

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

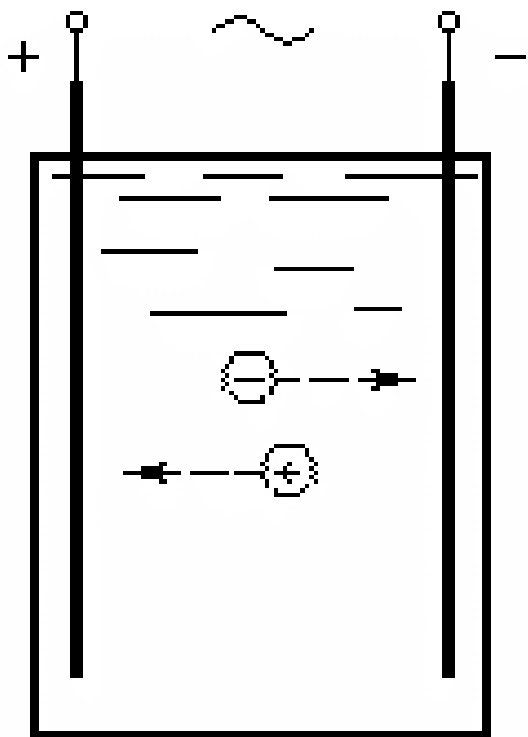
Электрохимические методы анализа

Электрохимические методы анализа

Основаны на использовании зависимостей величин измеряемых параметров электрохимических процессов (разность электрических потенциалов, ток, количество электричества) от содержания определяемого вещества в анализируемом растворе.

Электрохимические процессы – процессы, сопровождающиеся одновременным протеканием химических реакций и изменением электрических свойств системы.

Электрохимическая ячейка



Электрохимическая система содержит электрохимическую ячейку, включающую сосуд с электропроводящим анализируемым раствором, в который погружены электроды.

Классификация

- **Методы без наложения внешнего (постороннего) потенциала – потенциометрические методы**
- **Методы с наложением внешнего (постороннего) потенциала:**
 - **Кондуктометрический анализ** – основан на измерении электрической проводимости растворов как функции их концентрации
 - **Вольтамперометрический анализ** – основан на измерении тока как функции приложенной известной разности потенциалов и концентрации раствора
 - **Кулонометрический анализ** – основан на измерении количества электричества, прошедшего через раствор, как функции его концентрации
 - **Электрогравиметрический анализ** – основан на измерении массы продукта электрохимической реакции

Классификация. По способу применения

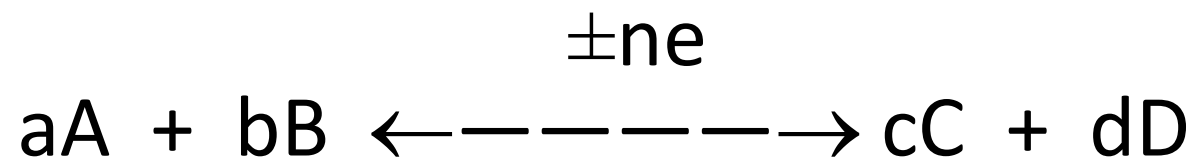
Прямые методы – измеряют электрохимический параметр как известную функцию концентрации раствора и определяют содержание вещества в растворе

Косвенные методы – методы титрования, окончание титрования фиксируют на основании измерения электрических параметров системы

Потенциометрический анализ

Метод, основанный на измерении ЭДС и электродных потенциалов как функции концентрации анализируемого раствора

Если в электрохимической ячейке на электродах протекает реакция с переносом n электронов



Уравнение Нернста для ЭДС этой реакции имеет вид:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

При потенциометрических измерениях в электрохимической ячейке используют два электрода:

Индикаторный электрод (потенциал зависит от концентрации определяемого вещества в анализируемом растворе)

Электрод сравнения (потенциал остается постоянным и не зависит от состава раствора)

ЭДС реакции рассчитывают как разность реальных потенциалов этих двух электродов

Типы электродов

- ✓ **Электроды первого рода** – электроды, обратимые по катиону, общему с материалом электрода
- Металл, погруженный в раствор соли того же металла (серебро, медь, кадмий и др)

Образуется электродная пара $M^{n+} | M$



Тогда

$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \lg \frac{1}{[M^{n+}]}$$

или

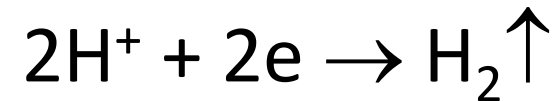
$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg[M^{n+}]$$

