



ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

ЛЕКЦИЯ 9-10

ЛИТЕРАТУРА

КУРС АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

И. К. ЦИТОВИЧ



Высшее образование

В. П. Васильев
АНАЛИТИЧЕСКАЯ
ХИМИЯ

КНИГА 2

Физико-химические
методы анализа



дрофа

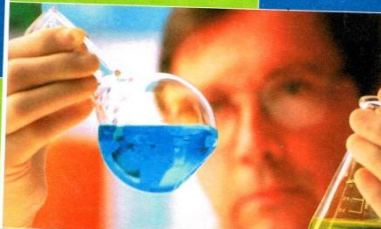
СРЕДНЕЕ ПРОФЕССИОНАЛЬНОЕ ОБРАЗОВАНИЕ

УЧЕБНИК

АНАЛИТИЧЕСКАЯ
ХИМИЯ

ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

АКАДЕМИЯ



Другов Ю.С.
Родин А.А.



ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ
АНАЛИТИЧЕСКАЯ
ХИМИЯ

ОСНОВЫ
АНАЛИТИЧЕСКОЙ
ХИМИИ

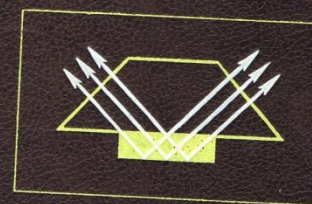
Книга 2

Методы
химического
анализа

ВЫСШАЯ ШКОЛА

Е.Н. ДОРОНОВА
Г.В. ПРОКОРОВА

АНАЛИТИЧЕСКАЯ
ХИМИЯ
ФИЗИКО-
ХИМИЧЕСКИЕ
МЕТОДЫ
АНАЛИЗА



Е.А. Мухина

ФИЗИКО-
ХИМИЧЕСКИЕ
МЕТОДЫ
АНАЛИЗА

Теоретические основы электрохимических методов

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

Основной узел любого электрохимического прибора – **электрохимическая ячейка**.

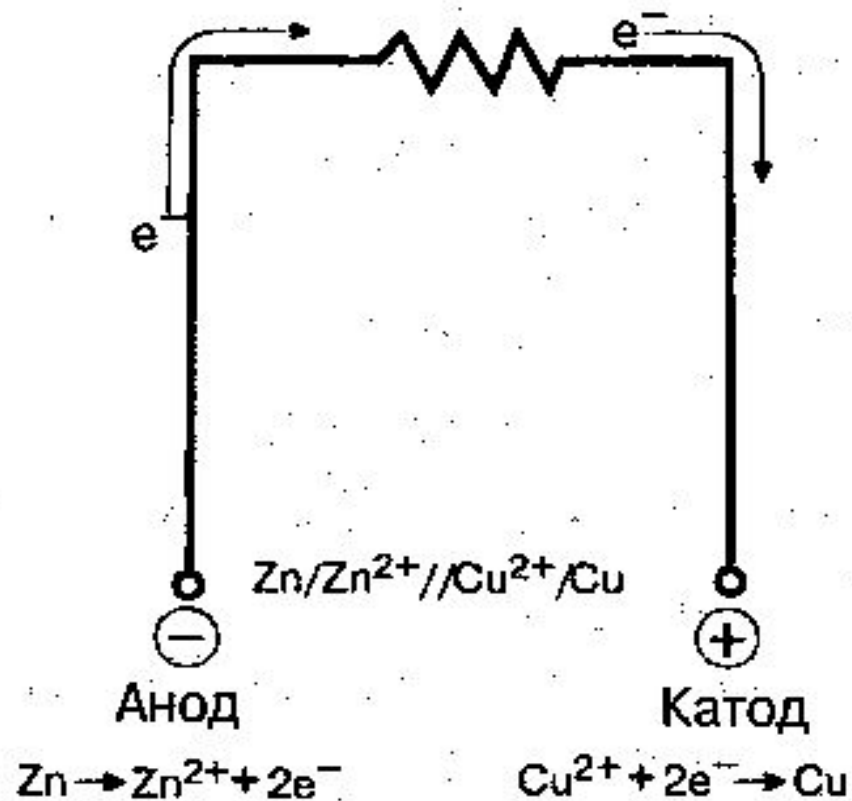
Виды электрохимических ячеек:

- *Гальванический элемент;*
- *Электролитическая ячейка.*

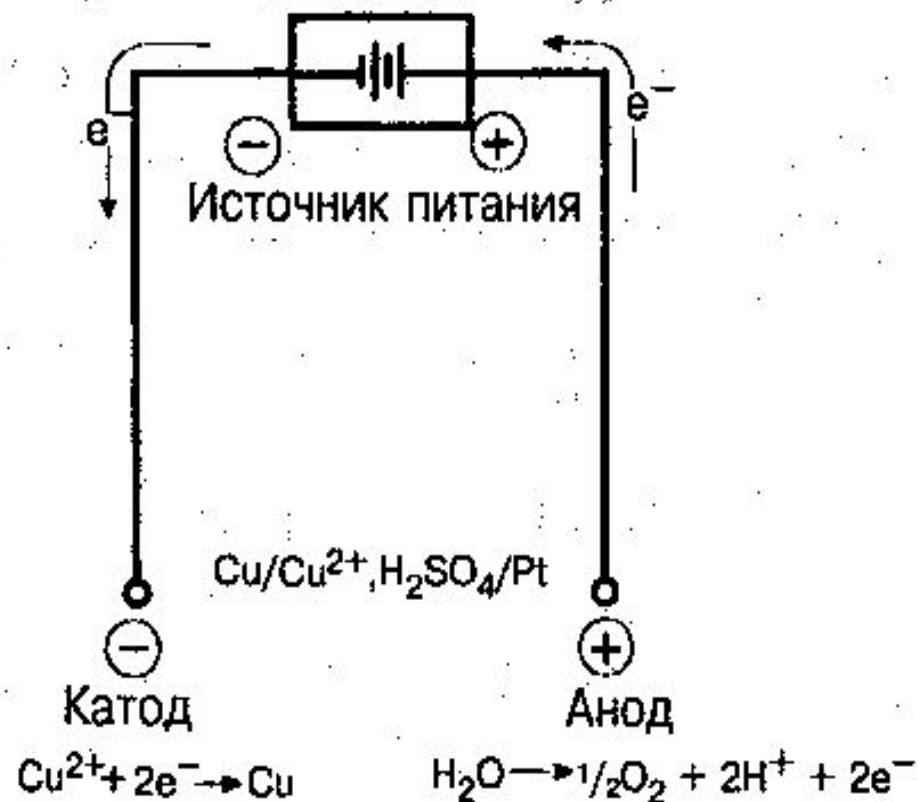
Каждая ячейка содержит два электрода:

- **электрод сравнения;**
- **индикаторный электрод.**

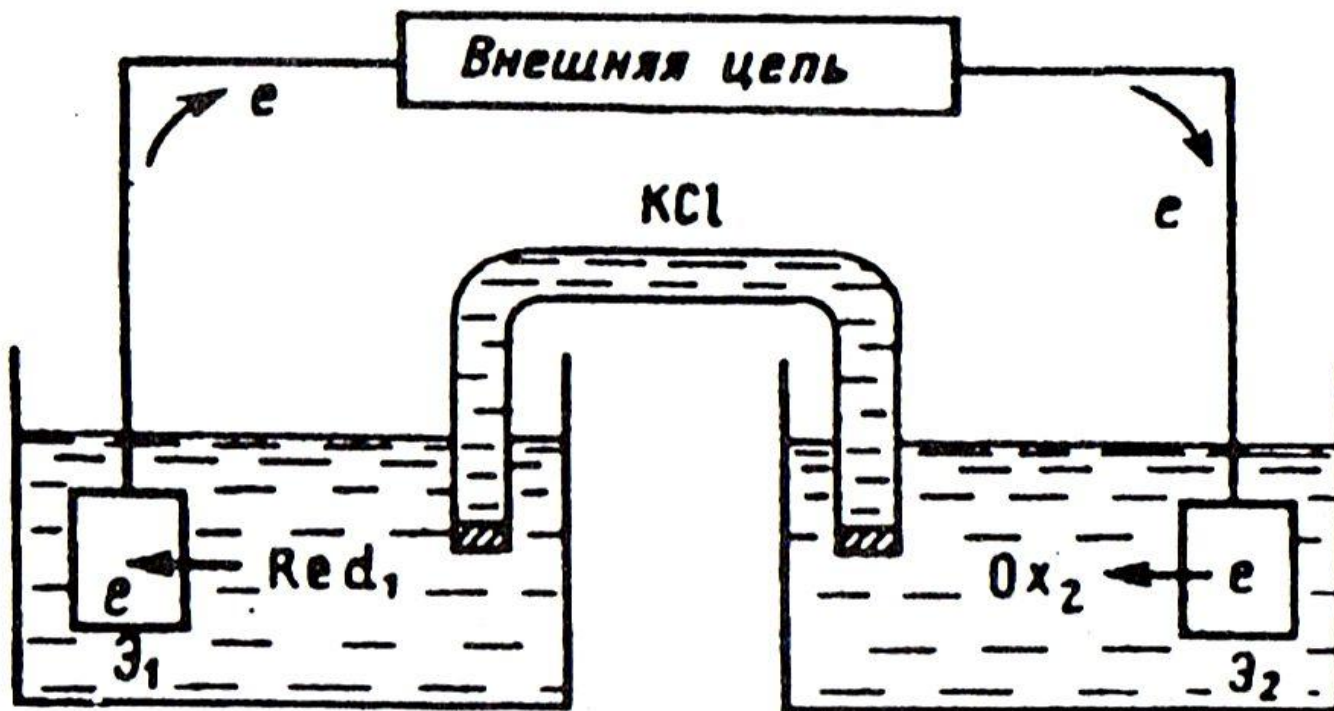
а Гальванический элемент



б Электролитическая ячейка



Электрохимическая ячейка



Электроды, используемые в электрохимии

Электроды первого рода (обратимые относительно катиона, общего с материалом электрода):

- Металлические и амальгамные электроды;
- Газовые электроды.

○ **Электроды второго рода** (обратимые относительно аниона, общего с материалом электрода):

- Электроды сравнения;
- Газовые электроды.

○ **Электроды третьего рода** (редокс-электроды):

- Металлические электроды, погруженные в редокс-систему;
- Хингидронный электрод.

