

## ***электрохимические методы***

Электрохимические методы анализа основаны на изучении и использовании процессов, протекающих на поверхности электрода или в приэлектродном пространстве

Любой электрохимический параметр ( ***потенциал, сила тока, сопротивление*** и др.), функционально связанный с ***концентрацией*** анализируемого раствора и поддающийся правильному измерению может служить ***аналитическим сигналом***.

### ***прямые и косвенные электрохимические методы***

В ***прямых*** используют зависимость силы тока (потенциала и т.д.) от концентрации определяемого компонента.

В ***косвенных*** – силу тока ( потенциал) измеряют с целью нахождения ***конечной точки титрования*** определяемого компонента подходящим титрантом, т.е. используется зависимость измеряемого параметра от ***объема*** титранта (***степени оттитрованности***).

## Гальванический элемент и электролитическая ячейка

*В гальваническом элементе* самопроизвольно протекает химическая реакция, в результате чего он является *источником электрической энергии*.

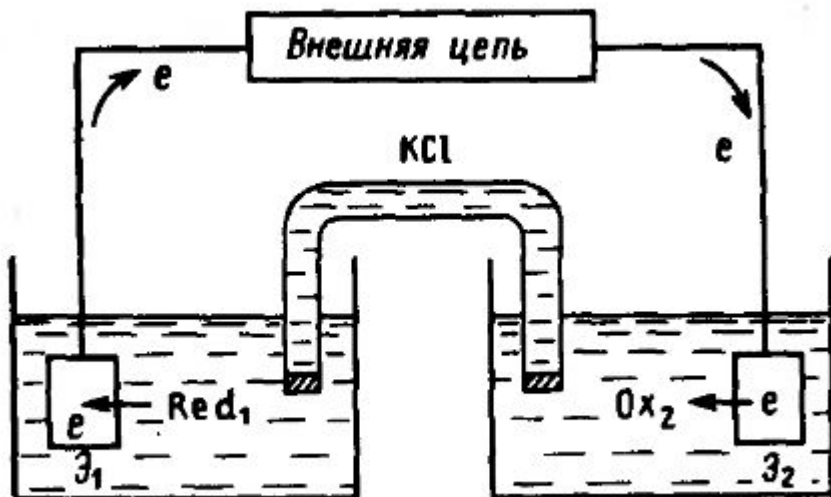
Напряжение ячейки определяется разностью потенциалов двух полуреакций

*Гальванические элементы* применяются в **потенциометрии**.

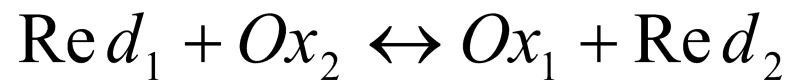
В *электролитической ячейке* наоборот электрическая энергия внешнего источника напряжения необходима для протекания *несамопроизвольной химической реакции* в направлении, противоположном по сравнению с реакцией в гальваническом элементе.

Электролитические ячейки используются в таких электрохимических методах, как **вольтамперометрия**.

## Электрохимическая ячейка и ее электрохимический эквивалент



Электрохимическая ячейка



Это устройство позволяет реализовать уникальную особенность окислительно-восстановительных реакций – их способность протекать при пространственном разделении окислителя и восстановителя.

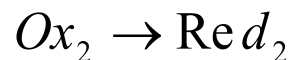
перенос электронов от восстановителя  $Red_1$  к окислителю  $Ox_2$  осуществляется с помощью пары электродов и проводников во внешней цепи

В металлических проводниках электричество переносят электроны, в растворе – ионы, а на поверхности электродов цепь замыкается за счет перехода от ионной проводимости к электронной в результате электрохимической реакции.

Ток, возникающий в процессах окисления  $Red_1 \rightarrow Ox_1$

на аноде называется **анодным**  $I_a$ ,

ток восстановления



- **катодным**

$I_k$

И катодный и анодный ток обусловлены процессом электролиза (электрохимическими реакциями), поэтому их называют **фарадеевскими токами**  $I_F$ .

## ***Индикаторный электрод и электрод сравнения***

Один из электродов электрохимической ячейки должен обратимо реагировать на изменение состава анализируемого раствора

по наличию (отсутствию) аналитического сигнала и его интенсивности судить о том, есть ли интересующий компонент в растворе и сколько его.

Этот электрод, являющийся как бы зондом, называется ***индикаторным***.

В роли второго электрода, называемого ***электродом сравнения*** в книге Мейтиса (Золотов) сказано «*Все что от него требуется, - это не привлекать к себе внимания. С его стороны не должно быть никаких неожиданностей, отвлекающих исследователя от того, что происходит на индикаторном электроде*».

