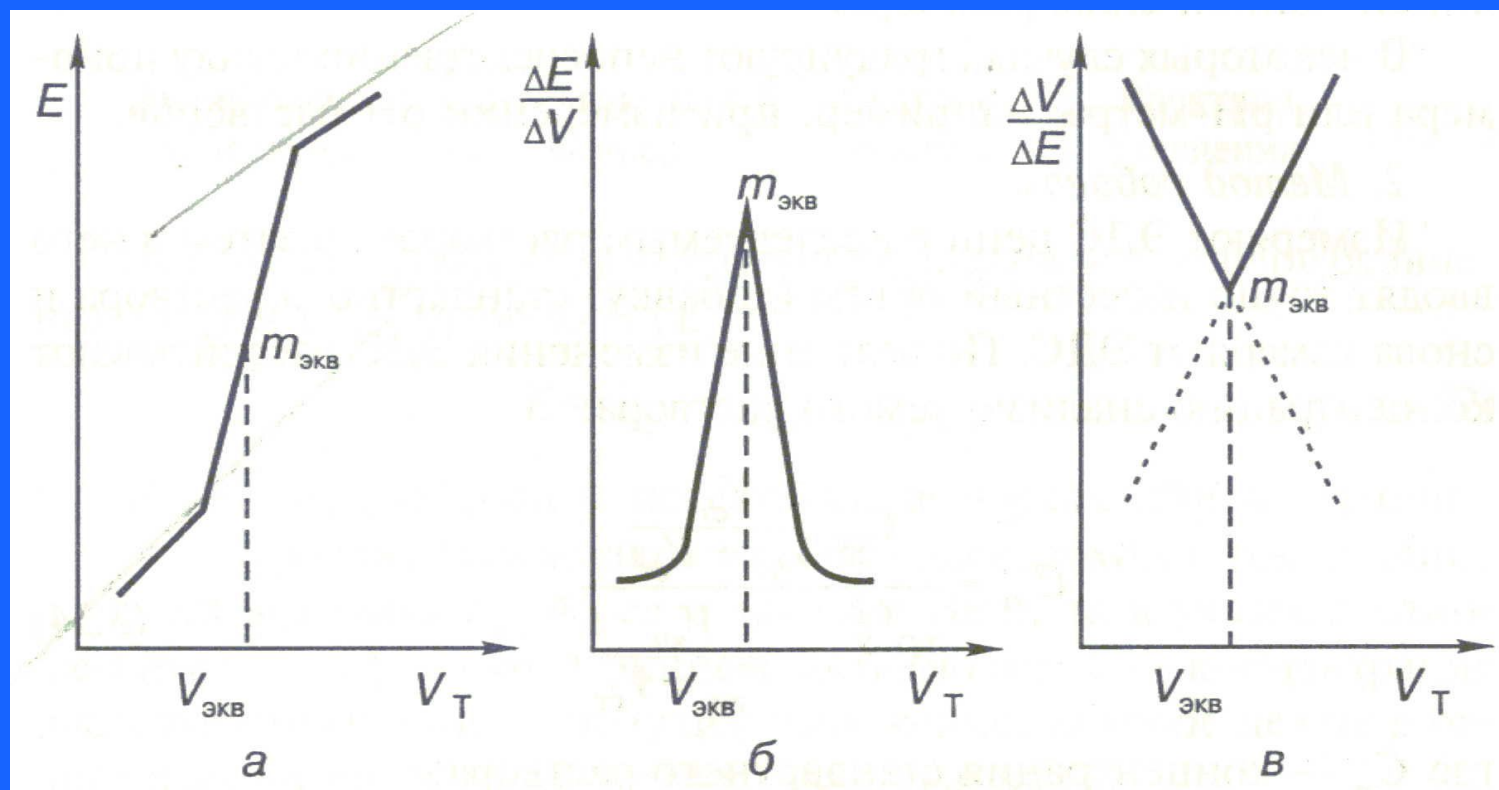


Электрохимические Методы Анализа

Классификация потенциометрических методов анализа

Потенциометрическое титрование

- кривая Грана: ее строят в координатах $\Delta V/\Delta E_T - V_T$; точка эквивалентности определяется по минимуму кривой титрования (рис. в).



Электрохимические Методы Анализа

Классификация потенциометрических методов анализа

Потенциометрическое титрование

Потенциометрическое титрование позволяет проводить определения в мутных и окрашенных растворах. Путем подбора титрантов возможны определения веществ, для которых в настоящее время отсутствуют ион-селективные электроды. Точность его выше, чем ионометрии.

Из электрохимических методов потенциометрические методы анализа находят наиболее широкое использование. Это обусловлено рядом преимуществ этого метода.

Все потенциометрические методы анализа могут быть полностью автоматизированы с момента взятия пробы до выдачи и записи результатов анализа.

Электрохимические Методы Анализа

Аппаратура. Индикаторные электроды

В потенциометрическом анализе используют два типа индикаторных электродов:

- электроды, на межфазных границах которых протекают реакции с участием электронов. Такие электроды называют электронообменными или окислительно-восстановительными.

В аналитической практике наибольшее применение нашел платиновый точечный электрод, выпускаемый промышленностью: ЭПВ-1-100;

- электроды, на межфазных границах которых происходят реакции обмена ионов. Такие электроды называются ионообменными, мембранными или ион-селективными.

Электрохимические Методы Анализа

Аппаратура. Приборы для измерения ЭДС

При измерении ЭДС электрохимической цепи с обратимыми индикаторными электродами необходимо отбирать от нее ничтожно малые токи, чтобы не сместить равновесие электродной реакции и уменьшить потери напряжения на внутреннем сопротивлении электрода. Измерительным прибором, удовлетворяющим этим требованиям, является потенциометр, в котором ЭДС измеряется компенсаторным способом. Промышленность выпускает несколько типов таких приборов: рН-метры и ионометры – рН-121; ЭВ-74; И-130 и др. Кроме того, применяются специальные высокоомные милливольтметры, потребляющие малые токи ($10^{-12} \dots 10^{-14}$ А), для измерения ЭДС прямым способом: Щ-1413; Щ-4313.