Виды электродов

Электроды
сравнения

Их потенциал постоя-
нный и не зависит
от состава раствора

Хлорид-
серебряный

Каломельный

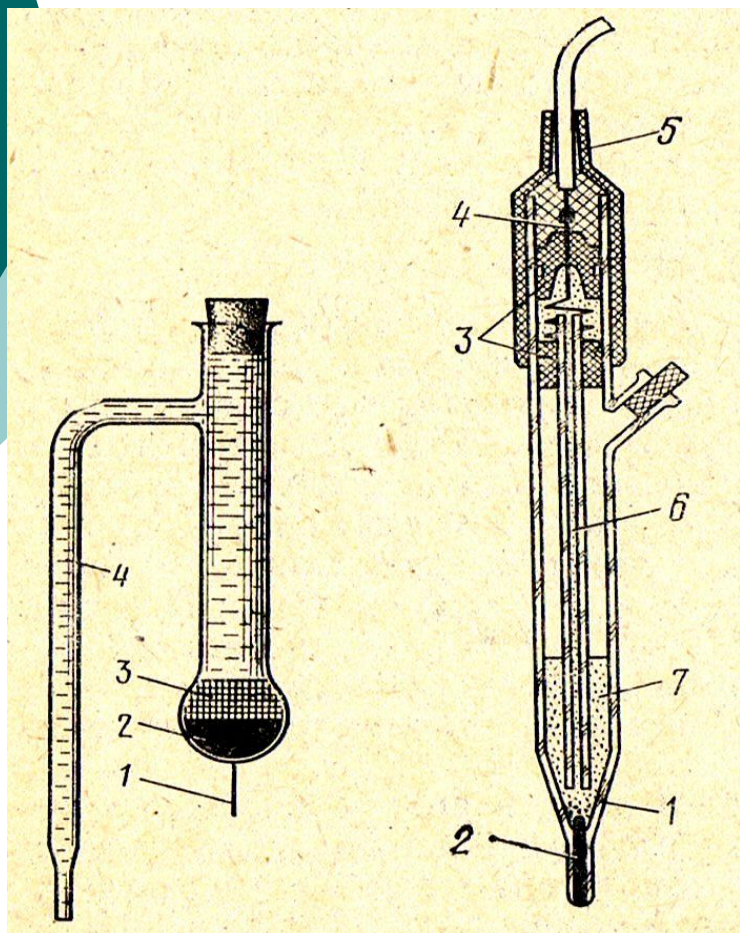
Вспомогательные
электроды

Индикаторные
электроды

Их потенциал
зависит от состава
раствора

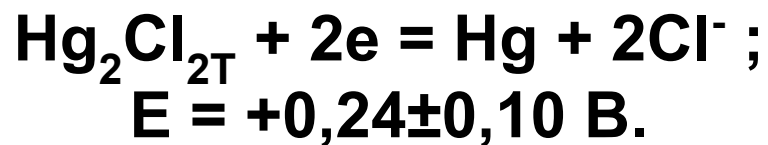
Вид зависит от
метода

Электроды сравнения

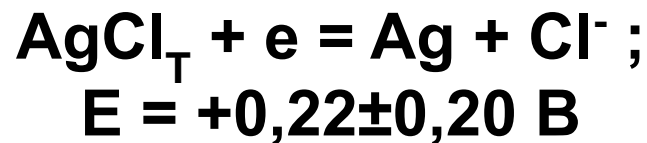


Каломельный и
хлоридсеребряный
электроды

Каломельный электрод:



Хлоридсеребряный электрод:



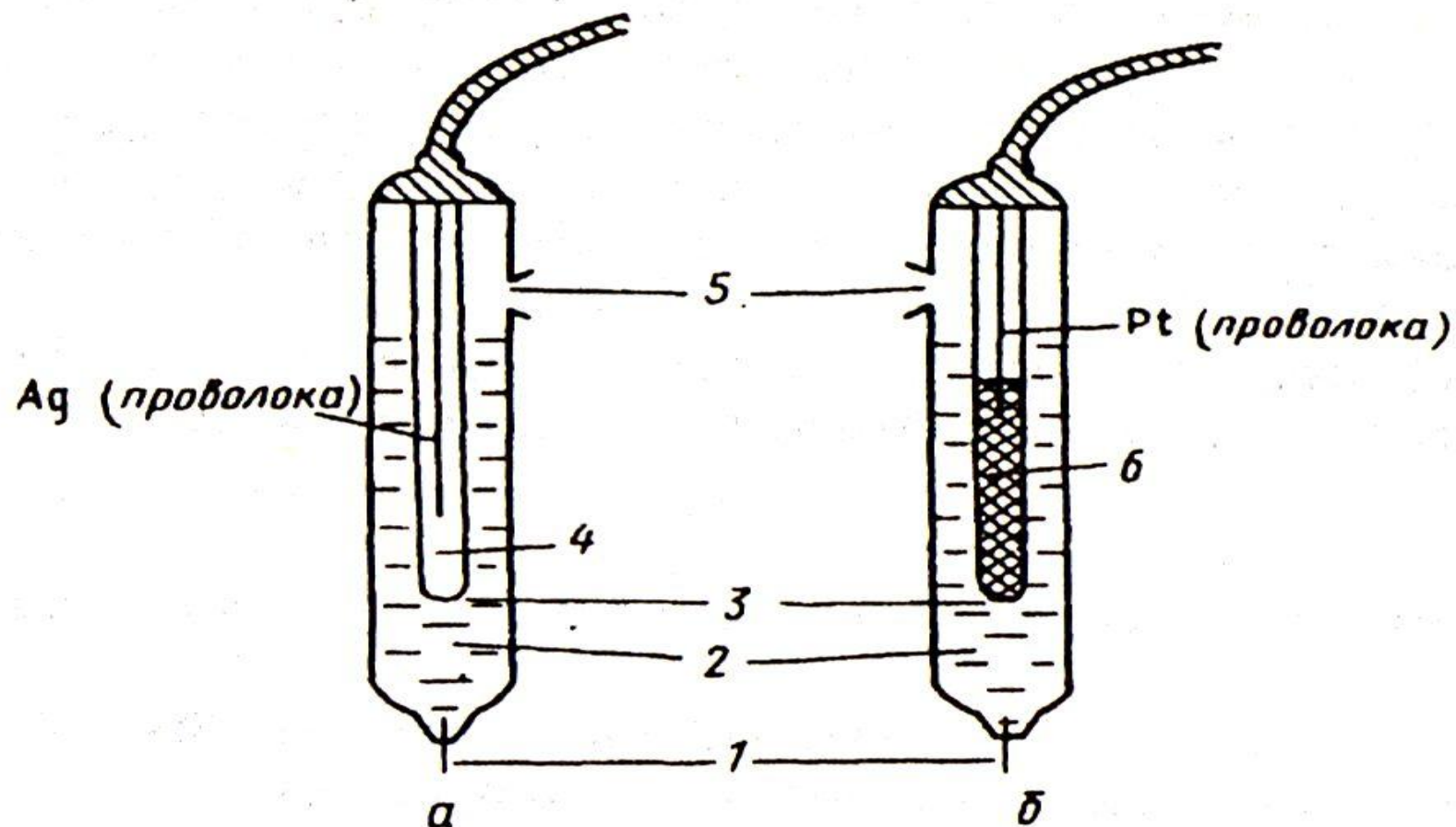


Рис. 10.4. Электроды сравнения хлоридсеребряный (а) и каломельный (б) с двойным солевым мостиком:

1 — асбестовое волокно, обеспечивающее контакт с анализируемым раствором; **2** — внешний раствор KCl (насыщ.); **3** — крошечное отверстие для контакта; **4** — внутренний раствор KCl (насыщ.), AgCl (тв.); **5** — отверстие для ввода раствора KCl; **6** — паста из смеси Hg_2Cl_2 , Hg и KCl (насыщ.)



Электрохимические методы

**По технике
выполнения**

Прямые

Косвенные

**По измеряемому
параметру**

Потенциометрия

Кондуктометрия

Кулонометрия

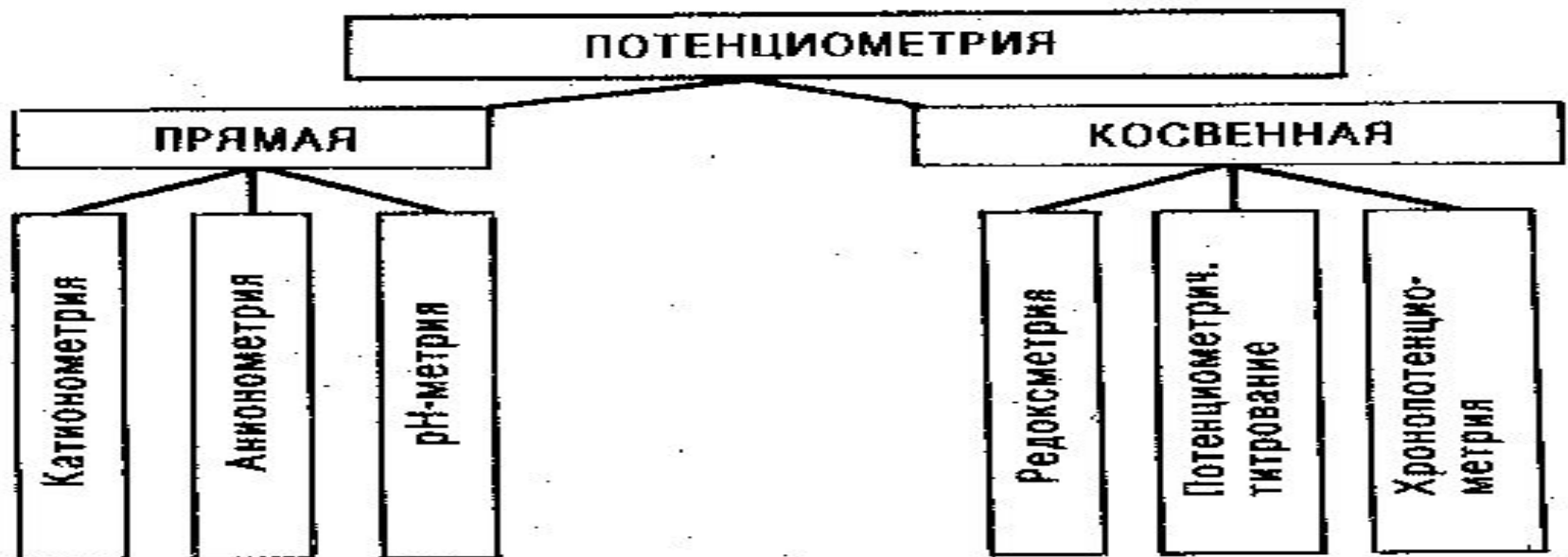
Электрогравиметрия

**Вольтамперо-
метрические методы**

Потенциометрия

В основе потенциометрического анализа – измерение **ЭДС** гальванического элемента, состоящего из **индикаторного электрода** и **электрода сравнения**, погруженных в анализируемый раствор:

$$\text{ЭДС} = \Delta E = E_{\text{э.с.}} - E_{\text{и.э.}}$$



Индикаторные электроды

- **Металлические:**
 - Активные (первого рода);
 - Инертные (третьего рода).
- **Ионоселективные (мембранные):**
 - С твердой мембраной (монокристалл, таблетка);
 - Со стеклянной мембраной;
 - С жидкой мембраной.