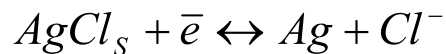
***электрод сравнения должен обладать постоянным и независимым от состава раствора потенциалом.***

требования :

- низкое электрическое сопротивление,
- отсутствие влияния на состав анализируемого раствора,
- способность вызывать появление значительного диффузионного потенциала
- простота конструкции

в качестве электродов сравнения чаще всего используют *хлоридсеребряный* и *каломельный* электроды.

Хлоридсеребряный электрод состоит из серебряной проволоочки, электрохимически покрытой слоем хлорида серебра и погруженная в раствор хлорида калия.



$$E_{AgCl/Ag,Cl^-} = E_{AgCl/Ag,Cl^-}^0 - 0.059 \lg a_{Cl^-}$$

В основе работы каломельного электрода лежит окислительно-восстановительная реакция

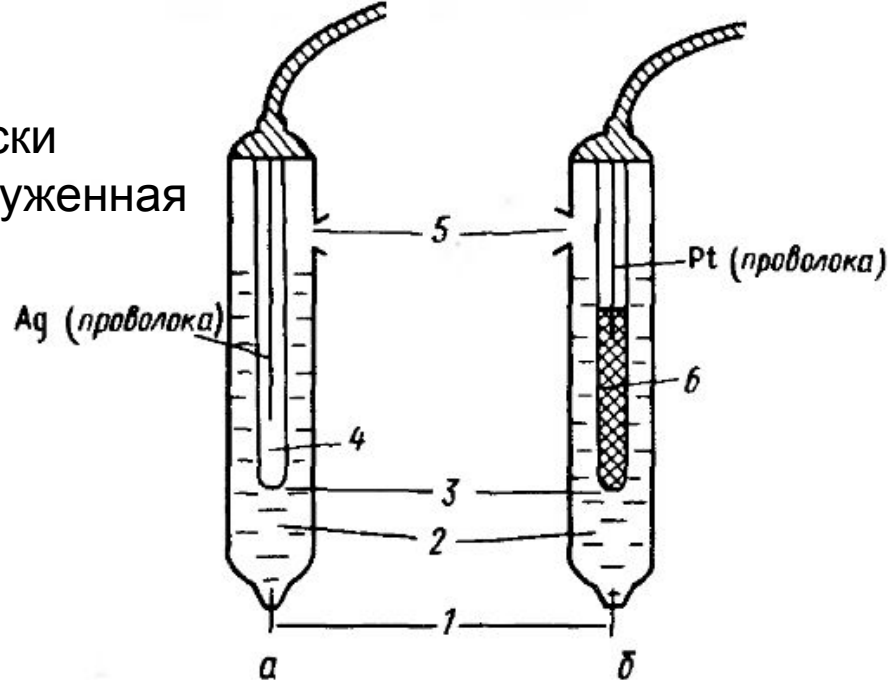
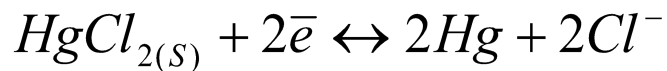
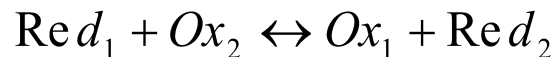


Рис.10.4. Электроды сравнения хлоридсеребряный (а) и каломельный (б) с двойным солевым мостиком:

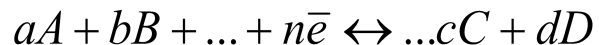
1 - асбестовое волокно, обеспечивающее контакт с анализируемым раствором; 2 - внешний раствор KCl (насыщ.); 3 - крошечное отверстие для контакта; 4 - внутренний раствор KCl (насыщ.), Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (тв.); 5 - отверстие для ввода раствора KCl; 6 - паста из смеси Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Hg и KCl (насыщ.)

## **Равновесные электрохимические системы**

В результате электрохимической реакции возникает фарадеевский ток.