Например,

Си в растворе соли Cu^{2+}

$$E = E^0 + \frac{0,059}{2} \lg[\text{Cu}^{2+}]$$

- газовые электроды (водородный электрод – платиновая пластина, погруженная в раствор кислоты и омываемая газообразным водородом $P(H_2) = 1$ атм, $a(H^+) = 1$ моль/л)
-



$$E = E^0 + \frac{0,059}{2} \lg[H^+]^2$$

$$E^0 = 0$$

$$E = \frac{0,059}{2} \lg[H^+]^2$$

- амальгамные электроды

Амальгама (сплав ртути с металлом) металла (Cr, Co) погружена в раствор соли этого металла

Потенциал зависит от концентрации катиона металла и концентрации металла в амальгаме

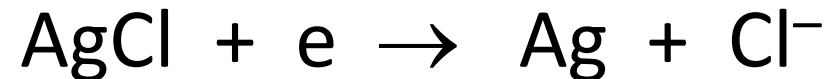
$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \lg \frac{[M]}{[M^{n+}]}$$

✓ **Электроды второго рода** – электроды, обратимые по аниону – металл, поверхность которого покрыта малорастворимой солью этого металла и погружена в раствор, содержащий анион малорастворимой соли

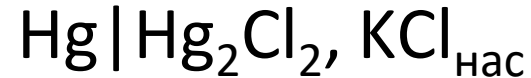
■ *Хлорсеребряный электрод*



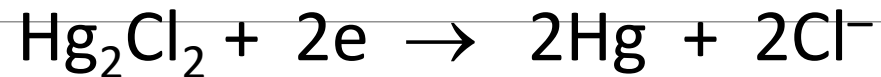
На электроде протекает обратимая реакция:



- *Каломельный электрод*



На электроде протекает реакция:



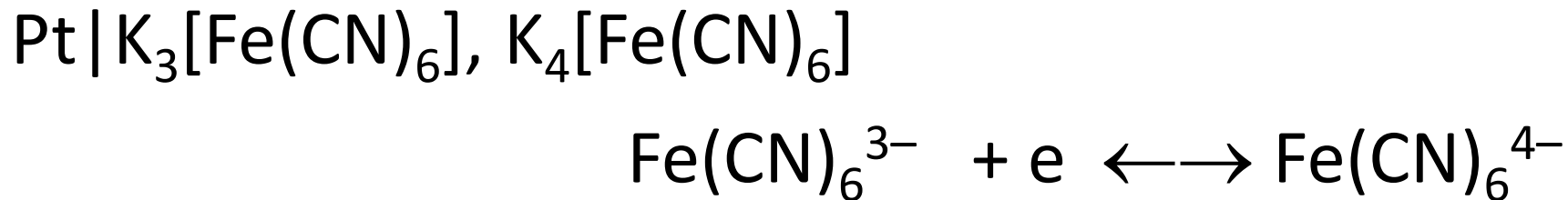
Реальный потенциал таких электродов зависит от активности анионов и описывается уравнением Нернста:

$$E = E^{\circ}_1 + 0,059 \lg[\text{Cl}^-] \text{ (для хлорсеребряного электрода)}$$

$$E = E^{\circ}_2 + 0,059 \lg[\text{Cl}^-] \text{ (для каломельного электрода)}$$

Хлорсеребряный и каломельный электроды обратимы, стабильны в работе, обладают хорошей воспроизводимостью, поэтому их используют в качестве электродов сравнения

- ✓ **Окислительно-восстановительные электроды** – инертный материал (платина, золото, вольфрам, титан, графит, стеклоуглерод и др.), погруженный в раствор, содержащий окисленную и восстановленную форму какого-то вещества
- электроды, потенциал которых не зависит от активности ионов водорода

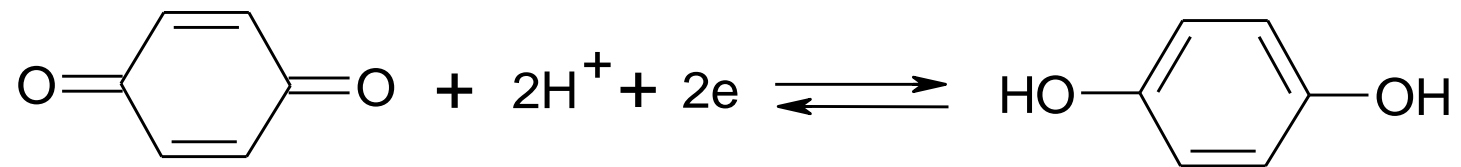


$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Ox]}{[Red]}$$

- электроды, материал которых зависит от активности ионов водорода

Хингидронный электрод – платиновая пластина, погруженная в кислый насыщенный водный раствор хингидрона (эквимолекулярное соединение хинона и гидрохинона)