Мембранные электроды

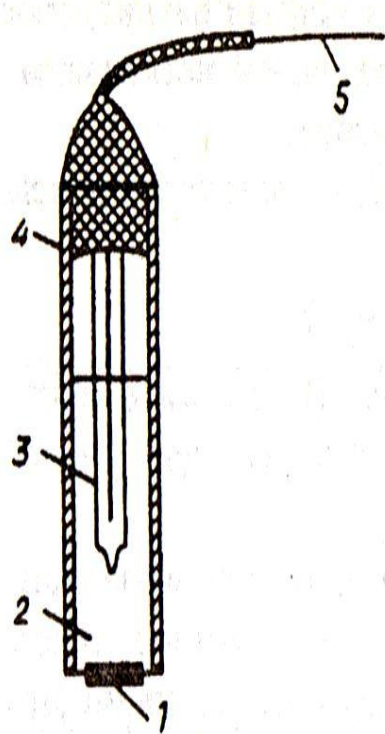


Рис. 10.13. Фторид-селективный электрод:
1 — пластинка из LaF_3 ; 2 — внутренний стандартный раствор $\text{NaF} + \text{NaCl}$; 3 — внутренний электрод сравнения; 4 — изоляция; 5 — токоотвод

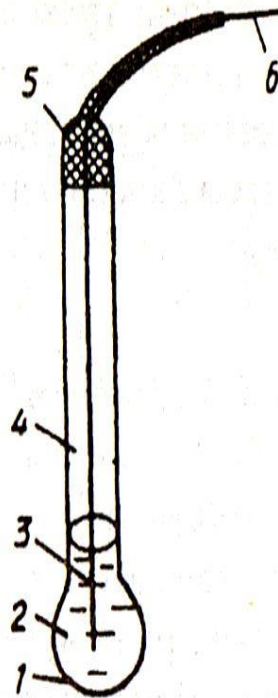


Рис. 10.14. Стекланный электрод для измерения pH:
1 — стеклянная pH-чувствительная мембрана; 2 — 0,1 М раствор HCl , насыщенный AgCl ; 3 — серебряная проволока; 4 — стеклянная трубка; 5 — изоляция; 6 — токоотвод

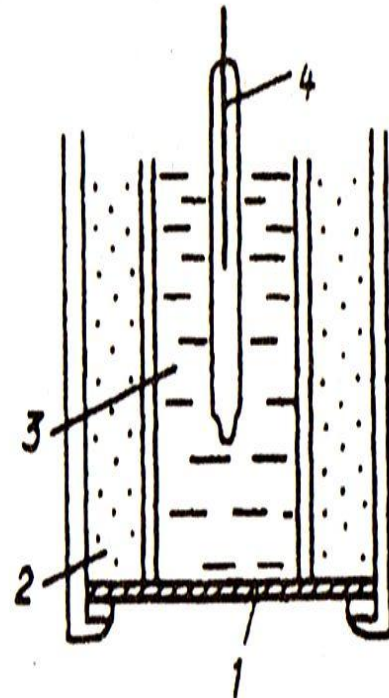
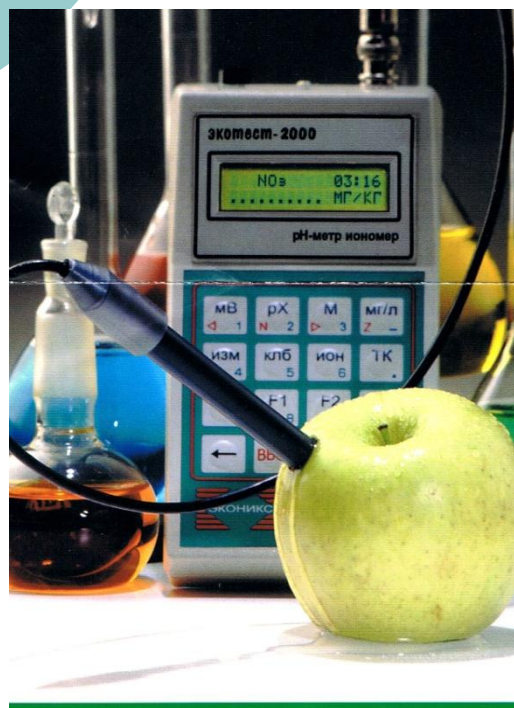
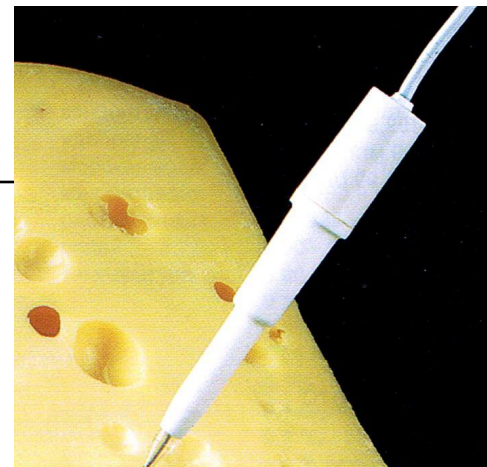
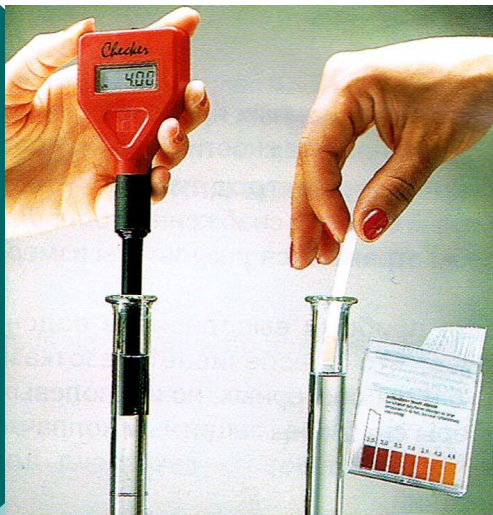


Рис. 10.16. Ионоселективный электрод с жидкой мембраной (с подвижным носителем):
1 — мембрана; 2 — ионит; 3 — внутренний стандартный раствор; 4 — внутренний электрод сравнения

Оборудование для потенциометрии



Прямая потенциометрия

В основе метода – зависимость равновесного потенциала индикаторного электрода от концентрации иона в анализируемом растворе, выражаемое **уравнением Нернста**:

$$E = E^0 + \frac{2,3 \bullet RT}{nF} \bullet \lg C$$

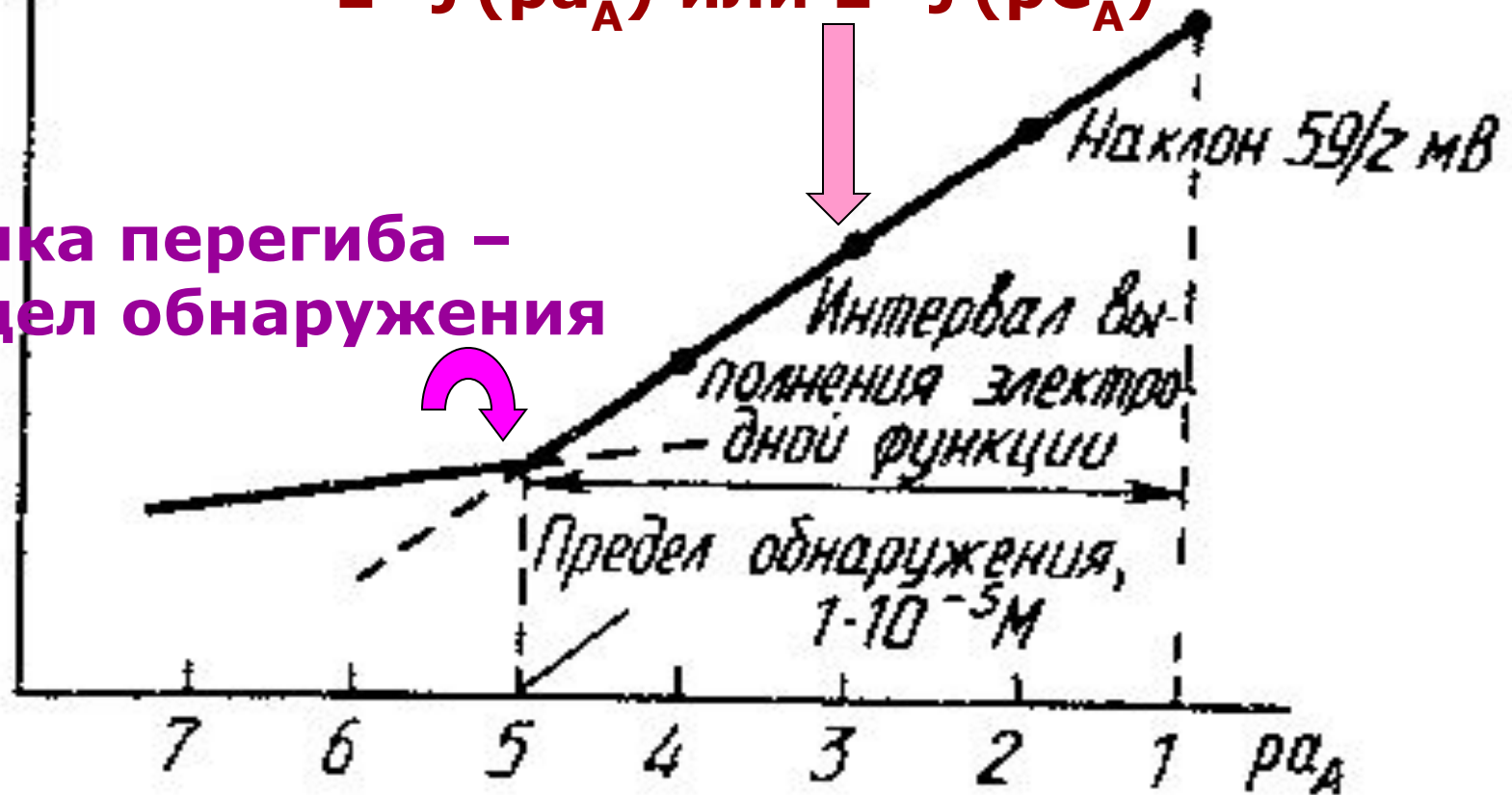
Ионометрия

Построить калибровочный график и по нему определить основные характеристики ионоселективного электрода (см. далее рис.):

- **Крутизна электродной функции** (наклон графика – b);
- **Нернстовская область** (интервал выполнения электродной функции);
- **Время отклика электрода**;
- **Предел обнаружения определяемого иона.**
- Провести анализ природного объекта.
- Расчетно или графически определить концентрацию иона в ООС.

**Интервал выполнения ЭФ –
протяженность линейного участка
 $E=f(p a_A)$ или $E=f(p C_A)$**

**Точка перегиба –
- предел обнаружения**



Интервал выполнения электродной функции и предел обнаружения ионоселективного электрода

Способы определения концентрации

Способ калибровочного графика

После обработки экспериментальных данных МНК рассчитываем pX :

$$pX = \frac{E - a}{b}$$

Рассчитав pX , определяем активность иона (a):

$$pX = -\lg a_x$$

Если в анализируемый раствор ввести избыток индифферентного электролита, μ всех растворов станет одинаковой. Тогда через pX можно определить концентрацию иона (C):

$$pX = -\lg C_x$$

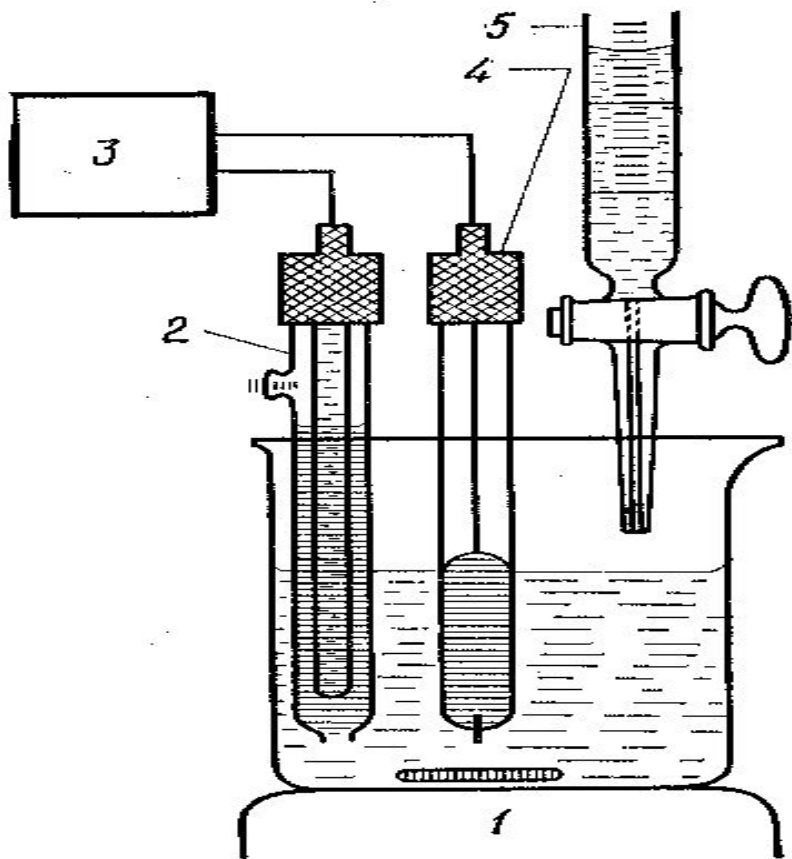
Потенциометрическое титрование

Сущность метода – измерение потенциала индикаторного электрода (ЭДС) в ходе титрования для последующего определения конечной точки титрования (КТТ).