Индикаторный электрод в этих условиях приобретает потенциал, называемый **равновесным  $E_p$**



$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_A^a \cdot a_B^b}{a_C^c \cdot a_D^d}$$

**Т а б л и ц а Классификация электрохимических методов анализа  
по измеряемому параметру электрохимической ячейки**

Измеряемый параметр	Условия измерения	Метод
Потенциал $E$ , В	$I = 0$	Потенциометрия
Ток $I$ , мкА	$I = f(E_{\text{налож}})$	Вольтамперометрия
Количество электричества $Q$ , Кл	$I = \text{const}$ или $E = \text{const}$	Кулонометрия
Удельная электропроводность $\kappa$ , См·см <sup>-1</sup>	$I_{\sim}$ (1000 Гц)	Кондуктометрия
Масса $m$ , г	$I = \text{const}$ или $E = \text{const}$	Электрогравиметрия



## Потенциометрия

В основе потенциометрических измерений лежит зависимость равновесного потенциала электрода от активности (концентрации) определяемого иона, описываемая уравнением Нернста:

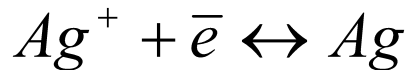
$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \quad (1)$$

где  $E$  – равновесный потенциал;  $n$  - число электронов, участвующих в полуреакции;  $E^0$  – стандартный потенциал, т.е. потенциал Ox/Red системы при активностях окисленной, восстановленной форм и других участников полуреакции, равных **единице**

$$a_i = 1$$

## **Индикаторные электроды в потенциометрии**

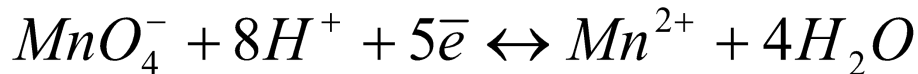
1) Активный **металлический электрод первого рода** (например серебряный, медный, кадмиевый),



$$E = E_{Ag^+/Ag}^0 - \frac{2.303RT}{F} \lg \frac{1}{a_{Ag^+}} = E_{Ag^+/Ag}^0 + 0.059 \lg a_{Ag^+}$$

2) **окислительно-восстановительный электрод** – это инертный металлический электрод (платиновый).

Потенциал инертного электрода зависит от соотношения у поверхности электрода активностей (концентраций) восстановленных и окисленных форм.



$$E = E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0 - \frac{0.059}{5} \lg \frac{a_{Mn^{2+}}}{a_{MnO_4^-} \cdot (a_{H^+})^8}$$

### 3) Мембранный (ионоселективный) электрод

Зависимость потенциала ионоселективного электрода от состава раствора, в который он погружен, описывается модифицированным уравнением Нернста (уравнение Никольского):

$$E = const + \frac{0,059}{z_A} \lg a_A + k_{A,B} a_B^{z_A/z_B} + \dots, \quad (2)$$

где const – константа, зависящая от свойств мембраны электрода;

$z_A$  – число, по знаку и величине равное заряду определяемого иона А

$k_{A,B}$  – потенциометрический коэффициент селективности, характеризующий способность электрода различать определяемые ион А и посторонний В.

**стеклянный электрод** для измерения рН.

Окислители и восстановители не оказывают влияния на его потенциал, и он пригоден к измерению рН в широком интервале.

Потенциал стеклянной мембраны описывается уравнением

$$E = const - 0.059 \lg \frac{a_{H^+ (внутр)}}{a_{H^+ (неизв)}} = const + 0.059 \lg a_{H^+} = const - 0.059 pH$$

Чтобы измерить потенциал без особой погрешности можно было приравнять к равновесному, измерения необходимо проводить в условиях, близких к термодинамическим.

ЭДС гальванического элемента определяется соотношением

$$E_{TЭ} = E_K - E_A \quad (3)$$

1. Потенциал определяемого электрода измеряют либо как функцию концентрации определяемого иона, погружая электрод в анализируемый раствор (**прямая потенциометрия - ионометрия**),
2. Потенциал определяемого электрода измеряют как функцию объема титранта, вступившего в химическую реакцию с определяемым веществом (**потенциометрическое титрование**).