В кислой среде хинон переходит в гидрохинон, присоединяя 2 электрона

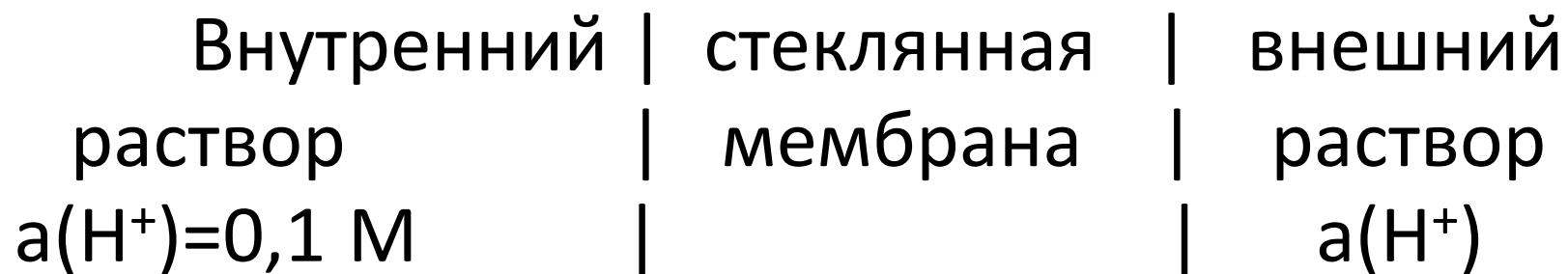


$$E = E^\circ - 0,059 \text{ pH}$$

- ✓ **Мембранные (ион-селективные) электроды** – электроды, обратимые по катиону или аниону, сорбируемому твердой или жидкой мембраной

Потенциал зависит от концентрации иона, который сорбируется мембраной

- **Стеклянный электрод** – серебряная проволока в 0,1 М растворе HCl, насыщенном AgCl в стеклянной камере с чувствительной стеклянной мембраной:



Чтобы мембрана была чувствительна к H^+ электрод вымачивают не менее суток в 0,1 М HCl

При длительном выдерживании в воде на обеих сторонах мембраны образуется тонкий слой гидратированного геля и все пустоты в структуре стекла занимают ионы H^+ , вытесняя находившиеся там ионы натрия

Потенциал стеклянного электрода описывается уравнением:

$$E = K + 0,059 \text{ pH}$$

$K = \text{const}$, зависит от сорта стекла, природы электрода сравнения

Прямой потенциометрический анализ

ЭДС системы зависит от концентрации определяемых ионов в растворе. Если измерить значение ЭДС, можно определить концентрацию ионов

Определение концентрации вещества в прямой потенциометрии проводят методом градуировочного графика или методом добавок стандарта.

- Метод градуировочного графика

Готовят серию из 5–7 эталонных растворов с известным содержанием анализируемого вещества

Измеряют ЭДС эталонных растворов

Строят градуировочный график ЭДС – конц.

Измеряют ЭДС раствора с неизвестной концентрацией и по графику определяют концентрацию анализируемого раствора

- *Метод добавок стандарта*

В электрохимическую ячейку вносят известный объем анализируемого раствора и измеряют ЭДС ячейки. Затем в тот же раствор прибавляют точно измеренный небольшой объем стандартного раствора с известной, достаточно большой, концентрацией определяемого вещества и снова определяют ЭДС ячейки.

Рассчитывают концентрацию определяемого вещества по формуле:

$$C(X) = C(ст) (V(ст)/ V(X) + V(ст)) [10^{\Delta E/0,059} - (V(ст)/ V(X) + V(ст))]^{-1}$$

Прямая потенциометрия

Прямая потенциометрия применяется для определения концентрации H^+ (рН растворов), анионов, ионов металлов (ионометрия)

Для определения рН используют стеклянный, хингидронный, водородный электроды

Электроды

- ✓ **Стеклянный электрод** позволяет определять рН в интервале 0 – 10 (чаще 2 – 10), обладает высокой обратимостью и стабильностью в работе
- ✓ **Хингидронный** измеряет рН в интервале 0 – 8,5, его нельзя применять в присутствии сильных окислителей и восстановителей
- ✓ **Мембранные ион-селективные электроды** используют в ионометрии в качестве индикаторных для определения различных катионов (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Li^+ и др.) и анионов (F^- , Cl^- , Br^- , S^{2-} и др.)