Для этого необходимо:

- Построить кривую титрования.
- Определить на кривой скачок потенциала.
- По скачку определить объем титранта в точке эквивалентности.
- Рассчитать концентрацию определяемого иона по закону эквивалентов.

Установка потенциометрического титрования



Установка для потенциометрического титрования.
1 — магнитная мешалка; 2 — насыщенный каломельный электрод; 3 — pH-метр с милливольтной шкалой; 4 — индикаторный электрод; 5 — бюретка.



Ручной способ титрования

Сначала проводится ориентировочное титрование для нахождения объема титранта, приблизительно отвечающего КТТ. Для этой цели из бюретки прибавляют по 1 мл титранта, после каждой порции измеряя ΔE . Отсчет проводится только после достижения постоянного значения ΔE . Изменения E должны быть $\leq 2-3$ мВ в течение 1 мин. Титрование продолжают до тех пор, пока изменение E не достигнет своего максимального значения, а при дальнейшем прибавлении новых порций раствора титранта постепенно не уменьшится до малой величины. Затем приступают к точному титрованию в области скачка ΔE .

Способы определения КТТ

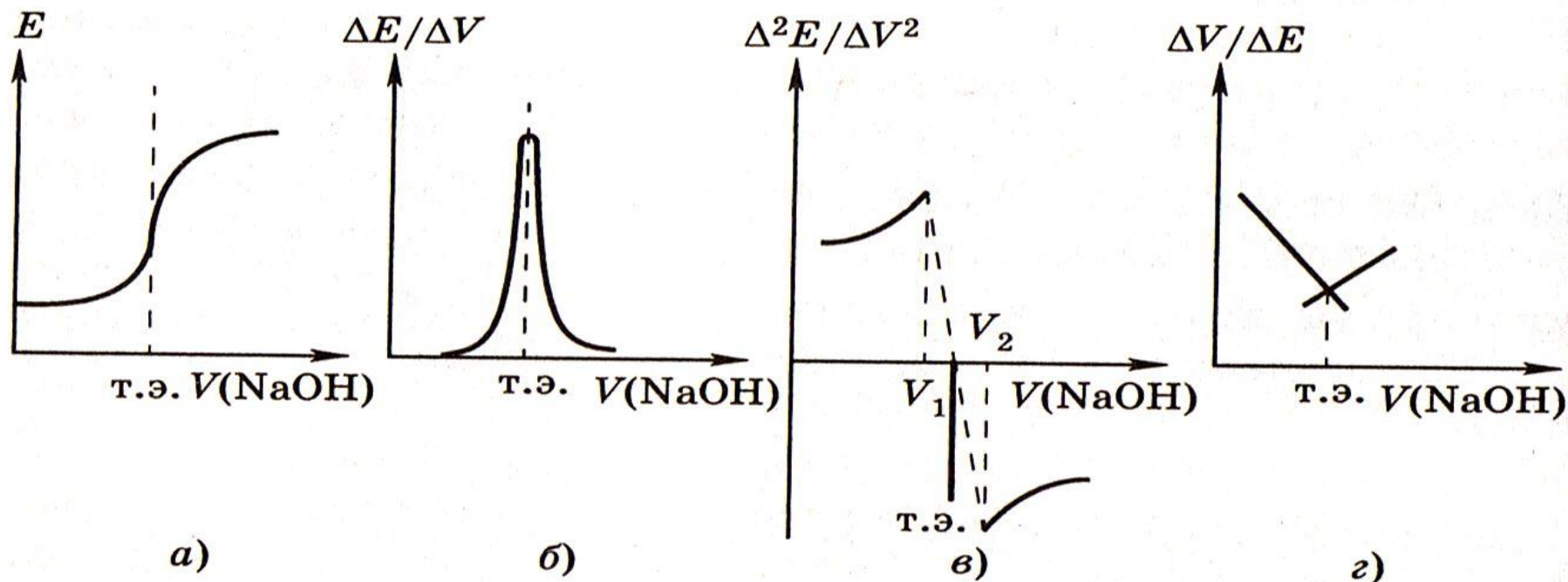
Расчетный способ

$$V_{КТТ} = V_1 + \left[\left(m + \frac{n}{2} \right) \bullet V_k \right]$$

$$V_k = \frac{V_2 - V_1}{N}$$

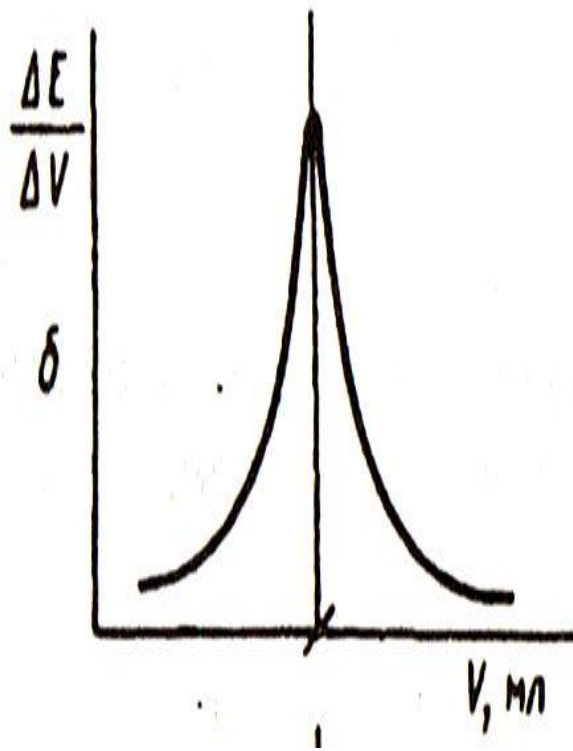
N – число капель; **V_к** – объем капли; **m** – число капель, прибавленных до скачка потенциала; **n** – число капель, составляющее порцию раствора титранта, вызвавшую скачок ΔE ; **V₁** = **V_{КТТ}** - 1; **V₂** – общий объем затраченного титранта

Графический способ



а – интегральная кривая;
б – дифференциальная кривая;
в – кривая титрования по второй производной;
г – кривая Грана

Расчетно-графический способ



$$V_{KTT} = V_1 + \left[(V_2 - V_1) \cdot \frac{A_1}{A_1 - A_2} \right]$$

$$A_1 = \Delta \frac{\Delta E}{\Delta V_1};$$

$$A_2 = \Delta \frac{\Delta E}{\Delta V_2}$$

Виды потенциометрического титрования

Кисотно-основное

(рН-селективный электрод).

- **Комплексонометрическое**

(Me-селективные электроды).

- **Окислительно-восстановительное**

(Pt-электрод).

- **Осадительное** (Ag-электрод; другие ионоселективные электроды).

Кондуктометрия

Основана на измерении **удельной электропроводности** анализируемого раствора. Используется **электролитическая ячейка с переменным током**.

Классификация методов:

- **Контактные.**
- **Неконтактные.**
- **Аналитическая кондуктометрия:**
- **Прямая** (определение общей минерализации = Σ всех ионов в растворе).
- **Косвенная** (дополнительно измеряют физико-химические параметры: плотность, вязкость и др.).
- **Кондуктометрическое титрование** (КОТ, ОВТ, КМТ, ОТ).

Аппаратура для кондуктометрических измерений

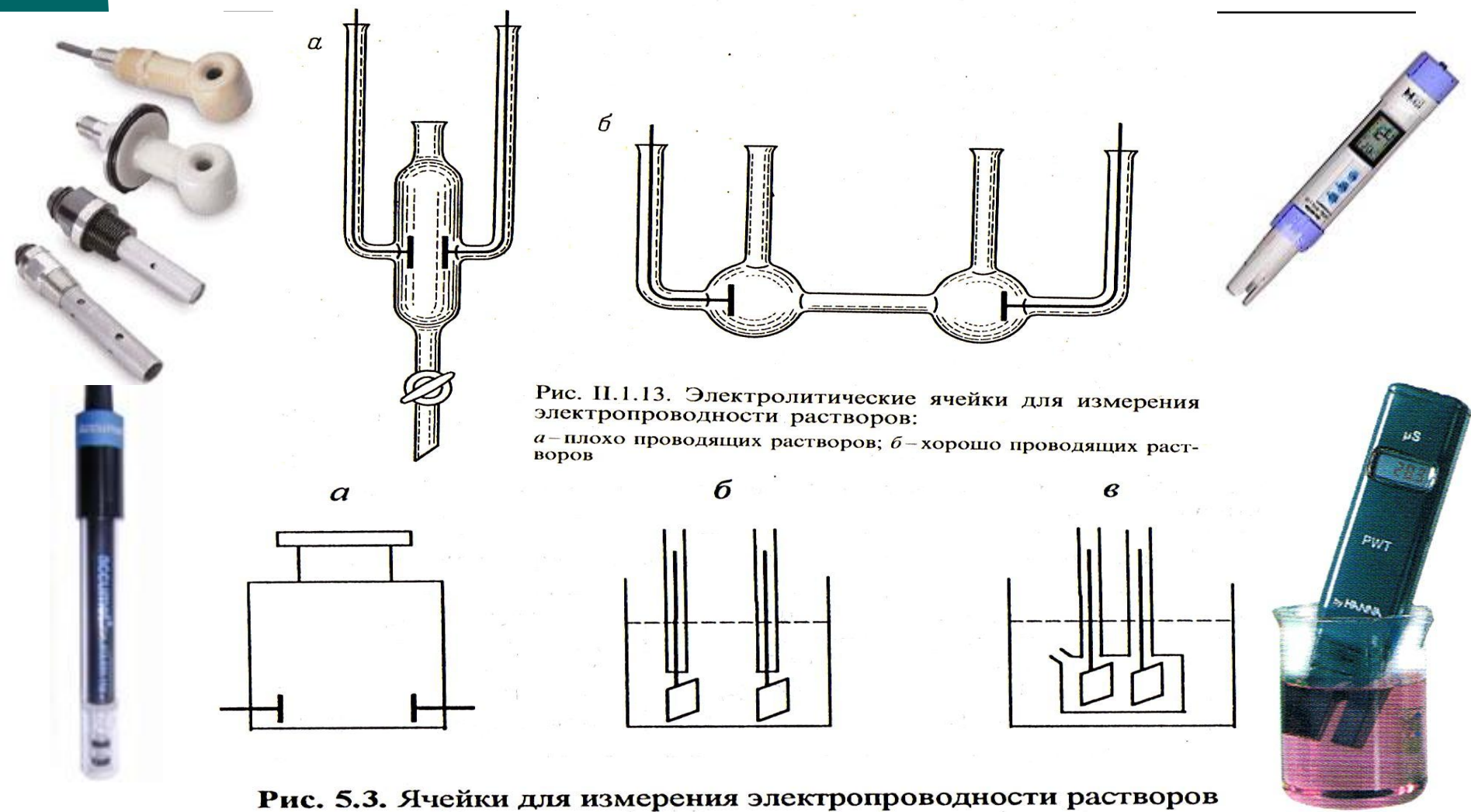


Рис. П.1.13. Электролитические ячейки для измерения электропроводности растворов:
а – плохо проводящих растворов; *б* – хорошо проводящих растворов