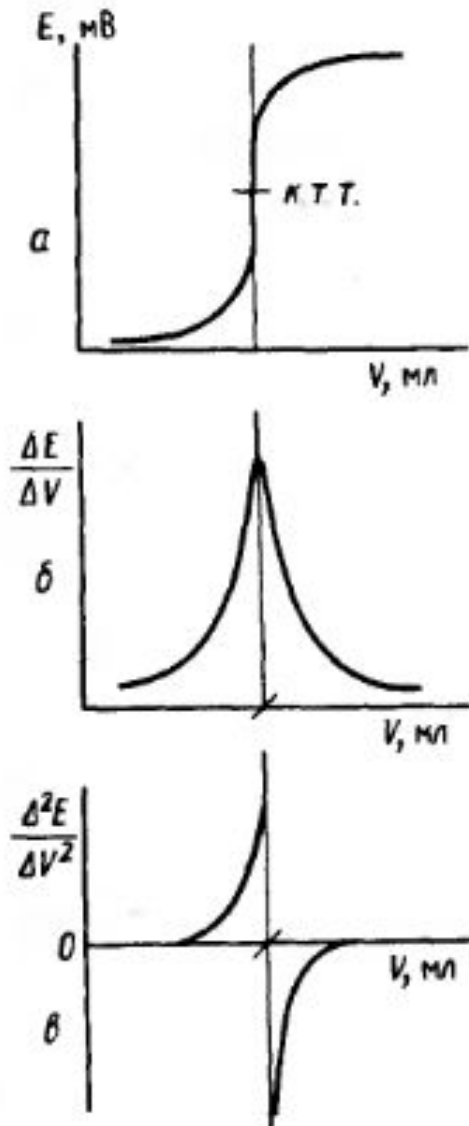
## **Уравнения (1)-(3) позволяют:**

- вычислить **потенциал индикаторного электрода** в растворе данного состава;
- рассчитать **соотношение активностей(концентраций)** окисленной и восстановленной форм в анализируемом растворе при данном потенциале;
- **рассчитать концентрацию окисленной и восстановленной формы;**
- оценить **величину потенциометрического коэффициента селективности;**
- оценить **погрешность** измерения концентрации иона с помощью ионоселективного электрода в присутствии посторонних ионов;
- оценить величины **констант химических равновесий**

$$K_S, K_a, K_b, \beta$$

## Потенциометрическое титрование

Зависимость равновесного потенциала индикаторного электрода от состава раствора, описываемая уравнением Нернста, может быть использована для нахождения конечной точки титрования.



1. измеряют потенциал после добавления каждой порции титранта.
2. Заметив объем, при котором наблюдается резкое изменение потенциала (скачок титрования) проводят точное титрование.

Из экспериментальных данных, записанных в виде таблицы ( $V_T - E$ ) можно методом численной интерполяции (по первой и второй производным) найти объем титранта, затраченный на достижение КТТ.

Рис.10.21. Графический способ нахождения конечной точки титрования:

*a* - интегральная кривая; *б* - первая производная; *в* - вторая производная

## ***Кулонометрические методы***

Кулонометрические методы анализа основаны на измерении количества электричества, затраченного либо на электропревращение (окисление или восстановление) определяемого электроактивного вещества, либо на электрогенерацию кулонометрического титранта для титрования определяемого вещества. В первом случае имеем дело с ***прямой кулонометрией***. А во втором – с ***кулонометрическим титрованием***.

Связь между количеством затраченного электричества и массой определяемого вещества выражается формулой объединенных законов Фарадея:

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

где  $m$  – масса определяемого вещества, г;  $Q$  – количество электричества, Кл, равное произведению силы тока  $I$ (А) и времени  $t$ (с);  $M$  – молярная масса;  $n$  – количество электронов;  $F$  – число Фарадея 96500 Кл.

По этой формуле кроме массы определяемого вещества, можно рассчитывать и другие величины. Так, если известны  $n$  и  $m$ , можно рассчитать молярную массу вещества; если число электронов неизвестно, можно рассчитать молярную массу эквивалента ( $M/n$ ), что часто полезно для характеристики органических соединений.

## ***Вольтамперометрия***

Вольтамперометрические методы анализа основаны на расшифровке вольтамперограмм – зависимостей силы тока от внешнего наложенного напряжения в ячейке с поляризуемым микроэлектродом (индикаторный электрод) и неполяризуемым электродом с большой поверхностью (электрод сравнения).

В зависимости от типа индикаторного электрода различают:  
***Полярграфию*** (капающий ртутный микроэлектрод - РКЭ) и  
***Вольтамперометрию*** (любой микроэлектрод кроме РКЭ)

Вольтамперометрию разделяют на  
- ***прямую*** и  
- ***косвенную*** (амперометрическое титрование).



### ***Классическая полярография***

Если для поляризации индикаторного РКЭ используют линейную развертку постоянного напряжения, то получают *классическую вольтамперограмму*. Она имеет S-образную форму и характеризуется следующими параметрами:

- потенциал полуволны  $E_{1/2}$ ;
- предельный ток ( $I$ , мкА)
- диффузионный ток ( $I_d$ );
- высота волны ( $H$ , мм).

Наклон полярограммы зависит от числа электронов, участвующих в электродном процессе и степени его обратимости.

В случае быстрого переноса электронов (обратимый электродный процесс) зависимость силы тока от потенциала в любой точке волны выражается уравнением

$$E = E_{1/2} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{I}{I_d - I},$$

где  $E$  – потенциал в данной точке восходящей части полярограммы;  $E_{1/2}$  – потенциал в точке при  $I = 1/2 I_d$ ;  $I_d$  – предельный диффузионный ток.