Электрохимические Методы Анализа

Аппаратура. Установка для потенциометрических измерений

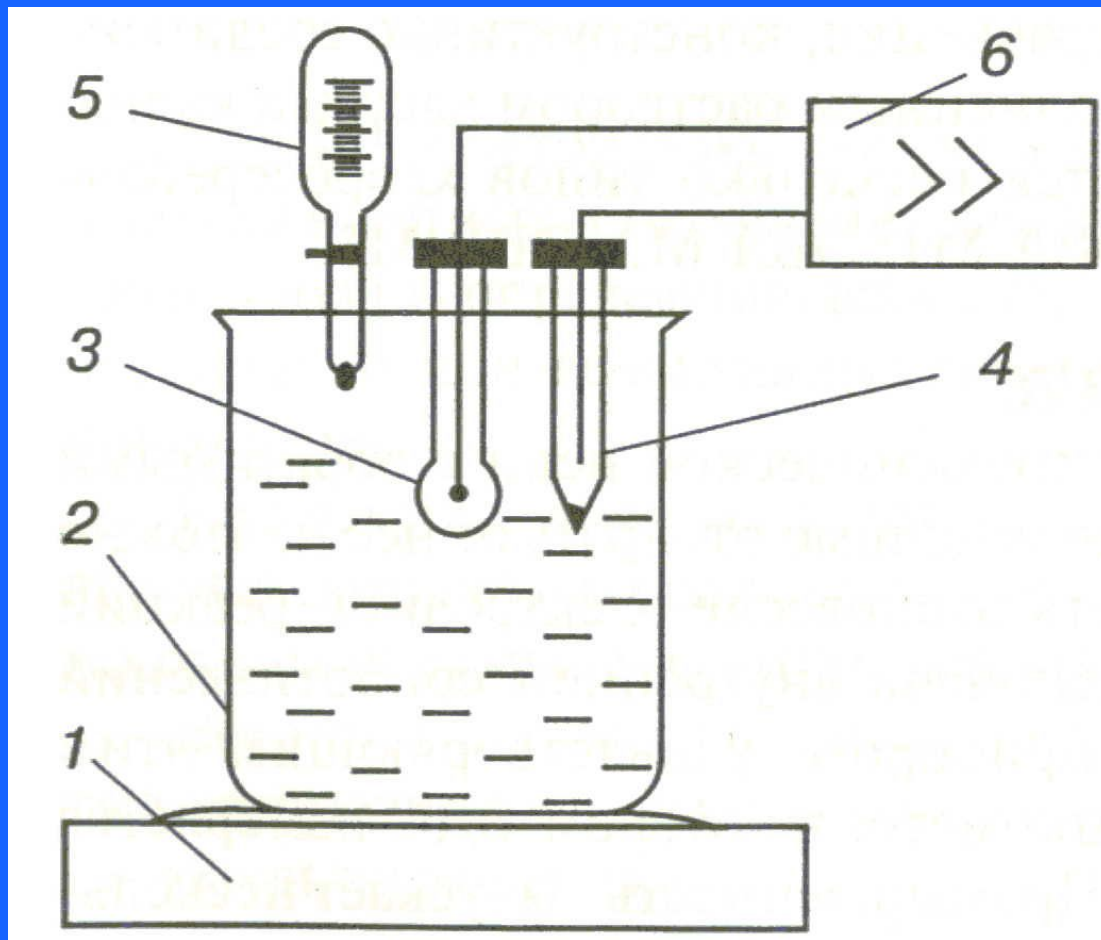
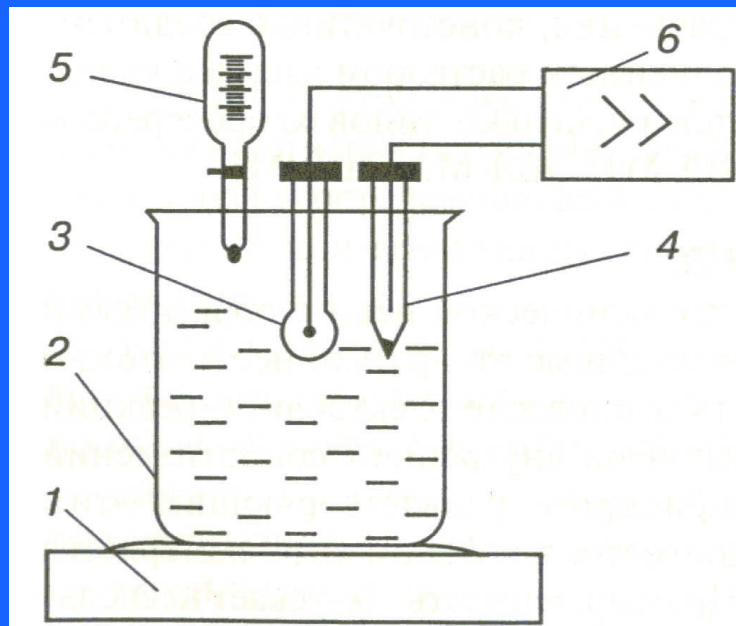


Схема установки для потенциометрического титрования

Электрохимические Методы Анализа

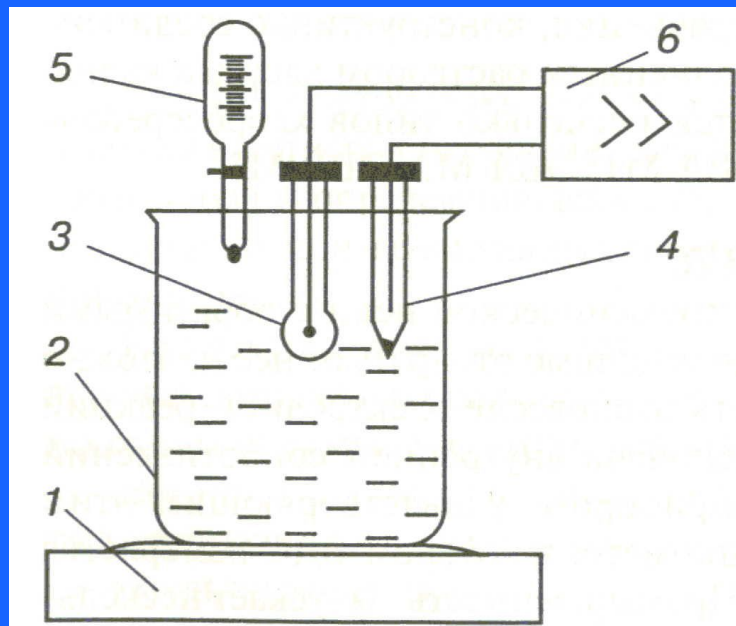
Аппаратура. Установка для потенциометрических измерений



- 1 – магнитная мешалка;
- 2 – химический стакан с анализируемым раствором;
- 3 – индикаторный электрод;
- 4 – электрод сравнения;
- 5 – бюретка;
- 6 – прибор для измерения ЭДС

Электрохимические Методы Анализа

Аппаратура. Установка для потенциометрических измерений



Химический стакан с анализируемым раствором и электродами называется электродной ячейкой. При необходимости электродная ячейка может быть термостатирована, а также дополнена другими элементами, например, бюреткой, магнитной мешалкой и др.

Иономер И-130М



Иономер И-130М предназначен для измерения активности ионов водорода (pH), активности других одновалентных и двухвалентных анионов и катионов (pX), а также окислительно-восстановительных потенциалов (Eh) в водных растворах. Иономер предназначен для использования в лабораториях предприятий и научно-исследовательских учреждений.



Микропроцессорный рН метр-иономер И-500

Предназначен для определения **рН, Eh** водных растворов, концентрации (активности) ионов: **Ag^{2+} , Br^- , Cl^- , I^- , K^+ , Na^+ , NO_3^- , S^{2-} , $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$** и многих других ионов.

pH-метр-иономер И-500 - современный удобный прибор, отвечающий всем требованиям, предъявляемым в мировой лабораторной и полевой практике к приборам подобного класса. Современный уровень разработки, использование элементной базы лучших производителей мира обеспечивают его высокие потребительские качества и надежность.

Одно из основных преимуществ **И-500** перед существующими отечественными и многими зарубежными аналогами - возможность получения результата измерений непосредственно в единицах концентрации: мг/л и(или) моль/л. При этом калибровка может проводиться в одних единицах, например, моль/л, а представление результата в других, например мг/л, что очень удобно в повседневной работе.

Вам больше не придется пересчитывать концентрацию иона в растворе из единиц рХ - прибор сделает это сам.

И-500 может быть оснащен устройством связи с компьютером и программным обеспечением, позволяющим следить за измерением показателей исследуемого раствора во времени на мониторе, в том числе проводить потенциометрическое титрование раствора.

Технические характеристики	
Измерение ЭДС в диапазоне, мВ	-2000 - +2000
Измерение рН в диапазоне, ед. рН	0.5 - 14
Измерение концентрации иона в растворе	$3 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^4$ мг/л $3 \cdot 10^{-8} - 5 \cdot 10^{-1}$ моль/л
Предел значений основной погрешности	0.7 мВ или 0.01 ед рН
Предел значений относительной погрешности измерения концентрации, %	3 - для одновалентны х ионов 5 - для двухвалентны х ионов