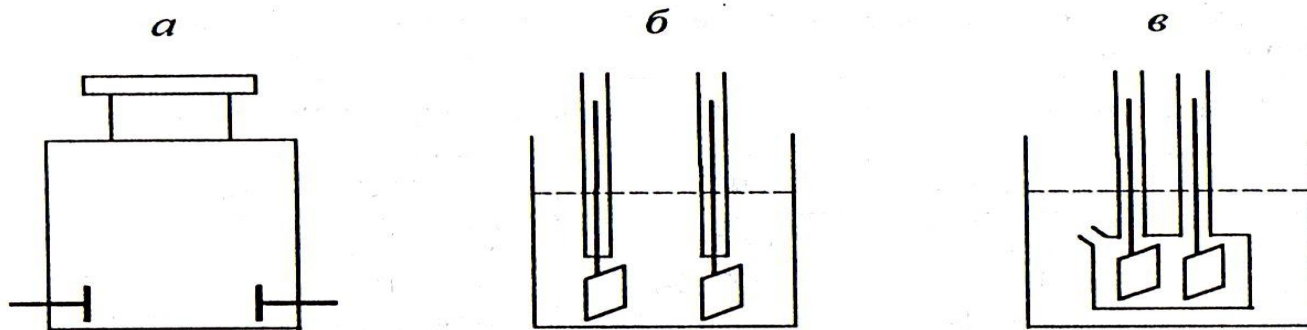


Рис. 5.3. Ячейки для измерения электропроводности растворов
а – с жестко закрепленными электродами; *б* – для кондуктометрического титрования; *в* – погружного типа

Аналитическая кондуктометрия

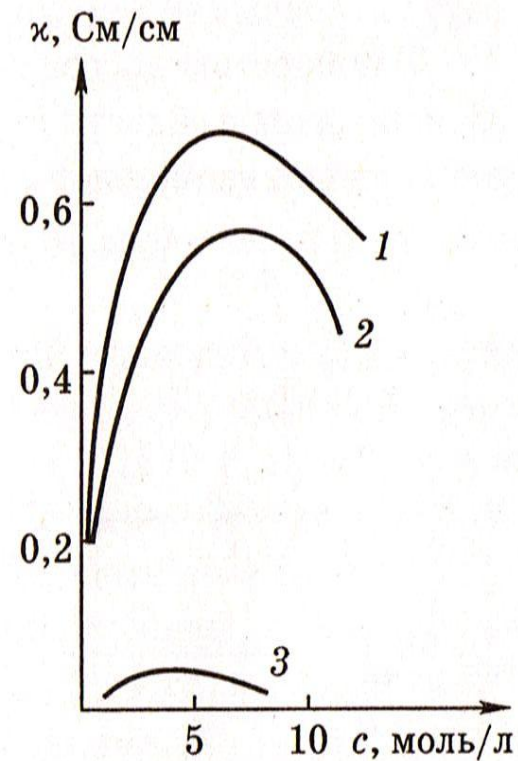
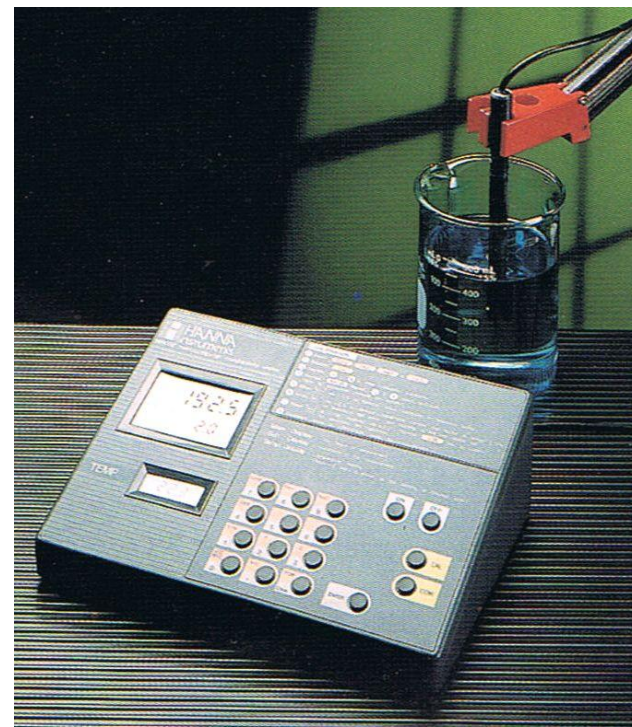
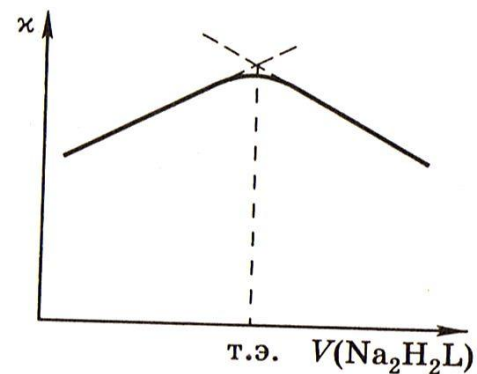
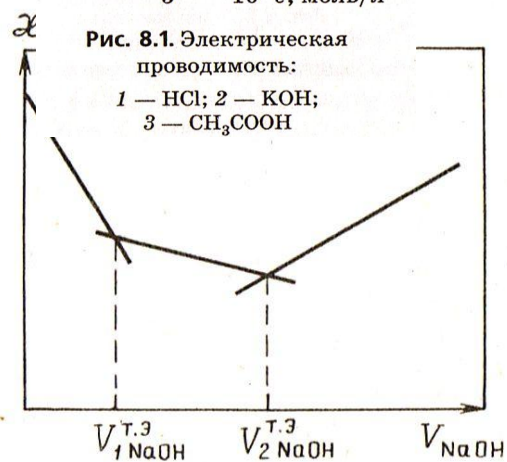
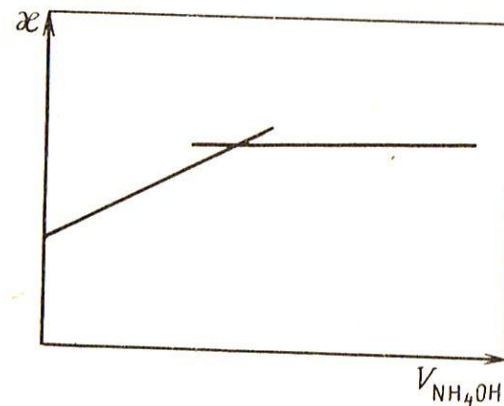
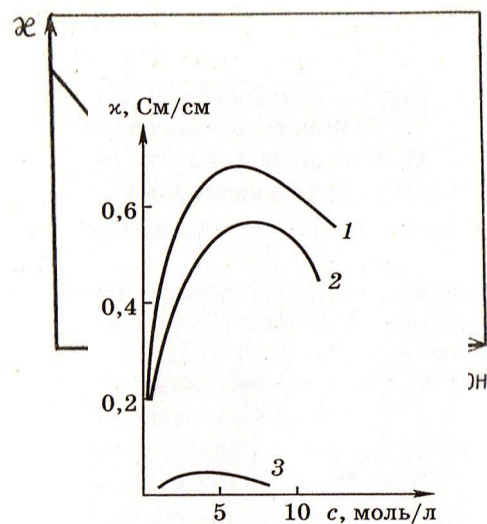


Рис. 8.1. Электрическая
проводимость:

1 — HCl; 2 — KOH;
3 — CH₃COOH



Кондуктометрическое титрование



Кулонометрия

Основана на **измерении количества электричества**, израсходованного на окисление или восстановление определяемого вещества.

Используется **электролитическая ячейка** с постоянным током.

В основе кулонометрических методов лежит **объединенный закон Фарадея**:

$$m = \frac{I \bullet t \bullet M}{n \bullet F}$$

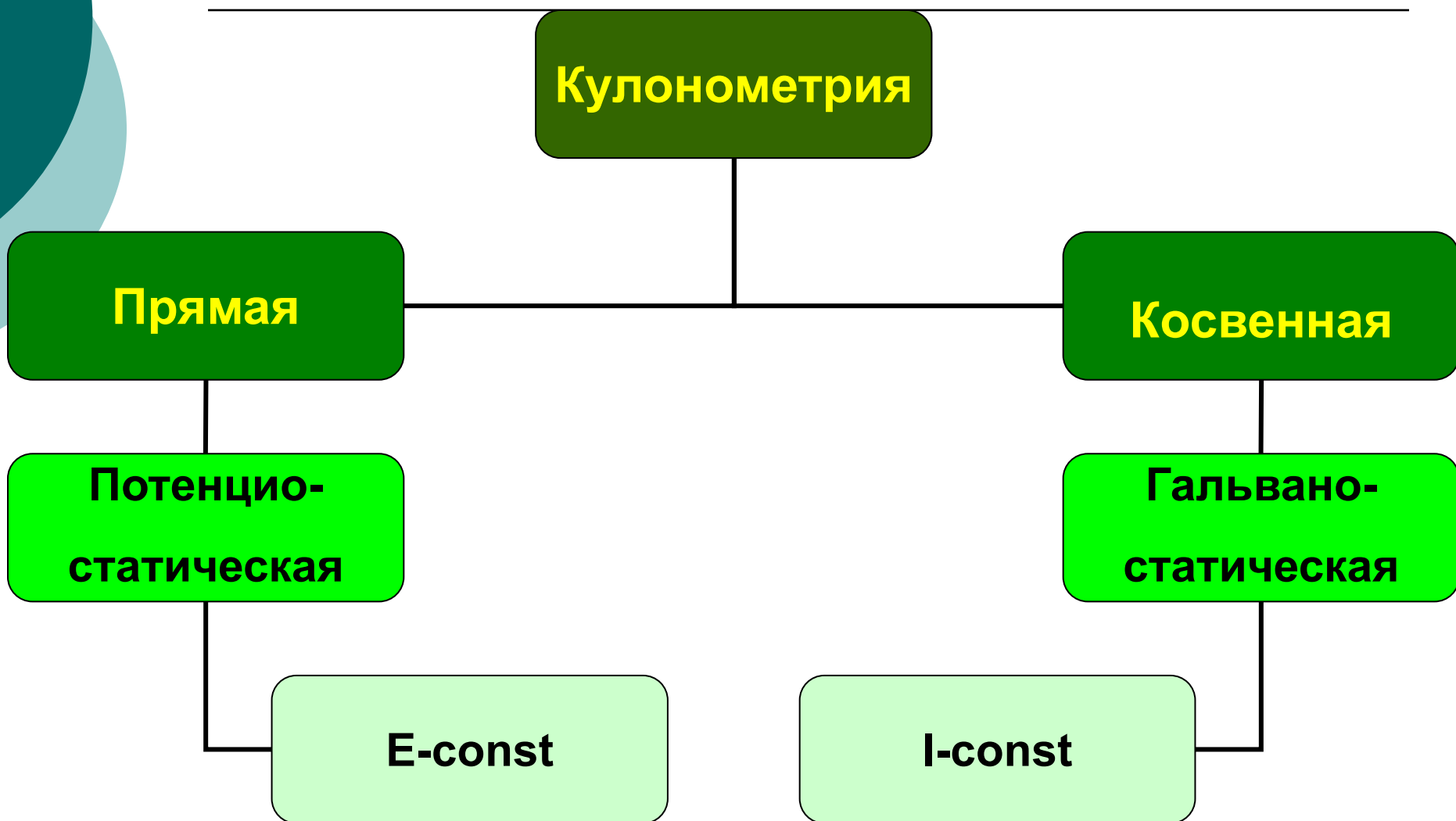
М – молярная масса определяемого вещества;

m – масса анализируемого вещества;

I – сила тока; F – число Фарадея; t – время электролиза;

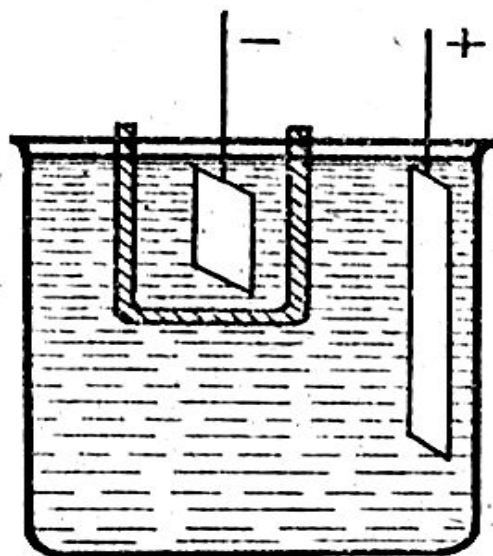
n – число электронов, участвующих в ОВР

Кулонометрия. Используется
электролитическая ячейка с постоянным током.