Графическое решение этого уравнения выражается прямой в координатах

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

и позволяет получить следующие сведения об электродном процессе:

- более точно, чем по S-образной полярограмме найти значение  $E_{1/2}$ ;
- определить число электронов ( $n$ ), участвующих в электродном процессе по величине котангенса угла наклона прямой, если известно, что электродный процесс обратим;
- оценить обратимость электродного процесса в случае известного числа электронов сравнением экспериментальной величины котангенса с теоретической ( $59/n$  при  $25^\circ\text{C}$ )

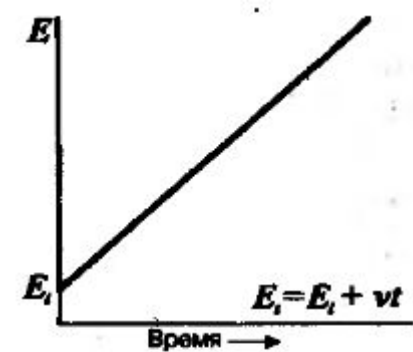


Рис. 7.3-17. Линейная развертка потенциала.

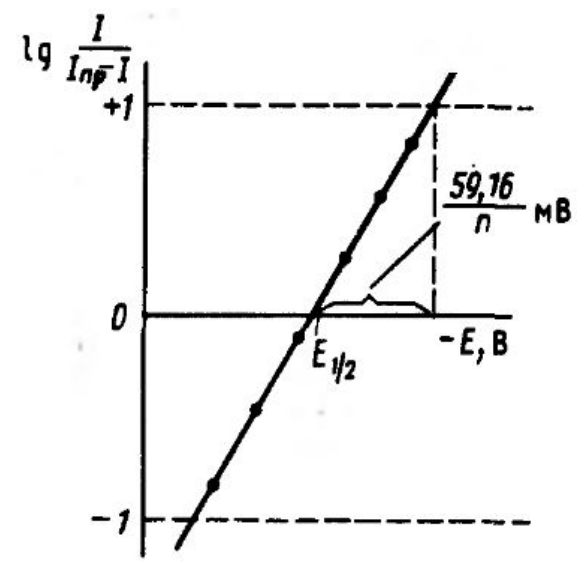
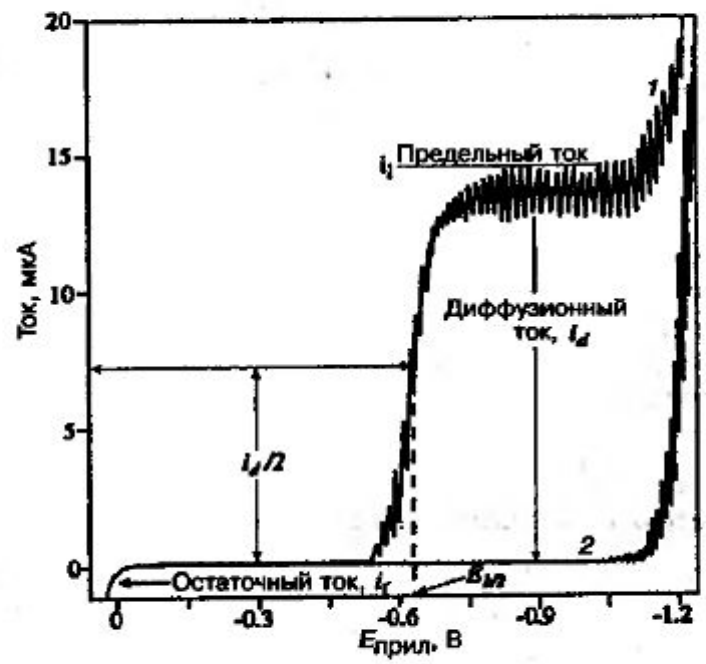


Рис. 7.3-18. Полярограммы, снятые в растворе, содержащем  $5 \cdot 10^{-4} M Cd^{2+}$  и  $1 M HCl$  (1) или  $0,1 M HCl$  (2) [Sawyer, D.T., Roberts Jr., J.L. (1980), *Experimental Electrochemistry for Chemists*, New York, Wiley].

Зависимость величины предельного диффузионного тока от концентрации деполяризатора описывается уравнением *Ильковича*.

$$I_d = 605nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}c,$$

где  $n$  – число электронов;  $D$ - коэффициент диффузии,  $\text{см}^2/\text{с}$ ;  $m$  – скорость вытекания ртути из капилляра,  $\text{мг}/\text{с}$ ;  $t$  – время жизни капли,  $\text{с}$

Скорость вытекания ртути из капилляра и время жизни капли зависят от высоты столба ртути ( $H$ ,  $\text{мм}$ ) над капилляром, а именно

$$m = k' H ,$$
$$t = k'' / H$$

Величину  $m^{2/3}t^{1/6}$  называют характеристикой капилляра. Ее можно использовать для расчета величины  $I_d$  в случае вынужденной замены капилляра.