ХАРАКТЕРИСТИКИ ИОНОСЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

Ион	Марка	Тип	Диапазон концентраций рХ	Мешающие ионы	рН	Отзывы
Ca	ЭМ-Ca-01	ПВХ	0.65-4	Mg - 0.2, Ba - 0.02 Na, K - 0.002, NH ₄ - 0.003	4.5-10	Теоретический наклон у градуировки бывает редко.
Cl	ЭМ-Cl-01	крист	0-4.5	Br-100, I - 10 ⁶ CN - 10 ⁴ , OH - 0.01 S ²⁻ - нельзя	2-11	-
Cu ²⁺	-	крист	1-7	Ag, Hg - нельзя Fe ³⁺ - 10	0-14	-
Cu ²⁺	-	хальк	1-7	-	-	-
F	-	крист	0-6	OH - 0.1	4-8	Характерной особенностью электрода является большое время установления потенциала в области нижнего предела обнаружения. Электрод можно использовать в кислых областях. Есть элект. на керамике. Потенциал устанавливается быстрее, но общие хар-ки хуже. Плохо дело с долговечностью.
H	-	стекл	0-14	-	-	Существует 2 разновидности электрода: обычный и высокотемпературный. Один используется до 40°C, а второй от 25 до 100°C. Высокотемп. имеет более высокое электрическое сопротивление.
K	ЭМ-K-01	ПВХ	0 - 5	Na - 0.005, NH ₄ - 0.05	-	-
Na	-	стекл	0-8	Ag - 500, H - 1000 K, Li, Cs - 0.001	-	Выпускаются 2 вида электродов. У одного предел обнаружения 6рХ, а у другого 8рХ.
NH ₄	ЭМ-NH ₄ -01	ПВХ	1 - 4	Na-0.005, K-1 Cl-0.01, SO ₄ , F - 0.001 HCO ₃ , ацетат - 0.002	-	Перед употреблением надо очень тщательно отмывать в дист. воде.
NO ₃	ЭМ-NO ₃ -01	ПВХ	0.2 - 5	0.001 HCO ₃ , ацетат - 0.002	2 - 9	-
Fe ³⁺	-	хальк	3-6	Ag, Hg-нельзя, Cu -0.2	-	Нелинейная градуировка от 10-50 мВ в разных диапазонах концентрации. Определение проводится в среде 0.01М азотной кислоты.
Cr(VI)	-	хальк	5-7	Ag, Hg-нельзя	-	Нелинейная градуировка от 15-60 мВ в разных диапазонах концентрации. Определение проводится в среде 0.01М серной кислоты. Личные впечатления от электрода самые мрачные, так как градуировка очень ползет.

СВОЙСТВА И МАРКИРОВКА ИОНОСЕЛЕКТИВНЫХ СТЕКЛЯННЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

от Каверина А. В.

Электроды стеклянные лабораторные ионометрические.

Обозначение электрода	Единица измерения	Пределы измерения рХ	Температура ⁰ С	Коорд. изопотенциальной точки	электродноактивный материал
ЭСЛ-11Г	рН	0-12.6	20-100	рХ=3; E=-15mV	стекло УСТ
ЭСЛ-41Г	рН	0-12.6	0-40	рХ=3.5; E=-45mV	стекло 20
ЭСЛ-51Г	рNa	0.2-3.5	0-60	рХ=2.9; E=-20mV	стекло 73
ЭСЛ-45	рН	0-12	0-40	рХ=4.25; E=-25mV	стекло 20
ЭСЛ-43	рН	0-12	0-40	рХ=7; E=-25mV	стекло 20
ЭСЛ-63	рН	0-14	25-100	рХ=7; E=-25mV	стекло УСТ
ЭСЛ-51	рNa	-0.5-4	0-60	рХ=2.9; E=-20mV	стекло 73
ЭСЛ-51	рAg	0.3-5	0-60	рХ=2.9; E=+265mV	стекло 73
ЭСЛ-91	рК	0-3.5	0-80	рХ=3; E=-25mV	стекло 26
ЭСЛ-91	рNH ₄	0-3	0-80	рХ=3; E=-25mV	стекло 26

Электроды редоксметрические.

Обозначение электрода	Температура ^о С	Материал(форма)
ЭПВ-1	0-150	Платина(точка)
ЭО-01	0-60	силикатное стекло(полусфера)
ЭО-021	0-60	силикатное стекло(полусфера)
ЭТП (ЭТПП-02, ЭТП-02, ЭТПК-02М)	0-60	Платина(пленка на стекле)
ЭТПЛ-1М	0-60	Платина(пленка на стекле, но крайне неудобная конструкция)
ЭИ-02	0-60	Иридий(провочка)
ЭЗ-01	0-60	Золото(пленка на стекле)

Дополнение: Набор индикаторных электродов для оксрeдметрии ЭР-1 включает электроды: ЭПВ-1, ЭТП-02, ЭО-01, ЭО-021, ЭВЛ-1М3, ЭВП-08

Электроды мембранные ионометрические.

Обозначение электрода	Единица измерения	Пределы измерения рХ	Температура °С
ЭМ-J-01	рJ	1-5	5-50
ЭМ-CN-01	рCN	1-5	5-50
ЭМ-Cl-01	рCl	0.22-3.5	5-50

Электроды промышленные и промышленно-лабораторные в таблицы пока не включены.

МАРКИРОВКА ЭЛЕКТРОДОВ:

ЭСЛ - электрод стеклянный лабораторный

ЭСП - электрод стеклянный промышленный

ЭВЛ - электрод вспомогательный лабораторный

ЭПВ - электрод платиновый вспомогательный

ЭТП - электрод тонкослойный платиновый

ЭТПЛ - ЭТП + лабораторный

ЭТПП - ЭТП + промышленный

ЭС-электрод стеклянный

ЭМ-электрод мембранный.

Обозначение электрода типа ЭСЛ:

ЭСЛ-ХУ-ZZ

Х - марка стекла (присутствие литеры Г означает морозоустойчивость внутреннего заполнения электрода до -25 град.)

У - тип внутреннего электрода (1 - насыщенный хлорсеребряный; 5 - хлорталлиевый)

Z - тип соединения с прибором (в таблицах не вписано)

ГОСТ И ИОНОМЕТРИЯ

Каверин А.В.

ГОСТ	Название
ГОСТ 17277-71	рН-метрия. Таблетки для приготовления рабочих буферных растворов.
ГОСТ 8.134-74 ГСИ	Шкала рН водных растворов. (СТ СЭВ 629-77)
ГОСТ 8.135-74 ГСИ	рН-метрия. Стандарт-титры для приготовления образцовых буферных растворов 2-го разряда.
ГОСТ 16286-84Е	Преобразователи потенциометрические ГСП. Электроды вспомогательные промышленные.
ГОСТ 16287-77Е	Электроды стеклянные промышленные для определения активности ионов водорода ГСП.
ГОСТ 17792-72	Электрод сравнения хлорсеребрянный насыщенный образцовый 2-го разряда.

Электрохимические Методы Анализа

Вольтамперометрия

План

1. Принцип полярографического метода анализа.
2. Механизм образования полярографической волны.
3. Параметры полярографической волны, используемые для качественного анализа.
4. Параметры полярографической волны, используемые для количественного анализа.
5. Индикаторные электроды, используемые в полярографии.
6. Преимущества и недостатки ртутного капельного электрода.
7. Преимущества и недостатки твердых электродов.
8. Электроды сравнения в полярографии.
9. Принципиальная схема полярографа, его основные элементы.
10. Соединения, анализируемые методом полярографии.

Электрохимические Методы Анализа

Вольтамперометрия

Вольтамперометрические методы – это группа электрохимических методов анализа, в которых используются поляризации микроэлектрода и получение поляризационных (вольтамперометрических) кривых зависимости силы тока от приложенного напряжения.

Электрохимические Методы Анализа

Вольтамперометрия основана на исследовании зависимости тока поляризации от напряжения, прикладываемого к электрохимической ячейке, когда потенциал рабочего электрода значительно отличается от равновесного значения (см. Поляризация электрохимическая). По разнообразию методов вольтамперометрия - самая многочисленная группа из всех электрохимических методов анализа, широко используемая для определения веществ в растворах и расплавах (например, полярография, амперометрия).

Электрохимические Методы Анализа

Вольтамперометрия

Для получения поляризационных кривых составляют цепь анализируемого раствора и из двух электродов, один из которых является рабочим (индикаторным или поляризуемым) электродом, а другой – неполяризуемым электродом сравнения. Рабочий электрод имеет малую поверхность, плотность тока на нем большая, поэтому он поляризуется, его равновесный потенциал постоянно изменяется. Электрод сравнения имеет относительно большую поверхность, плотность тока на нем очень малая, поэтому электрод сравнения не поляризуется.

Электрохимические Методы Анализа

Вольтамперометрия

Если в качестве рабочего электрода используют электрод с постоянно обновляющейся поверхностью (например, *ртутный капельный электрод*), то такой метод анализа называется

полярографическим.

Электрохимические Методы Анализа

Вольтамперометрия

При прохождении постоянного тока через электролитическую ячейку выполняется соотношение:

$$E = E_a - E_k + I \cdot R,$$

где E – приложенное напряжение, В;

I – ток, проходящий через ячейку, А;

R – сопротивление электролитической ячейки, Ом;

E_a - потенциал анода, В;

E_k - потенциал катода, В.