Потенциометрическое титрование

Анализируемый раствор, находящийся в электрохимической ячейке, титруют подходящим титрантом, *определяя конец титрования по резкому изменению потенциала индикаторного электрода*, который зависит от концентрации определяемых ионов и резко изменяется в точке эквивалентности

По полученным данным строят кривую титрования, по которой определяют объем титранта, соответствующий точке эквивалентности

Типы потенциометрического титрования

Кислотно-основное титрование. В качестве индикаторных используются электроды, потенциал которых зависит от ионов H^+ в растворе (стеклянный, хингидронный)

Окислительно-восстановительное титрование. В качестве индикаторных используются электроды, потенциал которых зависит от соотношения концентраций окисленных и восстановленных форм в растворе (платиновый)

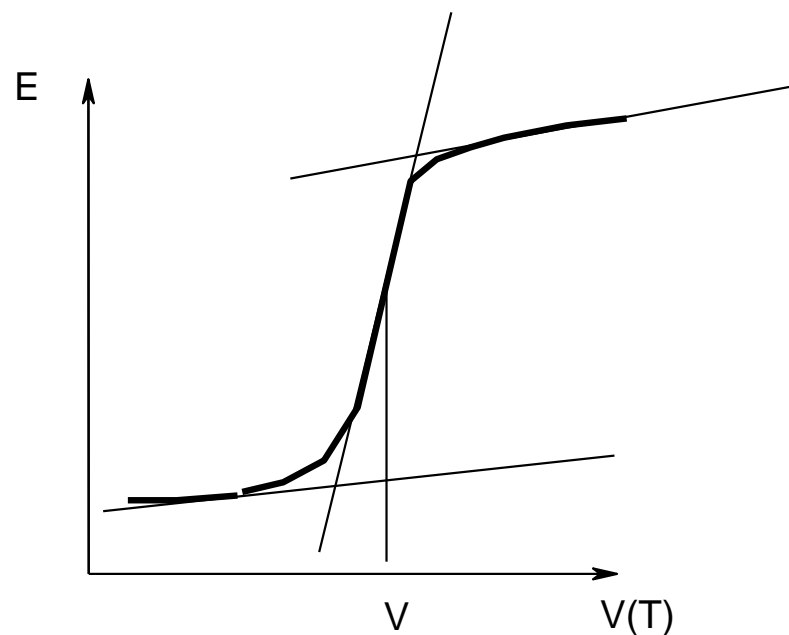
Осадительное титрование. Индикаторные электроды – серебряный или ионоселективный

Комплексометрическое титрование. В качестве индикаторных используются электроды, потенциал которых зависит от концентрации ионов металла в растворе (платиновый)

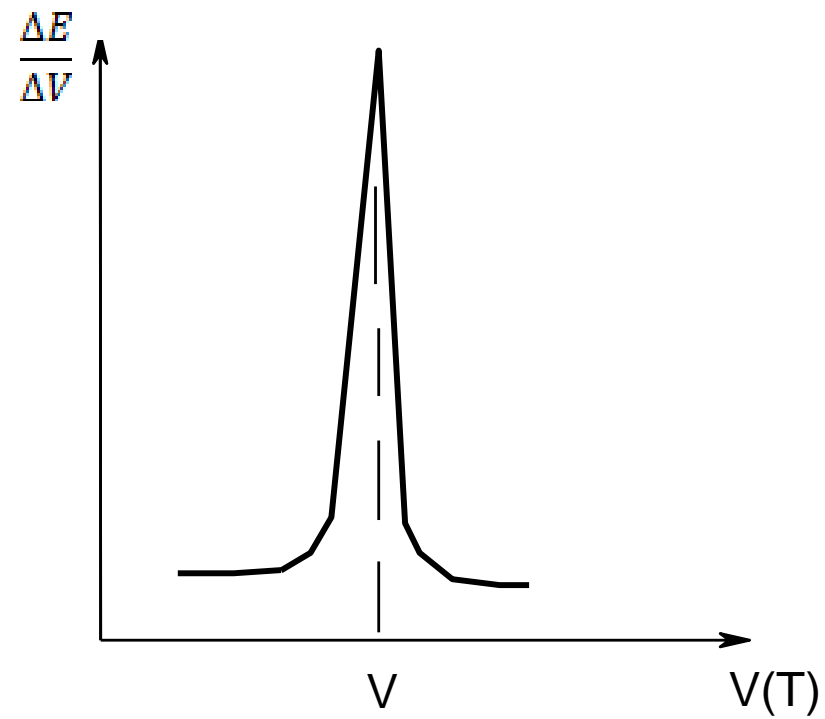
Кривые потенциометрического титрования

графическая зависимость изменения ЭДС электрохимической ячейки в зависимости от объема прибавленного титранта