Использование классической полярографии как безэталонного метода(расчет концентрации по уравнению Ильковича) практически не удается , так как обычно неизвестны величины  $D$ .

Поэтому для расчета концентрации по измеренным значениям  $I_d$  используют метод градуировочного графика, метод стандартов или метод добавок. Формулы для расчетов концентрации в двух последних случаях те же, что и для других физико-химических методов.

## ***Другие разновидности полярографии***

Для повышения чувствительности и селективности определения используют более совершенные разновидности полярографии:

- осциллографическую,
- переменного-токовую и
- дифференциальную импульсную полярографию.

Эти методы обладают лучшим, чем классическая полярография метрологическими характеристиками – разрешающей способностью ( $\Delta E$ , мВ) и пределом обнаружения ( $c_{\min}$ )

<i>Полярография</i>	$\Delta E$ , мВ	$c_{\min}$ , М
Классическая	100-200	$n \cdot 10^{-5}$
Осциллографическая	50	$n \cdot 10^{-6}$
Переменно-токовая	50	$n \cdot 10^{-7}$
Дифференциальная импульсная	50	$n \cdot 10^{-8}$

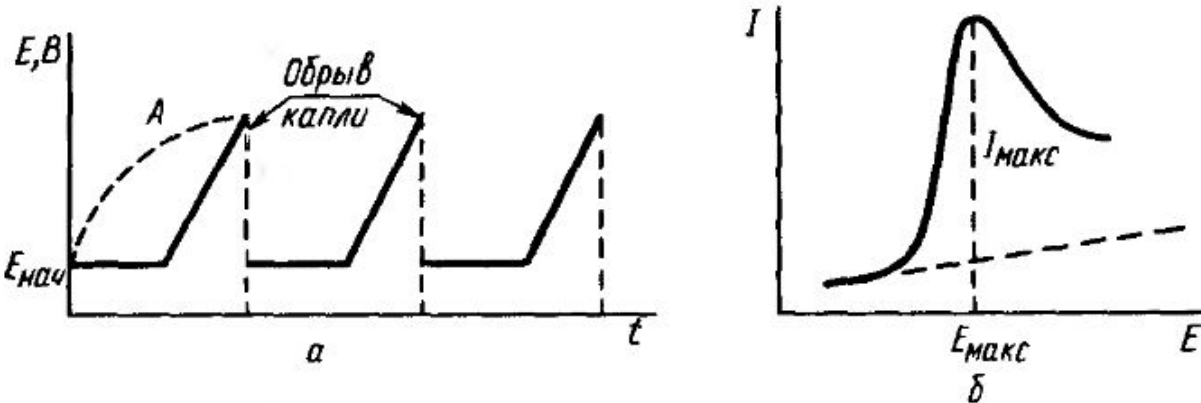


Рис. Пилообразная развертка поляризующего напряжения ( $E = E_{нач} - vt$ ) (а) и осциллополярграмма (б)

Полярграмма имеет вид кривой с максимумом в случае осциллографической полярграфии и пика (по сути дела первой производной от классической полярграммы) в случае переменного-токовой и дифференциальной импульсной полярграфии