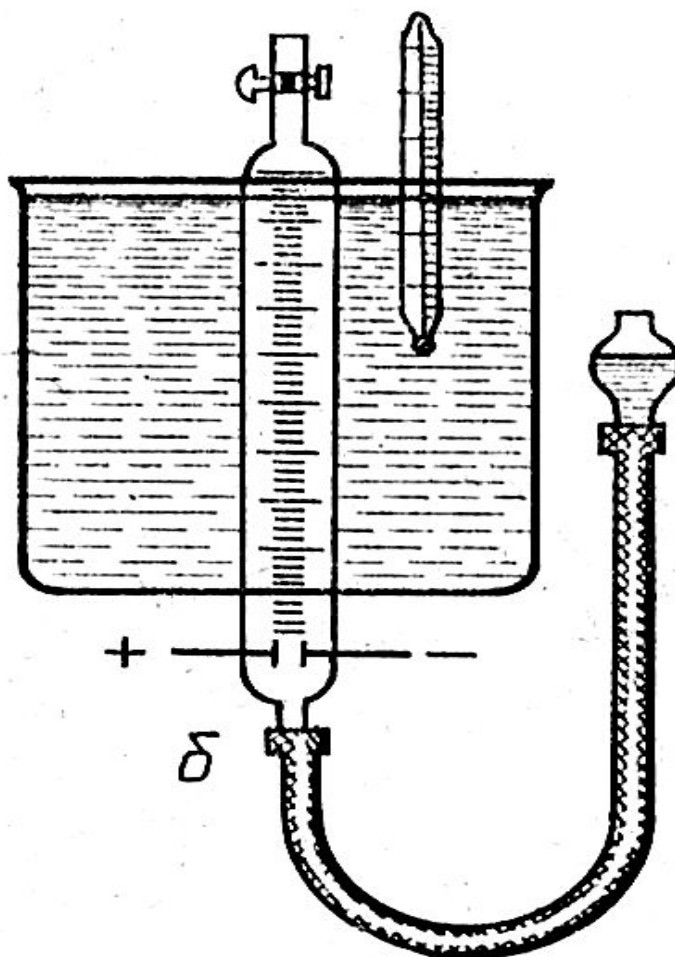


Кулонометры

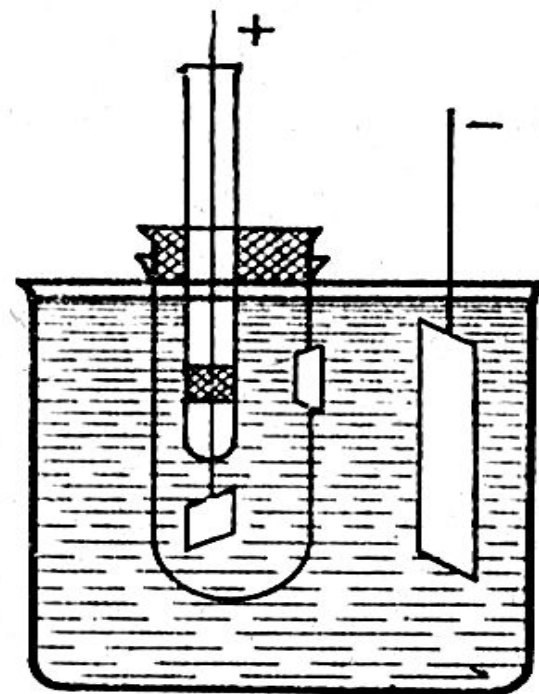
а – гравиметрический;
б – газовый;
в – титрационный



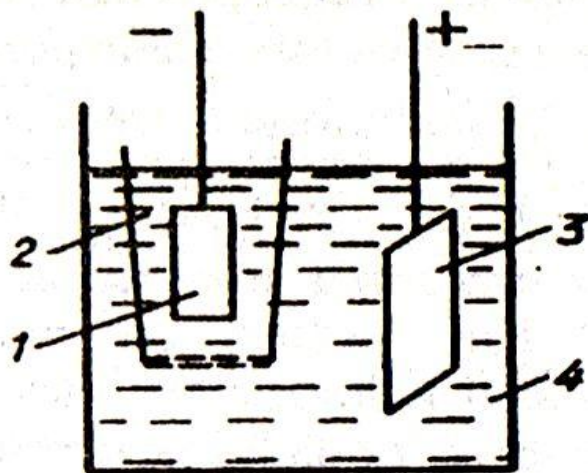
а



б



в



Гравиметрические кулометры:

- серебряный;
- медный.

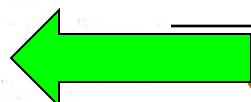


Рис. 10.25. Серебряный кулометр:

1 — платиновый катод; 2 — стеклянный тигель с пористым дном; 3 — серебряный анод; 4 — раствор AgNO_3

Работа таких кулометров основана на осаждении металла на катоде при прохождении тока через электролизер. Один кулон электричества осаждает 1,118 мг серебра в серебряном кулометре или 0,329 мг меди в медном кулометре. По окончании электролиза электрод промывают, сушат и взвешивают. Серебряный кулометр имеет ряд преимуществ перед медным, так как электрохимический эквивалент серебра в три раза больше и оно не окисляется на воздухе. Недостаток серебряного кулометра — образование на катоде рыхлого осадка серебра.

Блок-схема кулонометрической установки (прямая кулонометрия)

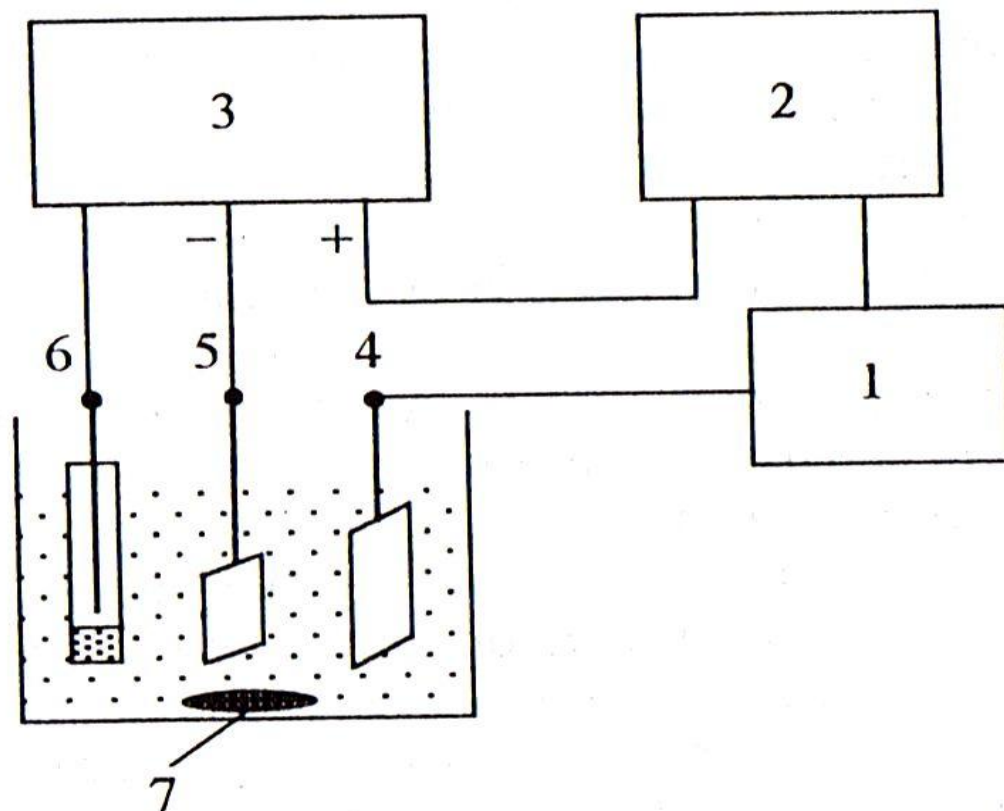


Рис. 15.8. Блок-схема установки для кулонометрических измерений при контролируемом потенциале

1 – кулонометр; 2 – регистратор; 3 – потенциостат; 4 – вспомогательный электрод; 5 – рабочий электрод; 6 – электрод сравнения; 7 – магнитная мешалка

Блок-схема кулонометрической установки (косвенная кулонометрия)

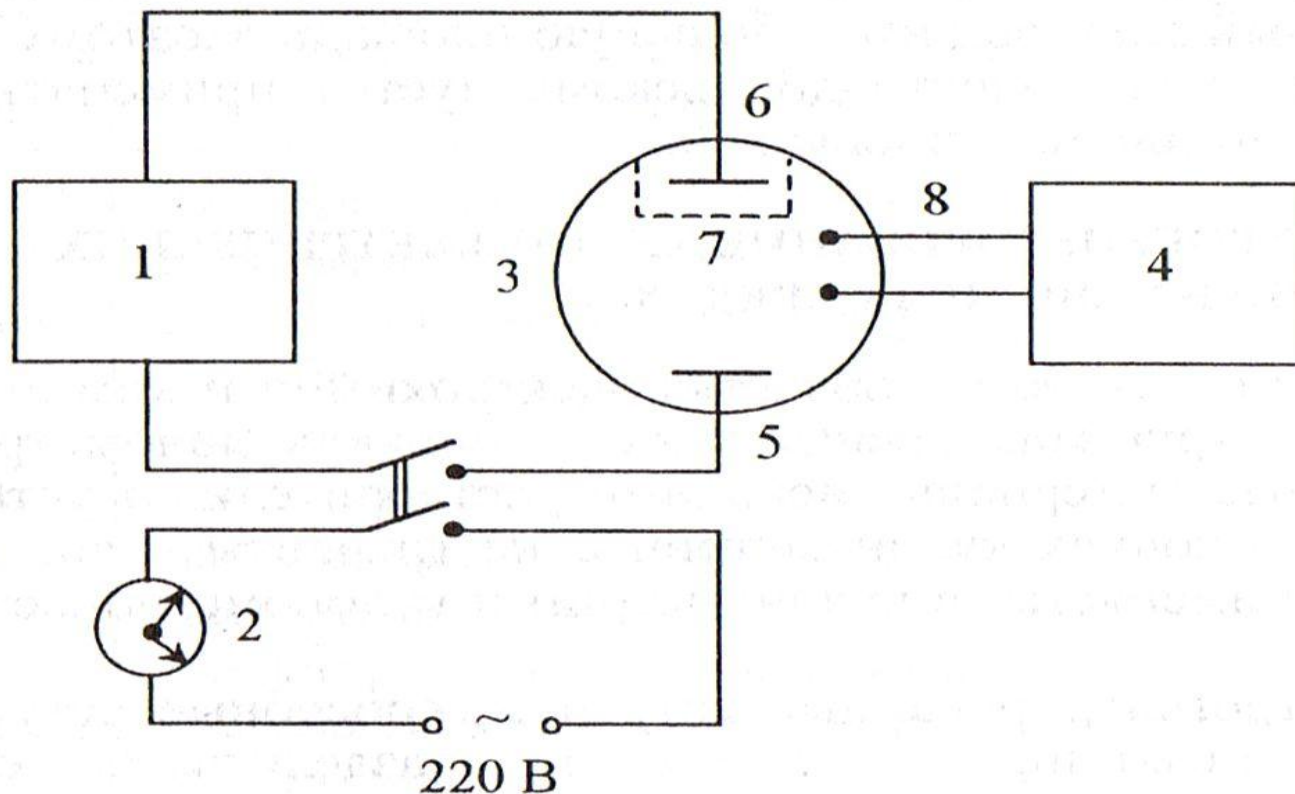


Рис. 15.9. Блок-схема установки для кулонометрического титрования

1 – источник постоянного тока (гальваностат); 2 – электронные часы; 3 – кулонометрическая ячейка; 4 – устройство для определения конечной точки титрования; 5 – генераторный электрод; 6 – вспомогательный электрод; 7 – пористая перегородка; 8 – электроды для установления конечной точки титрования