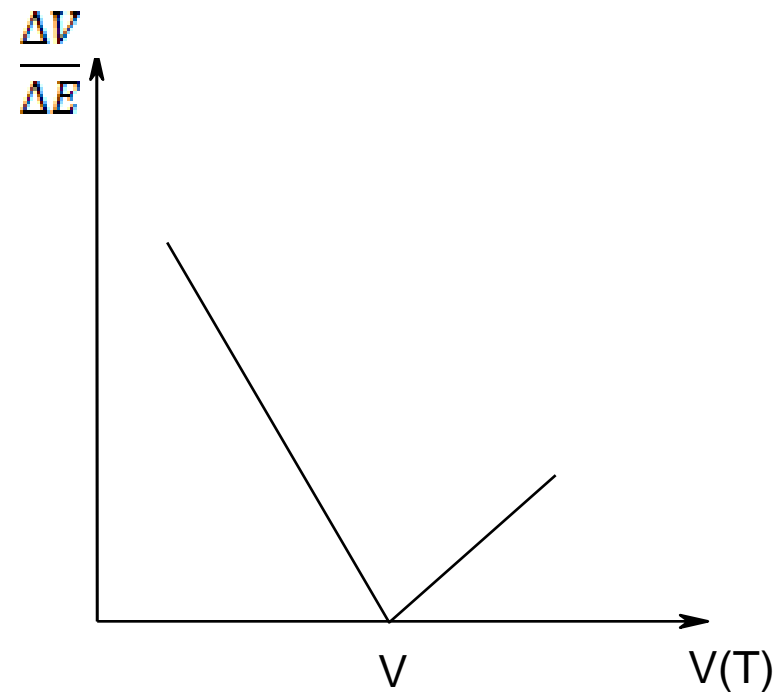
✓ **Интегральная кривая**



□ Дифференциальная кривая



□ Кривая титрования по методу Грана



Преимущества потенциометрического анализа

1. Исключение субъективных ошибок при определении конца титрования
2. Возможность анализа мутных и окрашенных растворов
3. Легкость автоматизации
4. Возможность дифференцированного титрования компонентов смеси
5. Возможность титрования в неводных растворителях

Недостатки потенциометрического анализа

1. Не всегда быстро устанавливается потенциал при добавлении титранта
2. Необходимо при титровании делать большое количество отсчетов

Кулонометрический анализ

Основан на электролизе анализируемого вещества в растворе. При этом измеряется количество электричества в кулонах, которое затрачивается на электрохимическое окисление или восстановление вещества.

Массу определяемого вещества можно выразить из **закона Фарадея**:

$$m = \frac{Q \cdot M}{n \cdot F}$$

m – масса вещества, г

Q – количество электричества, Кл

M – молярная масса вещества, г/моль

n – число электронов, участвующих в электродной реакции

F – постоянная Фарадея, 96485,3 Кл/моль

Количество электричества

$$Q = i \cdot t$$

i – сила тока, А

t - время электролиза, с

Соотношение $m - Q$ справедливо в том случае, когда все практически расходуемое количество электричества затрачивается только на электропревращение данного вещества, т.е. побочные электрохимические реакции должны отсутствовать