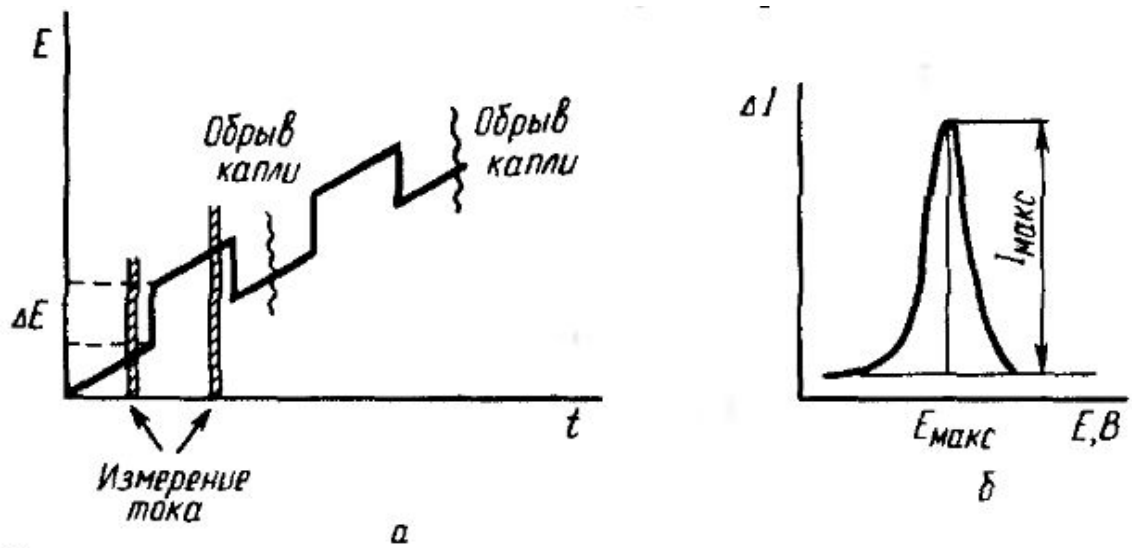


Рис.10.42. Развертка поляризующего напряжения в дифференциальной импульсной полярграфии (а) и дифференциальная импульсная полярграмма (б)

дифференциальную импульсную полярографию характеризуют:

- потенциал пика ( $E_p$ , В),
- величина тока максимума ( $I_{\max}$ ) или ( $I_p$ ) и
- ширина пика на половине высоты  $\sigma$ .

Последнюю величину равную  $\sigma = 90/n, мВ$  используют в переменнo-токовой и дифференциальной импульсной полярографии в качестве критерия обратимости электродного процесса, подобно величине котангенса угла наклона полярограммы в классической полярографии.

Следует обратить внимание на иную, чем в классической полярографии. Форму зависимости ( $I_{\max}$ ) и ( $I_p$ ) от числа электронов, участвующих в электродном процессе:

$$I_{\max} = kn^{3/2} D^{1/2} c,$$

И в осциллографической полярографии

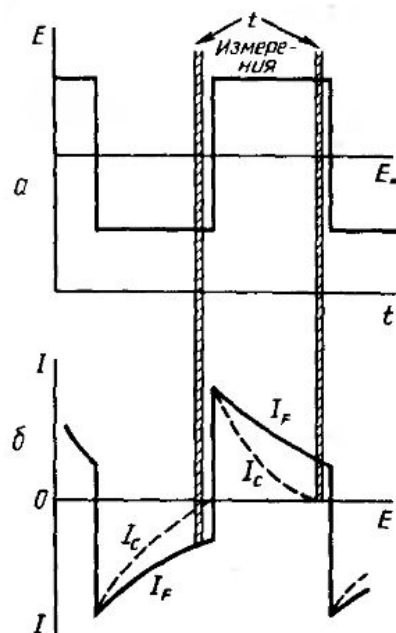
$$I_n = kn^2 D^{1/2} c,$$

в синусоидальной переменнo-токовой и дифференциальной импульсной полярографии.

### 10.4.6. Переменно-токовая полярография

Известны две разновидности переменнo-токовой полярографии: синусоидальная и квадратно-волновая. В первой из них улучшение соотношения  $I_F/I_C$  достигается за счет фазовой селекции токов, во второй — за счет временной селекции.

В методе синусоидальной переменнo-токовой полярографии поляризующее напряжение является суперпозицией линейно увеличивающегося постоянного напряжения ( $E_z$ ) и синусоидальной формы переменного напряжения с фиксированной частотой ( $\sim 50$  Гц) и амплитудой ( $\Delta E \sim 10$  мВ):



$$E = E_z + \Delta E \sin \omega t.$$

Рис.10.46. Развертка потенциала (а) и изменение  $I_F$  и  $I_C$  (б) в методе квадратно-волновой полярографии

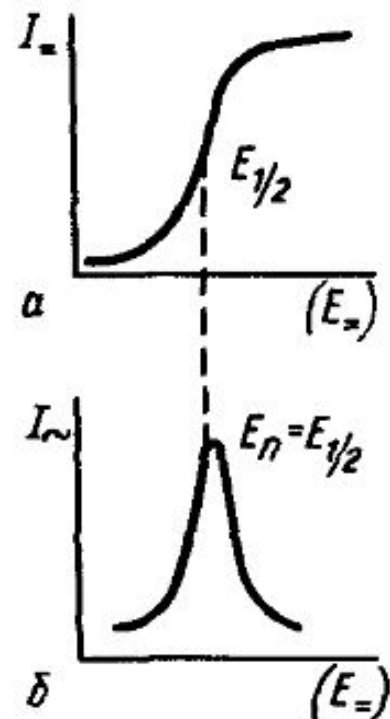


Рис.10.45. Соотношение между классической (а) и переменнo-токовой (б) полярограммами



## ***Амперометрическое титрование***

Метод основан на измерении ***объема титранта***, израсходованного на достижение КТТ, фиксируемой ***по изменению тока*** восстановления (окисления) титруемого вещества, титранта или продукта их взаимодействия в процессе титрования при постоянном потенциале индикаторного электрода. Расчет ***концентрации определяемого вещества*** после нахождения объема в КТТ ничем не отличается от обычных расчетов в титриметри.