Применение кулонометрии



TOC-Vws, TOC-VcsH
TOC-VcsN with
Autosampler ASI-V

TOC-Vwp, TOC-VcpH
TOC-VcpN with
Autosampler ASI-V and PC



TOC-Ve



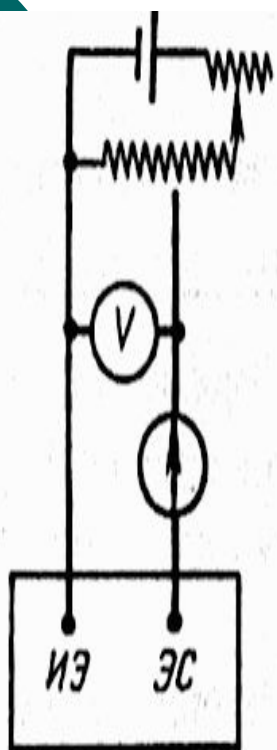
1. Экспресс-анализаторы углерода и серы.

2. Газоанализаторы на CO ; SO_2 ; H_2S ; CO_2 ; Cl_2 и др.

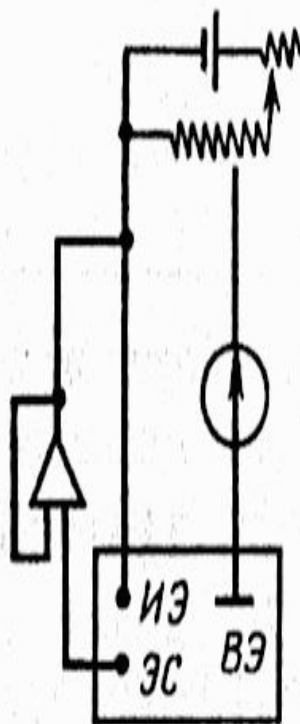
Вольтамперометрические методы

Основаны на **расшифровке поляризационных кривых (вольтамперограмм)**, полученных в электролитической ячейке с поляризующимся индикаторным электродом и неполяризующимся электродом сравнения.

- **Вольтамперограмма** дает качественную и количественную информацию о веществах, восстанавливающихся или окисляющихся на индикаторном микроэлектроде (деполяризаторах), а также о характере электродного процесса.



a



б

Для регистрации вольтамперограмм применяют двух- и трехэлектродные ячейки.

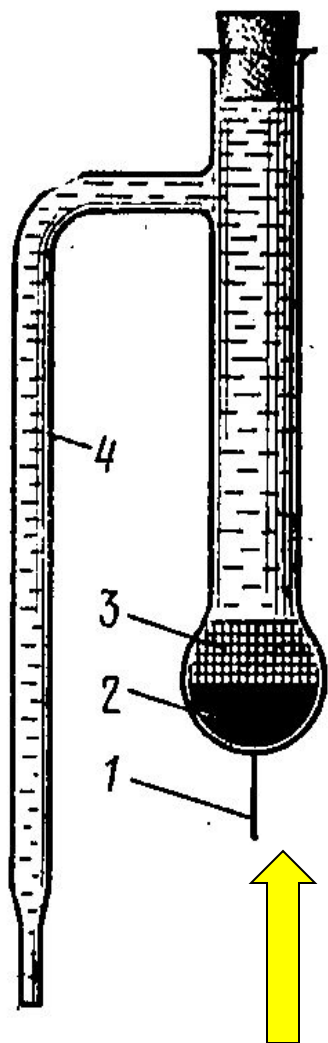
Особенность ячейки – большое различие площадей поверхности электродов. Индикаторный микроэлектрод имеет площадь поверхности значительно меньше, чем электрод сравнения, поэтому плотность тока на нем во много раз больше. Из-за этого налагаемое извне напряжение заметно влияет на микроэлектрод и он поляризуется. Третий электрод – вспомогательный, он служит токоотводом от индикаторного электрода, обеспечивая постоянство потенциала электрода сравнения.

Двухэлектродная (а) и трехэлектродная (б) ячейки для вольтамперометрических измерений:

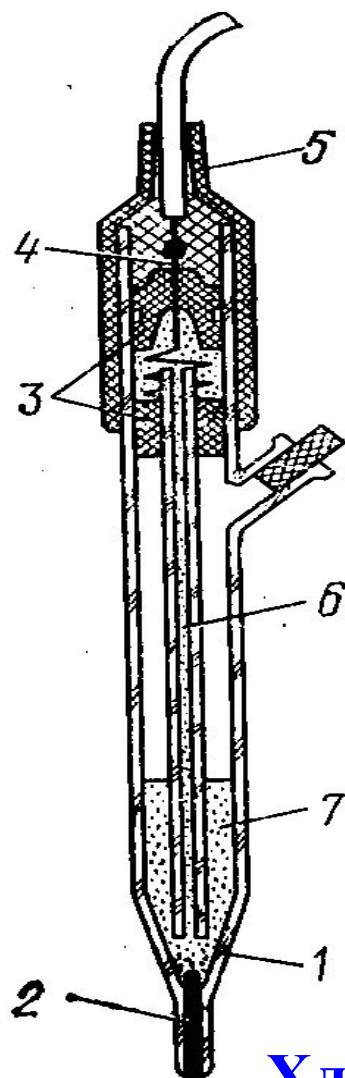
ИЭ — индикаторный электрод; ЭС — электрод сравнения; ВЭ — вспомогательный электрод



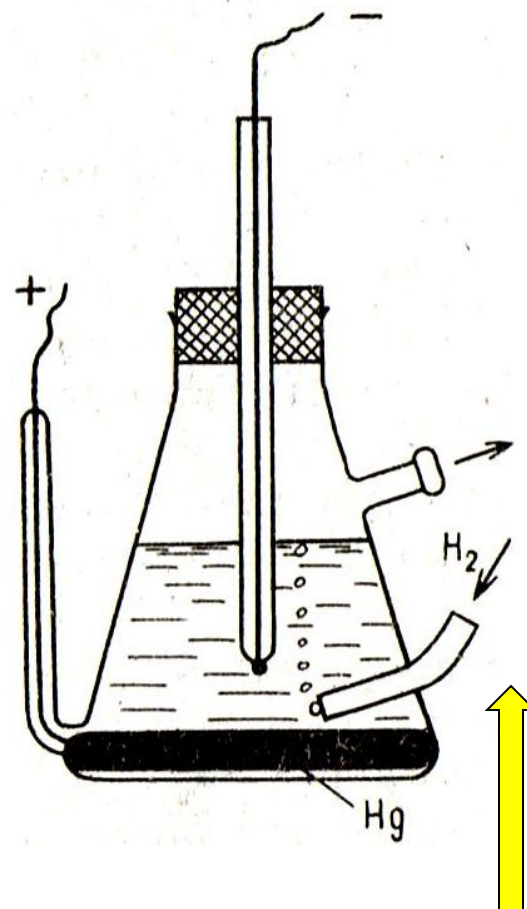
Электроды сравнения



**Каломельный
электрод**

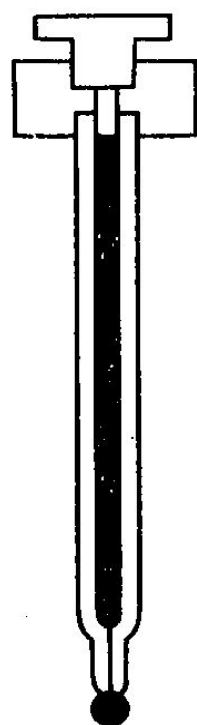
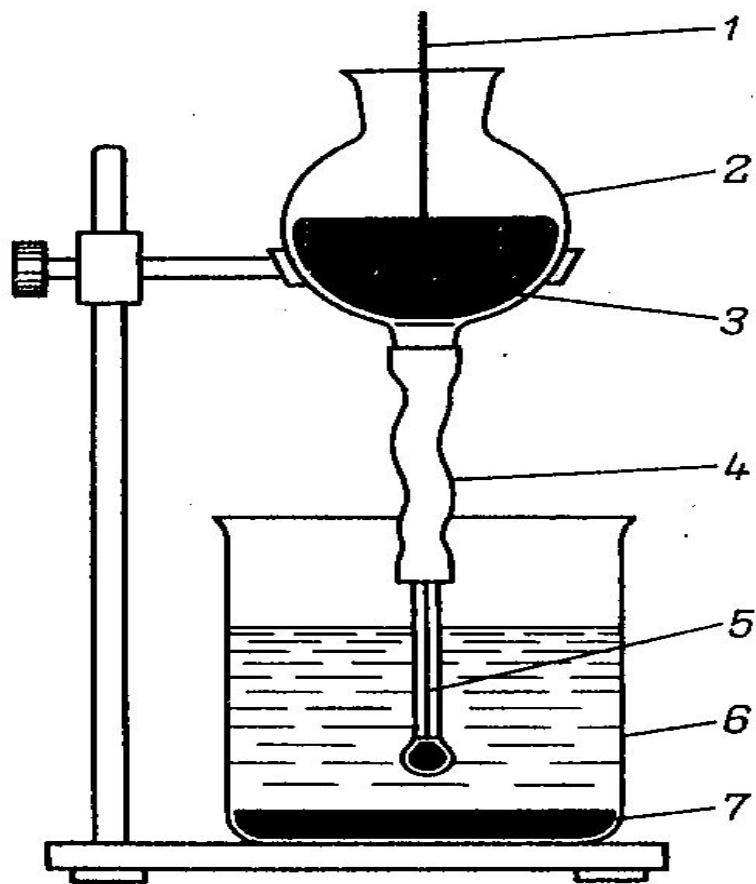


**Хлоридсеребряный
электрод**

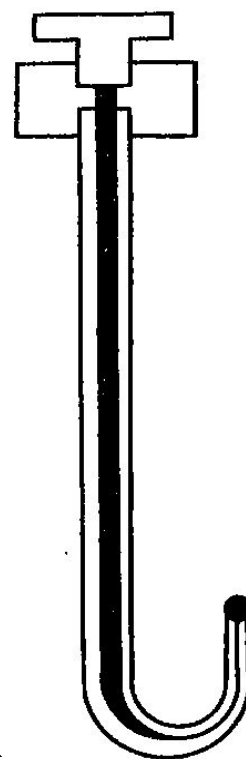
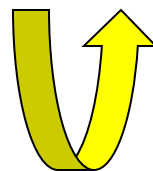