Электрохимические Методы Анализа

Вольтамперометрия

Для снижения сопротивления электролитической ячейки в анализируемый раствор прибавляют индифферентный электролит большой концентрации (фоновый электролит) для повышения электропроводности раствора. Поэтому $R \approx 1000$ Ом, ток не превышает 10^{-5} А и величиной IR можно пренебречь.

Электрохимические Методы Анализа

Вольтамперометрия

Электрод сравнения не поляризуется, поэтому его потенциал остается постоянным. Приняв условно этот потенциал равным нулю, из уравнения

$$E = E_a - E_k + I \cdot R,$$

получим

$$E = -E_k,$$

то есть потенциал рабочего электрода определяется величиной приложенного напряжения.

Электрохимические Методы Анализа

Вольтамперометрия

Зависимость силы тока от приложенного напряжения отражает электрохимический процесс, который осуществляется на поляризованном электроде и называется

поляризационной кривой, или полярограммой.

Если в растворе отсутствуют ионы, способные электрохимически восстанавливаться, ток через раствор почти не проходит.

Электрохимические Методы Анализа

Вольтамперометрия

Если в растворе присутствуют ионы, способные электрохимически восстанавливаться (реже – окисляться), то при небольшом значении напряжения через электролизер проходит очень слабый ток (остаточный), почти не изменяющийся с ростом напряжения.

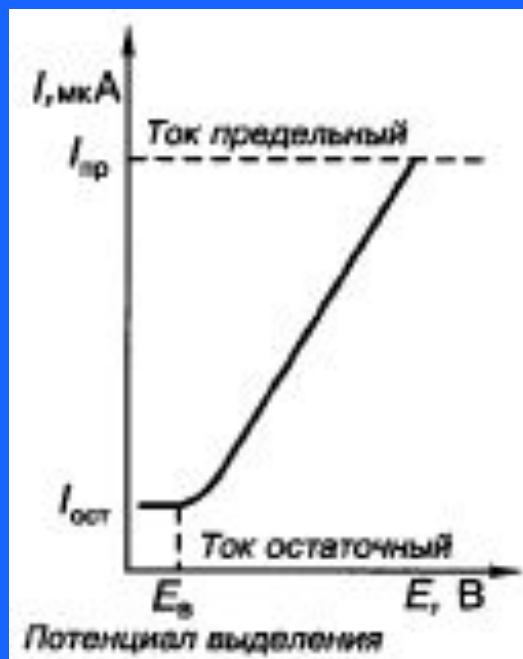


Рисунок. Полярографическая волна

Электрохимические Методы Анализа

Вольтамперометрия

При определенном, характерном для каждого вещества, потенциале начинается процесс электролиза: вещество восстанавливается или окисляется на ртутном капельном электроде. Потенциал, при котором начинается процесс электролиза, называется

потенциалом выделения E_v .

Начало процесса электролиза характеризуется быстрым ростом силы тока даже при незначительном увеличении потенциала.

Электрохимические Методы Анализа

Вольтамперометрия

Но сила тока возрастает не непрерывно, а достигает некоторого предельного значения, после чего не изменяется при дальнейшем увеличении потенциала. Этот ток называется

предельным, или диффузионным

а полученная кривая —

полярографической волной.

Электрохимические Методы Анализа

Вольтамперометрия

Величина диффузионного тока зависит от скорости диффузии восстанавливающих ионов, которая, в свою очередь, определяется концентрацией этих ионов в растворе, т.е. для данной концентрации величина диффузного тока постоянна.

Потенциал, при котором наблюдается изгиб кривой, зависит от концентрации полярографически активного вещества и способов его измерения. Поэтому потенциал выделения для характеристики анализируемого вещества неудобен.

Электрохимические Методы Анализа

Вольтамперометрия

Однако кривые, полученные для различных концентраций вещества в растворе, симметричны относительно середины волны:

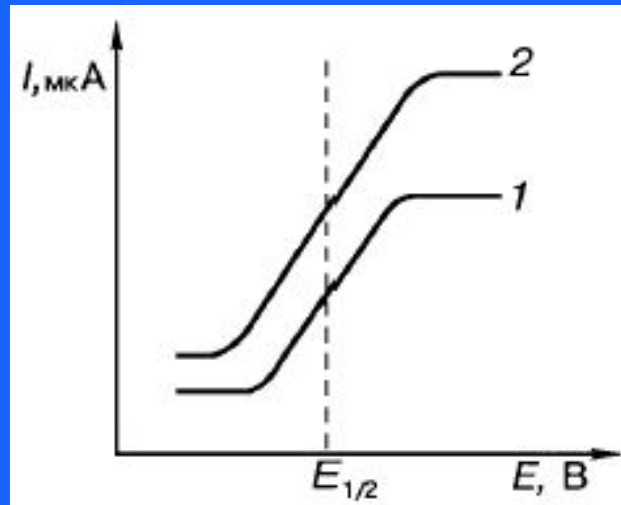


Рисунок. Полярографические волны для иона с разной концентрацией ($C_1 < C_2$): 1 – полярографическая волна при C_1 ; 2 – полярографическая волна при C_2 .

Электрохимические Методы Анализа

Вольтамперометрия

Напряжение, соответствующее полуволне, не зависит от концентрации ионов в растворе и от параметров электрохимической ячейки. Поэтому в качественном анализе пользуются потенциалом полуволны $E_{1/2}$ как качественной характеристикой вещества.

Электрохимические Методы Анализа

Вольтамперометрия

Потенциалом полуволны $E_{1/2}$ называется потенциал середины полярографической волны, не зависящий от концентрации анализируемого вещества, а зависящий только от природы вещества и растворителя, а также от состава фонового электролита.

Электрохимические Методы Анализа

Вольтамперометрия

Потенциал полуволны $E_{1/2}$ определяется графически путем проведения касательных:

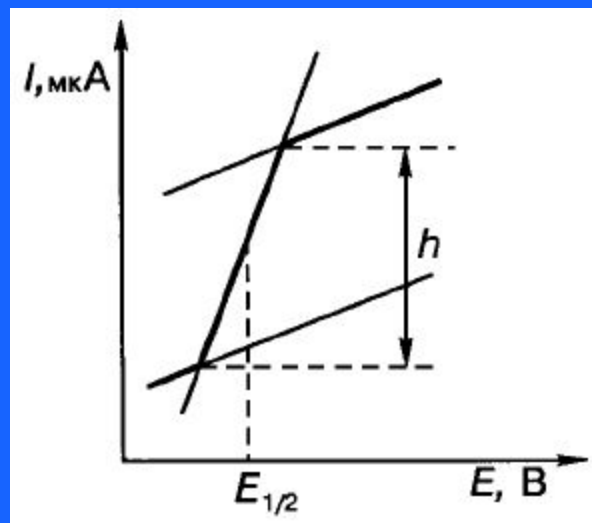


Рисунок. Графическое определение $E_{1/2}$

Определив величину потенциала полуволны $E_{1/2}$ и зная состав фонового электролита, можно определить неизвестное вещество.

Электрохимические Методы Анализа

Вольтамперометрия

Зависимость предельного диффузного тока от концентрации вещества для ртутного капельного электрода описывается уравнением Ильковича:

$$I_a = 607nCD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6},$$

где n – число электронов, участвующих в электрохимической реакции;

C – концентрация анализируемого вещества, моль/дм³;

D – коэффициент диффузии, см²/с;

M – масса ртути, вытекающая из капилляра в секунду, мг/с;

t – период капания капельного электрода, с.

Электрохимические Методы Анализа

Вольтамперометрия

Для определения концентрации вещества с использованием уравнения Ильковича

$$I_a = 607nCD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}$$

необходимо знать количество электронов, участвующих в электродной реакции, или конечные продукты реакции, что не всегда возможно.

Поэтому уравнение Ильковича чаще используют для расчета числа электронов, участвующих в процессе, то есть для установления механизма электродной реакции.

Электрохимические Методы Анализа

Качественный полярографический анализ

Если в растворе есть несколько веществ, способных восстанавливаться на ртутном электроде, то на полярограмме появляется несколько волн. Положение этих волн характеризуется потенциалами полуволн $E_{1/2}$.