## Графическая интерпретация процесса титрования,

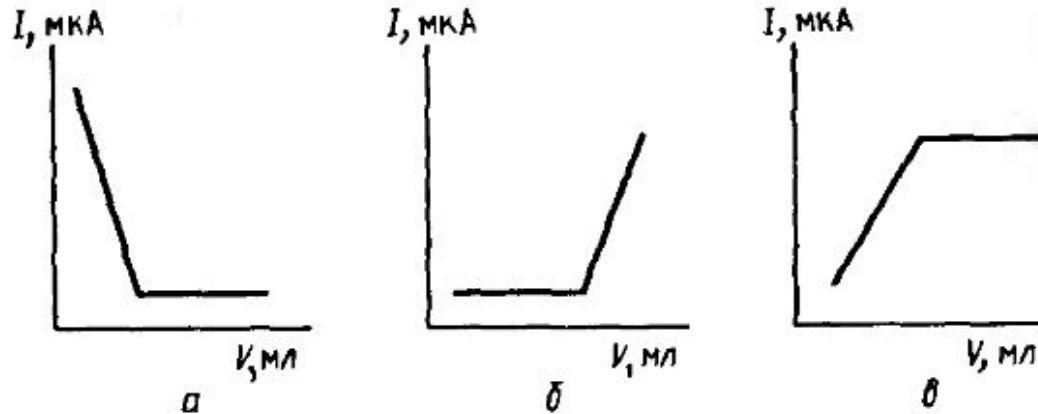


Рис.10.52. Возможные формы кривых амперометрического титрования для случаев, когда электроактивно определяемое вещество (а), титрант (б) и продукт реакции (в)

Еще могут и титруемый и компонент и титрант либо окисляться, либо восстанавливаться (галочка). Титрант может восстанавливаться, а титруемое вещество окисляться

## ***Другие электрохимические методы***

### ***Кондуктометрия***

Кондуктометрический анализ основан на измерении ***удельной электропроводности*** анализируемого раствора.

***Электропроводностью*** называют величину, обратную электрическому сопротивлению  $R$ .

Единицей измерения электропроводности является См (Сименс) =  $1 \text{ Ом}^{-1}$ .

Растворы электролитов, являющихся проводниками второго рода подчиняются закону Ома.

Сопротивление раствора прямо пропорционально расстоянию между электродами  $d$  и обратно пропорционально площади поверхности  $A$

$$R = \rho \frac{d}{A},$$

где  $\rho$  – удельное сопротивление ( $\text{Ом} \cdot \text{см}$ )

Величину, обратную удельному сопротивлению называют удельной электропроводностью

$$\kappa = 1 / \rho$$

Электропроводность разбавленных растворов зависит:

1. от числа ионов в растворе (т.е. от концентрации),
2. числа элементарных зарядов, переносимых каждым ионом,
3. от скорости движения одинаково заряженных ионов к катоду или аноду под действием электрического поля.

электропроводящие свойства ионов характеризуют эквивалентной ионной электропроводностью (подвижностью).

$$\lambda^0$$

Она имеет размерность См\*см<sup>2</sup>\*(моль).

Эквивалентная электропроводность (подвижность)

1. уменьшается с повышением концентрации раствора.
2. При повышении концентрации электролита увеличивается ионная сила и скорость движения иона уменьшается за счет межйонных взаимодействий.
3. При нулевой концентрации(бесконечное разбавление) подвижности ионов становятся постоянными и максимальными и эквивалентная электропроводность раствора электролита
4. при бесконечном разбавлении равна сумме подвижностей ионов

$$\lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0$$

Удельная и эквивалентная электропроводности связаны соотношением

$$\kappa = 10^{-3} \lambda \cdot c$$

электропроводность является величиной аддитивной и определяется присутствием всех ионов в растворе.

Прямая кондуктометрия мало используется в аналитической химии.

Используется:

- для контроля качества воды, применяемой в химической лаборатории.
- детекторы по электропроводности используются в ионной хроматографии.

***Электрогравиметрию самостоятельно***