Донная ртуть

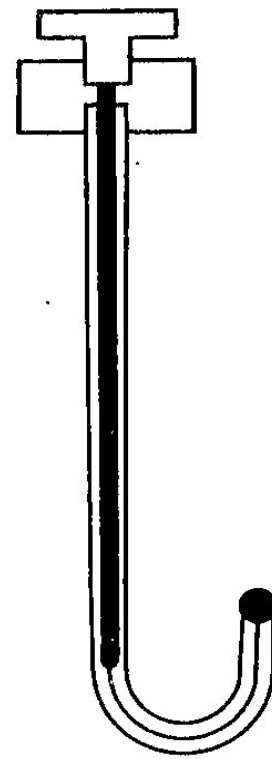
Индикаторные ртутные электроды



a



б



в

Ртутные электроды с выдавливаемой каплей:

a -- с висящей каплей; *б* -- с малой каплей; *в* -- с большой каплей

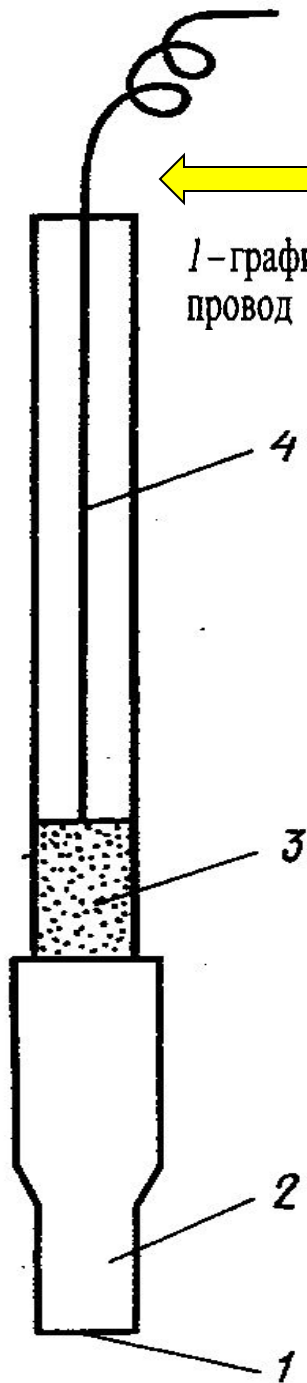
Ртутный капельный электрод:

1 -- контактный провод; 2 -- сосуд; 3 -- ртуть; 4 -- резиновый или полиэтиленовый шланг; 5 -- капилляр; 6 -- электролитическая ячейка; 7 -- донная ртуть

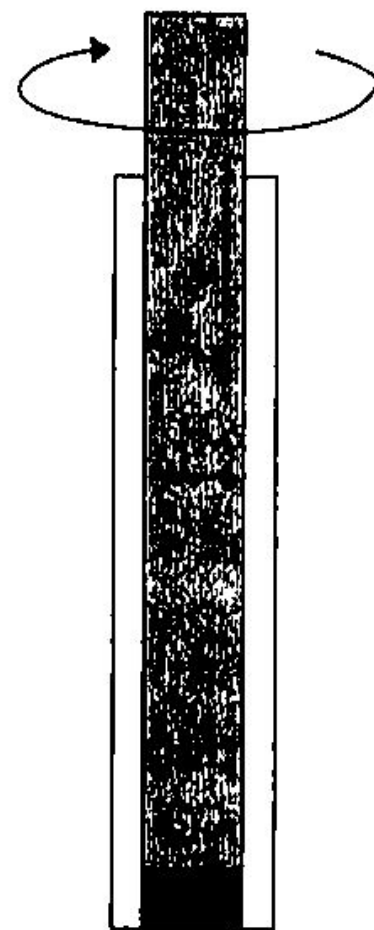
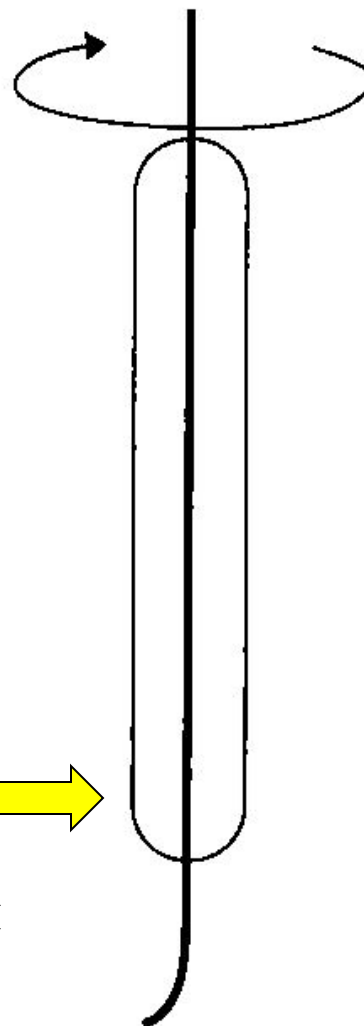
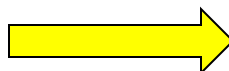
Твердые индикаторные электроды

← Графитовый электрод:

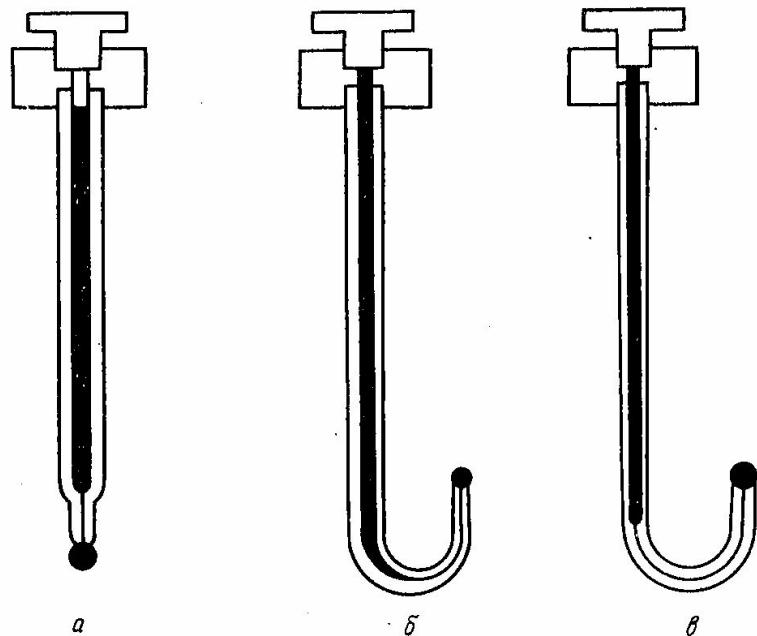
1 – графитовый торец; 2 – трубка из изоляционного материала; 3 – угольный порошок; 4 – контактный провод



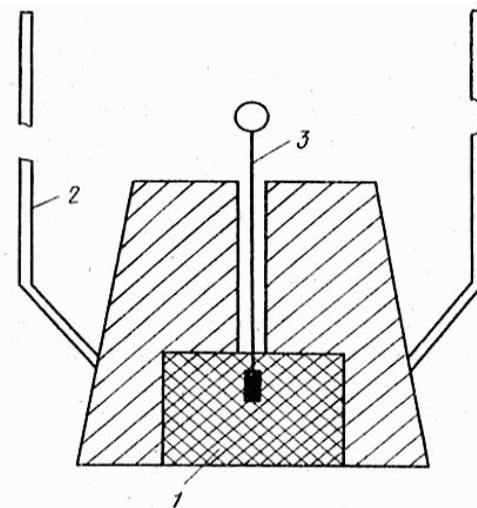
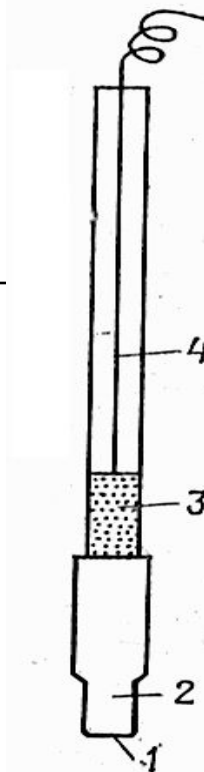
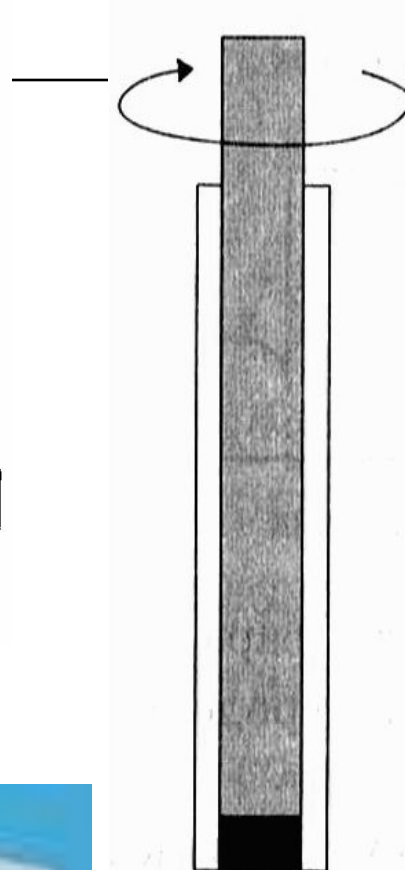
Вращающиеся электроды:
Платиновый.
Стеклоуглеродный дисковый.



Индикаторные электроды в ИВА



с висящей каплей



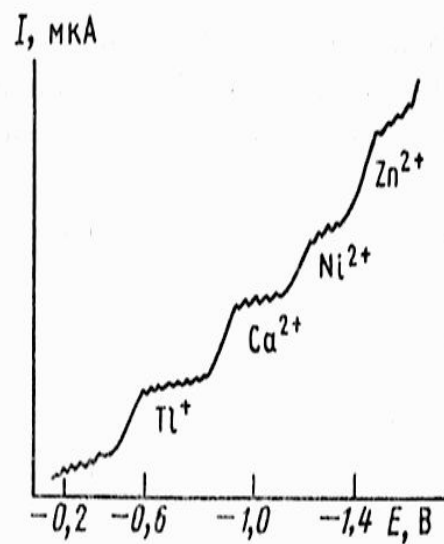


Рис. 10.6. Полярограмма смеси, содержащей по $1 \cdot 10^{-3}$ М Тl (I), Cd (II), Ni (II) и Zn (II) на фоне 1 М NH_3 + 1 М NH_4Cl

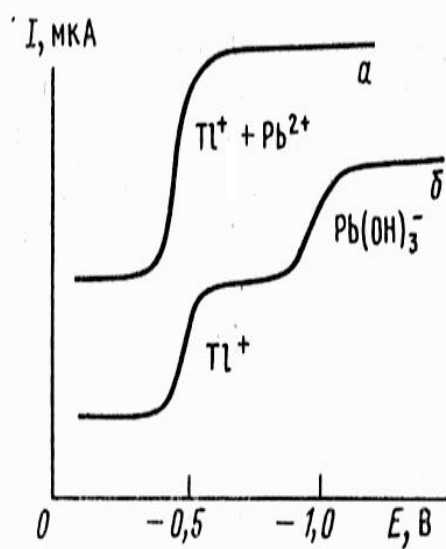


Рис. 10.7. Полярограммы смеси таллия (I) и свинца (II) на фоне 0,1 М HNO_3 (a) и 1 М KOH (б)

ПРИМЕНЕНИЕ