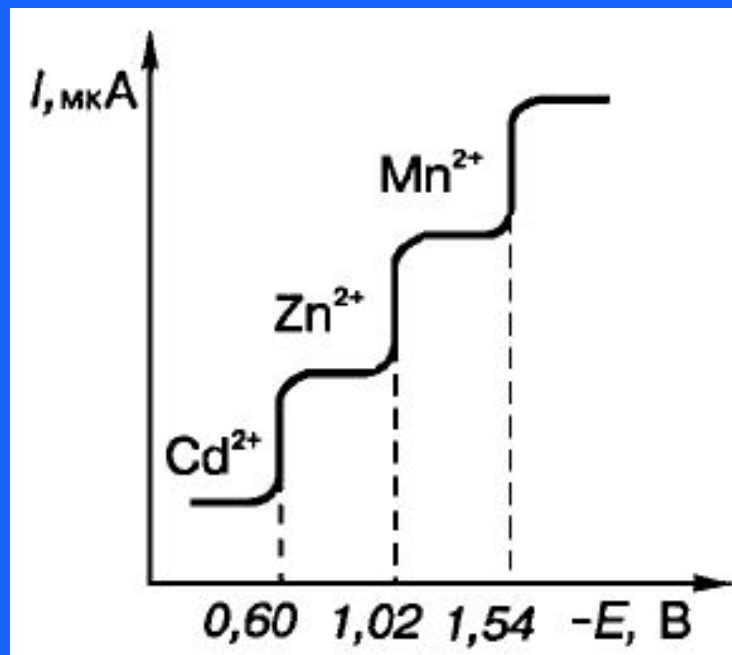


Рисунок. Полярограмма смеси ионов.

Электрохимические Методы Анализа

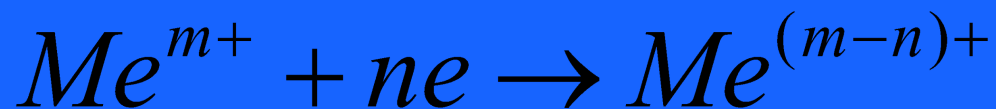
Качественный полярографический анализ

Для качественного определения нескольких веществ в смеси необходимо, чтобы их потенциалы полуволн различались не менее чем на 0,2 В. При разности менее 0,2 В две волны сливаются в одну и обнаружить компоненты в смеси невозможно. В этом случае определяемые ионы переводят в комплексные соединения, которые сдвигают положение потенциала полуволны. Если в молекуле находятся две или более полярографически активные группы, то на поляризационной кривой образуется две или более полярографические волны.

Электрохимические Методы Анализа

Качественный полярографический анализ

Полярографический метод широко используется для анализа неорганических катионов и анионов. Процесс электровосстановления катионов можно представить полуреакцией:



Почти все катионы и многие неорганические анионы (NO_3^- , NO_2^- , $C_2O_4^{2-}$, SO_4^{2-} и др.) восстанавливаются на ртутном капельном электроде.

Электрохимические Методы Анализа

Качественный полярографический анализ

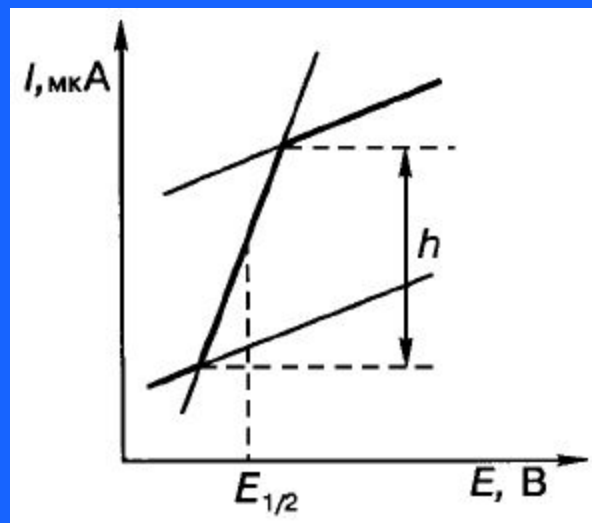
Полярографически проводят качественный анализ также различных классов органических соединений: альдегидов, кетонов, фенолов и др.

Методы	Способ анализа	Тип реакции	Электроды	
			Индикаторный	Сравнения
Кулонометрия, электрогравиметрия	Прямой	$Me^{n+} + n e^{-} \rightarrow Me^0$	Инертные электроды II рода	Pt, Hg, Au, Ag, C
	Косвенный	Протолитометрия, редоксиметрия, осаждения и т.д.	Инертные электроды I рода	Pt, Hg, Au, Ag, C
Вольтамперометрия	Прямой	$Me^{n+} + n e^{-} \rightarrow Me^0$; $Red - n e^{-} \rightarrow Ox$	Pt, Hg, Au, Ag (малой поверхности)	Pt, Hg ; насыщенные электроды II рода
	Косвенный	Протолитометрия, редоксиметрия, осаждения и т.д.	Pt, Hg, Au, Ag (малой поверхности)	насыщенные электроды II рода
Потенциометрия	Прямой	pH	pH-стеклянный; Pt	Насыщенные электроды II рода
		Kt^{+}	Ионо-селективные	
	Косвенный	An^{-}	Ионо-селективные	Насыщенные электроды II рода
		Протолитометрия	pH-стеклянный; Pt	
		Редоксиметрия	Инертные электроды II рода	
		Комплексоно-метрия	Ионо-селективные	
Кондуктометрия	Прямой, косвенный	Осаждение (например, аргентометрия)	Ионо-селективные (ненасыщенные электроды II рода)	Инертные электроды II рода
		Протолитометрия, редоксиметрия, осаждения и т.д.	Инертные электроды II рода	

Электрохимические Методы Анализа

Количественный полярографический анализ

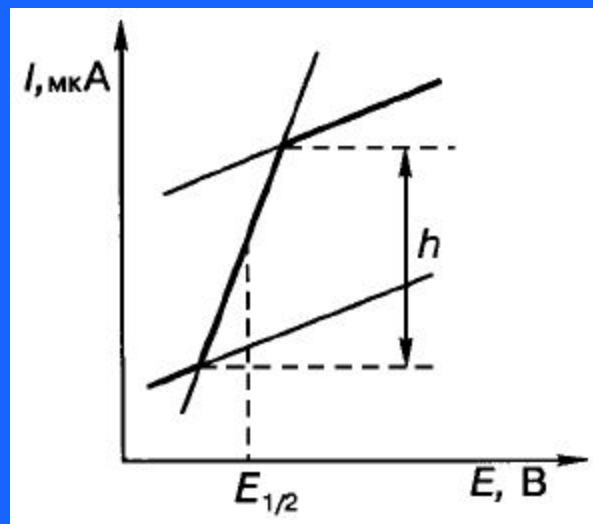
Для определения концентрации исследуемого вещества необходимо определить высоту полярографической волны h , пропорциональную концентрации вещества. Высоту волны определяют графически (см. рисунок):



Электрохимические Методы Анализа

Количественный полярографический анализ

Проводят касательные к линейным участкам полярограммы до их взаимного пересечения, а затем через точки пересечения проводят линии, параллельные оси абсцисс. Расстояние между этими линиями определяет высоту полярографической волны.



Определение концентрации вещества полярографическим методом проводится следующими способами.

Электрохимические Методы Анализа

Количественный полярографический анализ

Метод стандартных растворов

Регистрируют полярограммы анализируемого раствора и стандартного раствора, содержащего определяемое вещество в известной концентрации. Концентрация стандартного раствора подбирается таким образом, чтобы высота волны этого раствора была приблизительно равна высоте волны анализируемого раствора. Концентрацию исследуемого раствора определяют по формуле:

$$C_x = C_{ст} \cdot \frac{h_x}{h_{ст}},$$

где C_x , $C_{ст}$ – концентрации анализируемого и стандартного растворов соответственно; h_x , $h_{ст}$ – высоты волн соответствующих растворов на полярограммах.

Электрохимические Методы Анализа

Количественный полярографический анализ

Метод градуировочного графика

Снимают полярограммы анализируемого раствора и серии стандартных растворов различной концентрации. Строят градуировочный график в координатах $h-C$, по которому для найденного значения h_x исследуемого раствора определяют C_x .

Электрохимические Методы Анализа

Количественный полярографический анализ

Метод добавок

Вначале снимают полярограмму исследуемого раствора, затем к нему прибавляют определенный объем стандартного раствора и снимают вторую полярограмму. Концентрацию исследуемого раствора C_x определяют по формуле:

$$C_x = \frac{C_{\text{ст}}}{\frac{V_x + V_{\text{ст}}}{V_{\text{ст}}} \cdot \frac{h_{\text{ст}}}{h_x} - \frac{V_x}{V_{\text{ст}}}},$$

Электрохимические Методы Анализа

Количественный полярографический анализ

Метод добавок

$$C_x = \frac{C_{\text{ст}}}{\frac{V_x + V_{\text{ст}}}{V_{\text{ст}}} \cdot \frac{h_{\text{ст}}}{h_x} - \frac{V_x}{V_{\text{ст}}}},$$

где $C_{\text{ст}}$ — концентрация добавленного стандартного раствора;

h_x — высота волны исследуемого раствора;

$h_{\text{ст}}$ — высота волны, полученная после добавления стандартного раствора;

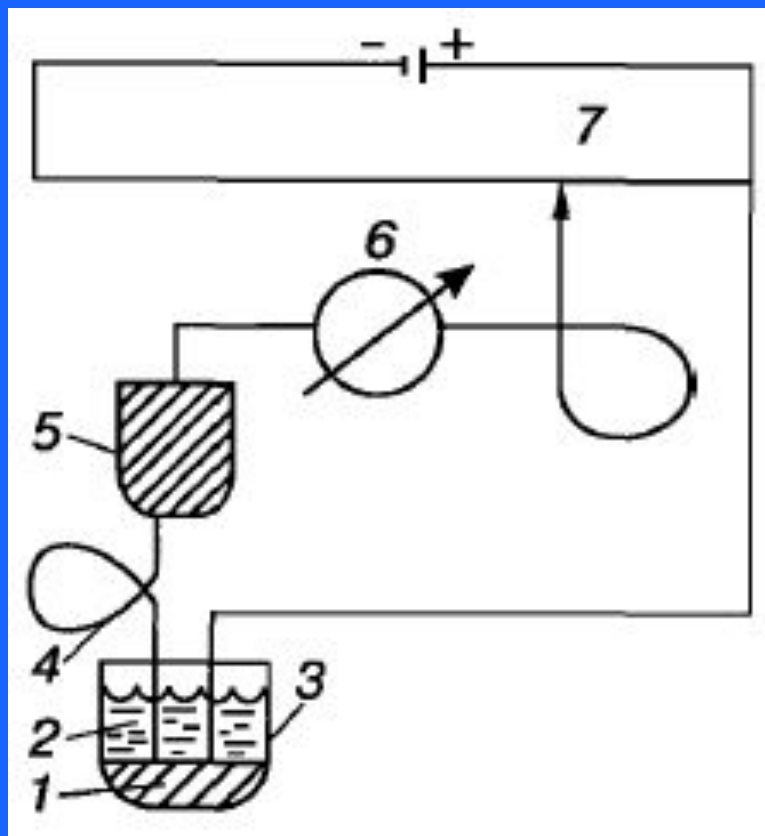
V_x — объем анализируемого раствора;

$V_{\text{ст}}$ — объем стандартного раствора;

Электрохимические Методы Анализа

Аппаратура

Полярографический анализ проводят на специальных приборах – полярографах, принципиальная схема которых приведена на рисунке.



Электрохимические Методы Анализа

Аппаратура

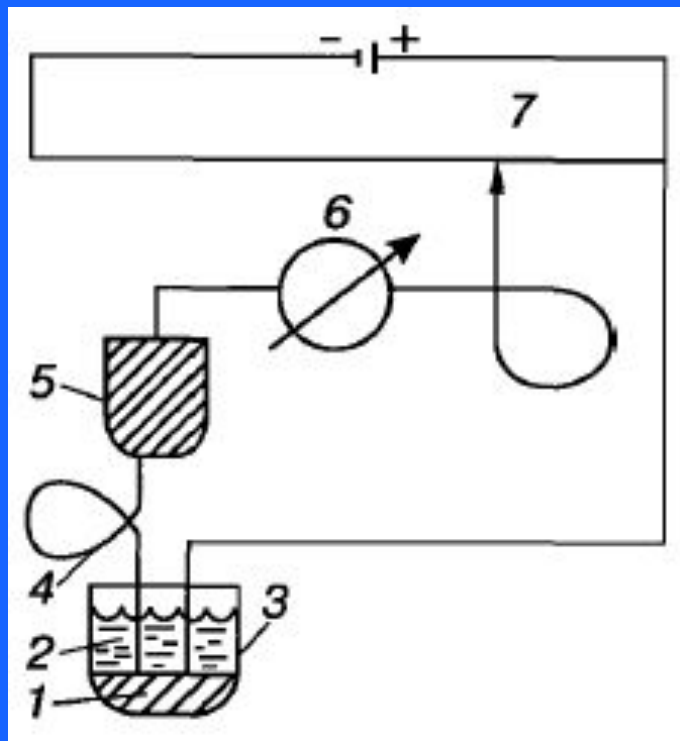


Рисунок. Схема полярографа.

1- слой ртути; 2 – раствор анализируемого вещества; 3 – электролизер; 4 – ртутный капельный электрод; 5 – резервуар со ртутью; 6 – микроамперметр; 7 – реоход.

Электрохимические Методы Анализа

Аппаратура

Электролитическая ячейка состоит из сосуда, наполненного раствором анализируемого вещества, и двух электродов: рабочего поляризуемого электрода и электрода сравнения.

Рабочим электродом является капля ртути, образующаяся на конце капилляра, заполненного ртутью. Под действием силы тяжести капля ртути вытекает из капилляра, затем образуется новая капля и т.д. При этом поверхность рабочего электрода обновляется.

Электрохимические Методы Анализа

Аппаратура

Электрод сравнения – либо ртуть на дне, либо внешний электрод сравнения (хлоросеребряный, каломельный). С ртутным капельным электродом можно работать в области потенциалов от +0,2 В до –1,9 В. В качестве рабочих электродов используются и твердые электроды (платиновый, графитовый и др.), которые во время работы вращаются с постоянной скоростью.

Полярографический метод анализа достаточно селективный, чувствительный и используется в анализе неорганических и органических соединений. Относительная ошибка метода составляет $\pm(2-5)\%$.

Электрохимические Методы Анализа

Этапы полярографических определений

1. Электрохимическую ячейку заполняют исследуемым раствором, вносят фоновый электролит.
2. Через раствор продувают инертный газ (азот, аргон) на протяжении 5 мин для удаления находящегося в растворе растворенного кислорода.
3. Подключают к полярографу электроды электрохимической ячейки.
4. Выбирают необходимый режим работы полярографа: амплитуду разверстки поляризующего напряжения, начальное напряжение, чувствительность.
5. Регистрируют полярограмму не менее трех раз.
6. Отключают ячейку от полярографа и заполняют дистиллированной водой, при этом ртутный капельный электрод оставляют в ячейке.

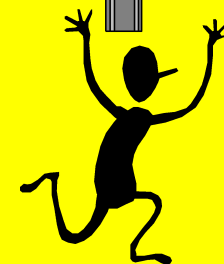
Электрохимические Методы Анализа

Этапы полярографических определений

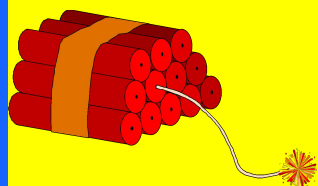


- *Во время работы тщательно*

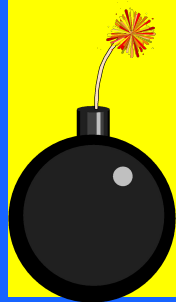
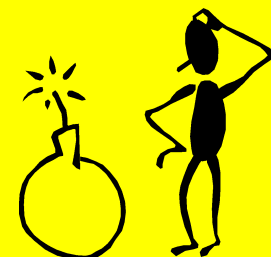
соблюдайте технику



безопасности и правила работы со



ртутью



Электрохимические Методы Анализа

Амперометрия

План

1. Сущность амперометрического титрования.
2. Факторы, влияющие на форму кривых амперометрического титрования.
3. Выбор потенциала индикаторного электрода.
4. Назначение фонового электролита в данном методе.
5. Преимущества амперометрического титрования перед полярографией.
6. Принципиальная схема прибора для амперометрического титрования.
7. Преимущества платинового вращающегося электрода по сравнению с ртутным капельным электродом
8. Роль электрода сравнения.

Электрохимические Методы Анализа

Амперометрия

Амперометрическое титрование основано на определении точки эквивалентности по резкому изменению диффузионного тока в процессе титрования. Регистрируют диффузионный ток, протекающий через электрохимическую ячейку, строят график зависимости диффузионного тока от объема добавленного титранта.

Электрохимические Методы Анализа

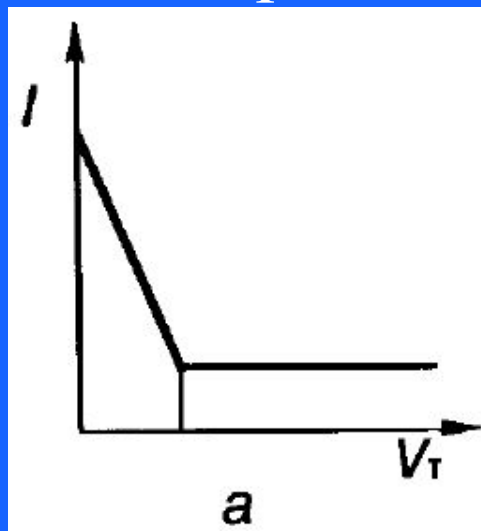
Амперометрия

В отличие от полярографии, где исследуемый ион должен обязательно принимать участие в электрохимической реакции, в амперометрическом титровании это условие не обязательно. Достаточно, чтобы в электродной реакции принимал участие один из двух реагентов или продукт реакции. Форма кривых амперометрического титрования зависит от того, какой из компонентов химической реакции полярографически активен.

Электрохимические Методы Анализа

Амперометрия

Если в электродной реакции участвует титруемое вещество, то в процессе титрования диффузионный ток будет уменьшаться вследствие связывания вещества титрантом. После точки эквивалентности ток будет постоянным и иметь малую величину. Форма кривой будет иметь вид, изображенный на рисунке (а).

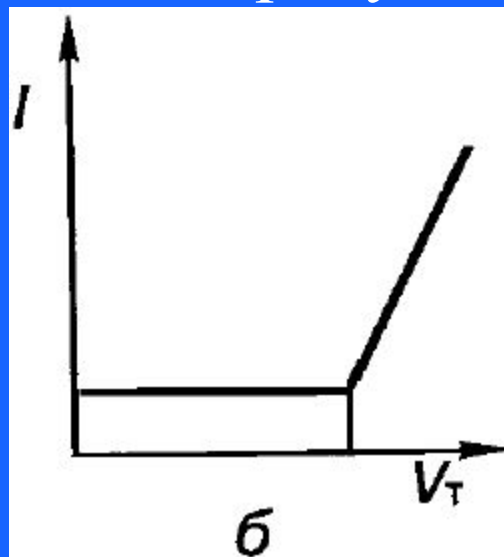


Кривая амперометрического титрования (а): полярографически активно титруемое вещество

Электрохимические Методы Анализа

Амперометрия

Если определяемое вещество полярографически неактивно, но активен титрант, то до точки эквивалентности ток постоянен, а после точки эквивалентности – возрастает в связи с увеличением концентрации титранта. Поляризационная кривая этого типа представлена на рисунке (б):

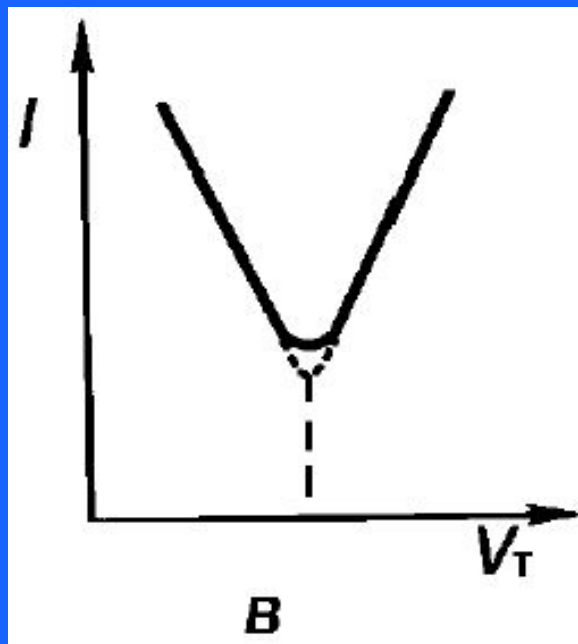


Кривая амперометрического титрования (б): полярографически активен титрант

Электрохимические Методы Анализа

Амперометрия

Если электрохимически активны исследуемое вещество и титрант, то сила тока вначале уменьшается, а потом после точки эквивалентности возрастает (рисунок (в)):

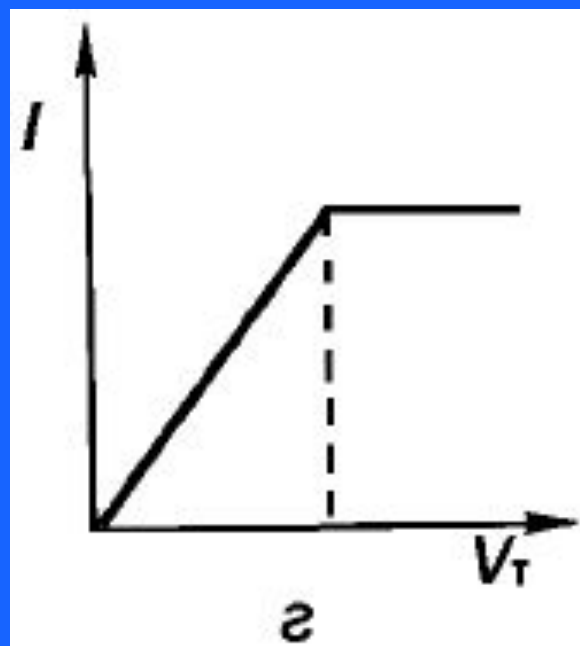


Кривая амперометрического титрования (в): полярографически активны титруемое вещество и титрант

Электрохимические Методы Анализа

Амперометрия

Если полярографически активен только продукт реакции, сила тока будет возрастать, достигнет максимума в точке эквивалентности, и после этого будет сохранять постоянное значение (рисунок (г)):

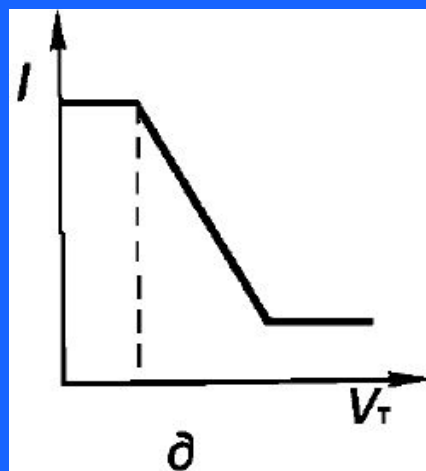


Кривая амперометрического титрования (г): полярографически активен продукт реакции

Электрохимические Методы Анализа

Амперометрия

Амперометрическое титрование можно проводить даже в том случае, если ни одно из веществ, участвующих в химической реакции, и ни один из продуктов реакции не принимают участие в электрохимической реакции. В этом случае используется индикаторный метод: к исследуемому раствору прибавляют небольшое количество вещества, участвующего в электрохимической реакции и взаимодействующего с титрантом, после того, как закончилась реакция титранта с определяемым ионом:



Кривая амперометрического титрования (д): титрование с полярографическим индикатором

Электрохимические Методы Анализа

Амперометрия

Перед выполнением амперометрического титрования необходимо выбрать потенциал для титрования, который соответствовал бы области диффузионного тока иона, который принимает участие в электрохимической реакции. Для этого снимают полярограмму этого иона в тех же условиях, в которых будет проводиться амперометрическое титрование. Обычно потенциал индикаторного электрода устанавливают на 0,1-0,2 В более отрицательным, чем потенциал полуволны. Амперометрическое титрование широко используется в аналитической практике.

Электрохимические Методы Анализа

Амперометрия

Преимущества метода:

- высокая селективность;
- определение можно проводить в разбавленных растворах до 10^{-6} моль/дм³;
- возможность определять большинство элементов периодической системы Д.И. Менделеева и многие органические вещества (тиолы, аминокислоты и др.);
- высокая точность и простота анализа.

Электрохимические Методы Анализа

Амперометрия

Аппаратура

Амперометрическое титрование можно выполнять на полярографическом приборе, но дешевле и удобнее использовать более простые приборы, принципиальная схема которых приведена на рисунке.

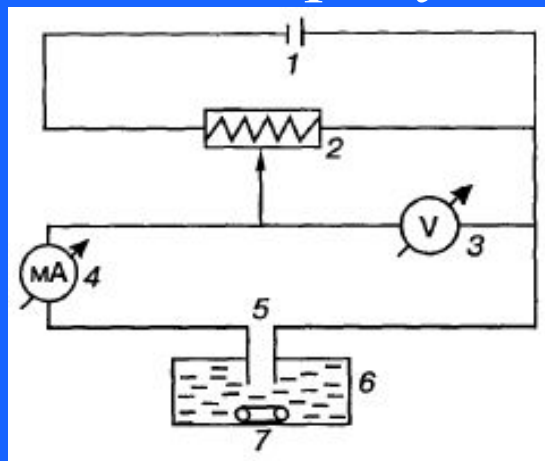


Схема для амперометрического титрования: 1 – источник тока; 2 – реостат; 3 – вольтметр; 4 – микроамперметр; 5 – электроды; 6 – электролитическая ячейка; 7 – магнитная мешалка.

Электрохимические Методы Анализа

Амперометрия

Аппаратура

Промышленность серийно выпускает прибор для амперометрического титрования.

В качестве индикаторных электродов используют ртутный капельный (в интервале потенциалов от +0,2 В до -1,86 В) или твердый вращающийся электрод (платиновый, графитовый); электродом сравнения служат каломельный, хлоросеребряный электроды или слой ртути на дне электрохимической ячейки.

Электрохимические Методы Анализа

Амперометрия

Этапы выполнения амперометрического титрования

1. Проводят подготовку к работе: твердые электроды промывают водным раствором HNO_3 (1:1) и дистиллированной водой; для ртутного капельного электрода устанавливают необходимую скорость капания ртути.
2. Собирают амперометрическую установку.
3. Заполняют микробюретку раствором титранта.
4. В посуду для титрования вносят исследуемый раствор, фоновый электролит и погружают электроды.

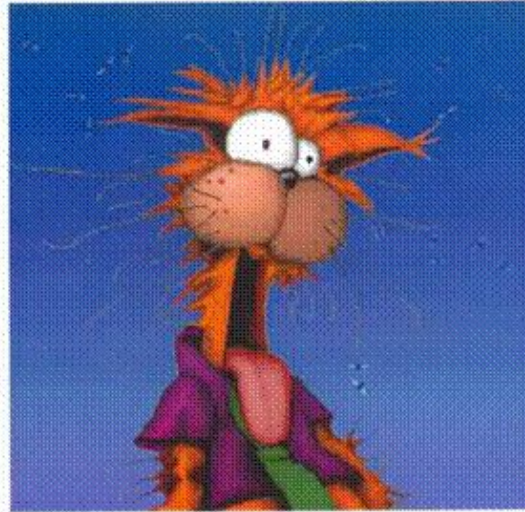
Электрохимические Методы Анализа

Амперометрия

Этапы выполнения амперометрического титрования

5. Устанавливают выбранный потенциал с помощью потенциометра или реостата и частоту вращения твердого электрода в пределах 200-600 об/мин.
6. Проводят титрование, добавляя титрант по 0,1 см³ и регистрируя показания микроамперметра.
7. Строят кривую титрования в координатах $I-V_T$, по излому которой определяют точку эквивалентности.

A Prayer for the Stressed!



Grant me the serenity to accept the things I cannot change,
the courage to change the things I cannot accept,
and the wisdom to hide the bodies of those people I had
to kill today because they pissed me off.

And also, help me to be careful of the toes I step on
today as they may be connected to the ass that I may have
to kiss tomorrow.

Help me to always give 100% at work..

12% on Monday

23% on Tuesday

40% on Wednesday

20% on Thursday

5% on Fridays

And help me to remember.....

When I'm having a really bad day,
and it seems that people are trying to piss me off,
that it takes 42 muscles to frown and
only 4 to extend my middle finger and tell them to bite me!

Amen



Приборы для электрохимических измерений серии Seven

Приборы для электрохимических измерений серии Seven — новый шаг в нашей 40-летней истории производства pH-метров, иономеров и кондуктометров. В их основе лежат новейшие достижения технологии электрохимических измерений и промышленного дизайна. Приборы разработаны с учетом новейших требований законодательной метрологии и норм GLP. Они позволяют не только проводить измерения, но также накапливать и обрабатывать полученные данные, передавать их в сеть.

SevenEasy – это простые, удобные приборы экономичного класса. Если ваши задачи ограничены измерением только одного параметра – для Вас лучше всего подходят pH-метр [SevenEasy S20](#) – это простые, удобные приборы экономичного класса. Если

Прибор серии SevenMulti



В основе идеологии приборов серии **SevenMulti** лежит модульный принцип построения. В результате, пользователь платит только за те функции, которые ему нужны. Если вы планируете сейчас или в дальнейшем измерять несколько параметров, то приборы серии SevenMulti – идеальное решение для Вас. Сменные модули позволяют определять рН и электропроводность, проводить ион-селективные измерения. Подсоединяя к прибору два модуля, Вы получаете возможность измерять сразу несколько параметров среды одновременно.



рН-метр S20 серии SevenEasy

простой,
удобный,
надежный
прибор,
обладающий
полным
набором
функций для
измерения рН и
передачи
результатов
измерений.



pH-метр S20 серии SevenEasy

- Интуитивно понятный интерфейс с пиктограммами и большой ЖК-дисплей значительно упрощают и ускоряют работу с прибором.
- Расширенные возможности автоматической калибровки, калибровка по 1, 2 или 3 точкам с выбором из 10 хранящихся в памяти прибора величин pH буферных растворов; возможность создания дополнительных калибровочных точек на основе значений pH буферных растворов пользователя.



pH-метр S20 серии SevenEasy

- Встроенный интерфейс RS232 позволяет передавать результаты измеренных значений на принтер или ПК.
- Питание как от сети, так и от батареек, дает возможность проводить измерения в любом месте.
- Функция самодиагностики позволяет пользователю получить полную информацию о состоянии прибора.
- Встроенные функции автоматической термокомпенсации при калибровке и измерении, автоматическое фиксирование стабильного результата измерения обеспечивают точные и воспроизводимые результаты.



pH-метр S20 серии SevenEasy

Технические характеристики прибора
Диапазон измерения pH/мВ 0.00...14,00/
-1999...1999 Разрешение pH/мВ 0,01/ ± 1
Точность измерения pH/мВ $\pm 0,01$ / ± 1 Диапазон
температуры $^{\circ}\text{C}$ / разрешение -5,0 ... 105,0 / 0,1
Автоматическая калибровка 1, 2 или 3 точки с
возможностью выбора из 10 хранящихся в
памяти прибора буферных растворов;
Возможность создания пользовательской
группы буферных растворов
Дисплей жидкокристаллический дисплей
высокого разрешения Питание Стандартное
питание 230В/50Гц или от четырех
стандартных батарей типа АА Аппаратный
интерфейс RS232 для передачи результатов
измерений на принтер или в ПК

Прибор SevenMulti S40 – в базовой комплектации оснащен модулем для измерения рН

Прибор SevenMulti S70 – в базовой комплектации оснащен модулем для измерения УЭП

Прибор SevenMulti S80 – в базовой комплектации оснащен двумя модулями для проведения ион-селективных измерений, что позволяет также проводить определение рН

Прибор SevenMulti S47 – в базовой комплектации оснащен двумя модулями как для определения рН, так и для измерения УЭП

Модульная концепция приборов серии SevenMulti

Вы можете дорабатывать свой прибор для определения других параметров, приобретая дополнительные модули.



Вы можете дотраивать свой прибор для определения других параметров, приобретая дополнительные модули.