Кулонометрический анализ

Прямая
кулонометрия

Кулонометрическое
титрование

Прямая кулонометрия

Типы

- При постоянном потенциале
- При постоянном токе

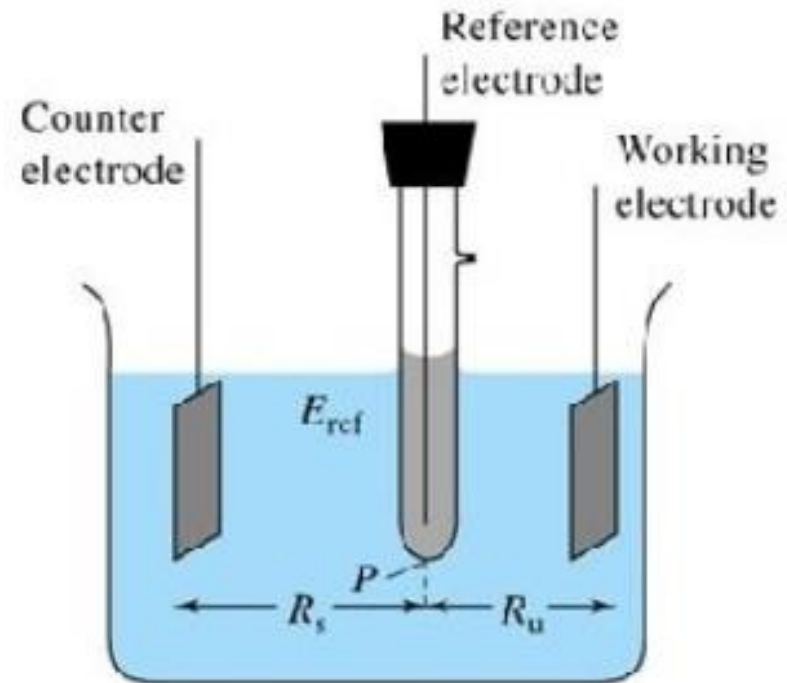
Чаще всего используют **прямую кулонометрию при постоянном потенциале** (прямая потенциостатическая кулонометрия). Потенциал рабочего электрода поддерживают постоянным.

Электролизу подвергается непосредственно определяемое вещество.

По мере протекания процесса электролиза электрический ток в ячейке уменьшается, т.к. понижается концентрация вещества, участвующего в электродной реакции

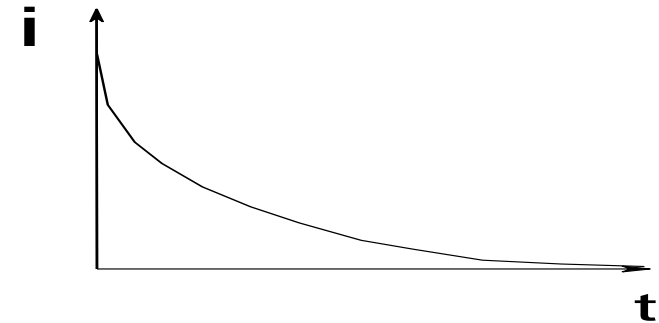
Оборудование

- потенциостат
- Электролитическая ячейка



Способы определения количества электричества

1. Расчет по площади под кривой зависимости i от t . Измеренная площадь равна количеству электричества (Кл)



2. Определение с помощью химического кулонометра (серебряный, медный и газовый кулонометры).

Кулонометрическое титрование

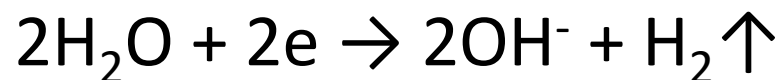
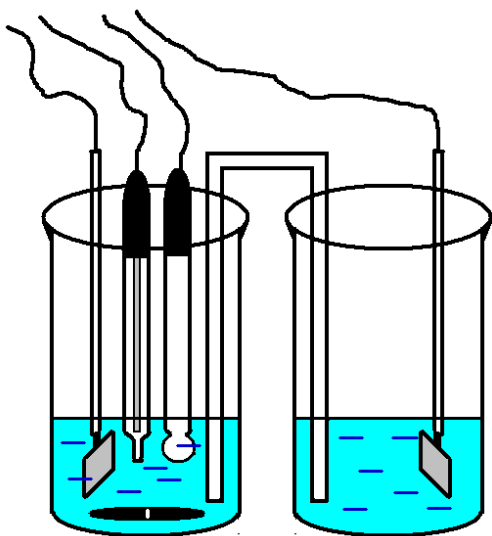


Титрант непрерывно образуется во время электродной реакции на генераторном электроде. Измеряется время, в течение которого проводился электролиз (при постоянном токе). Рассчитывается количество электричества по формуле: $Q = i \cdot t$

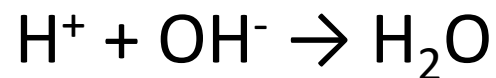
$$\text{Расчет массы: } m = \frac{Q \cdot M}{n \cdot F}$$

Стандартизация раствора хлористоводородной кислоты

Гидроксид-ионы генерируются на платиновом катоде в процессе электролиза воды:

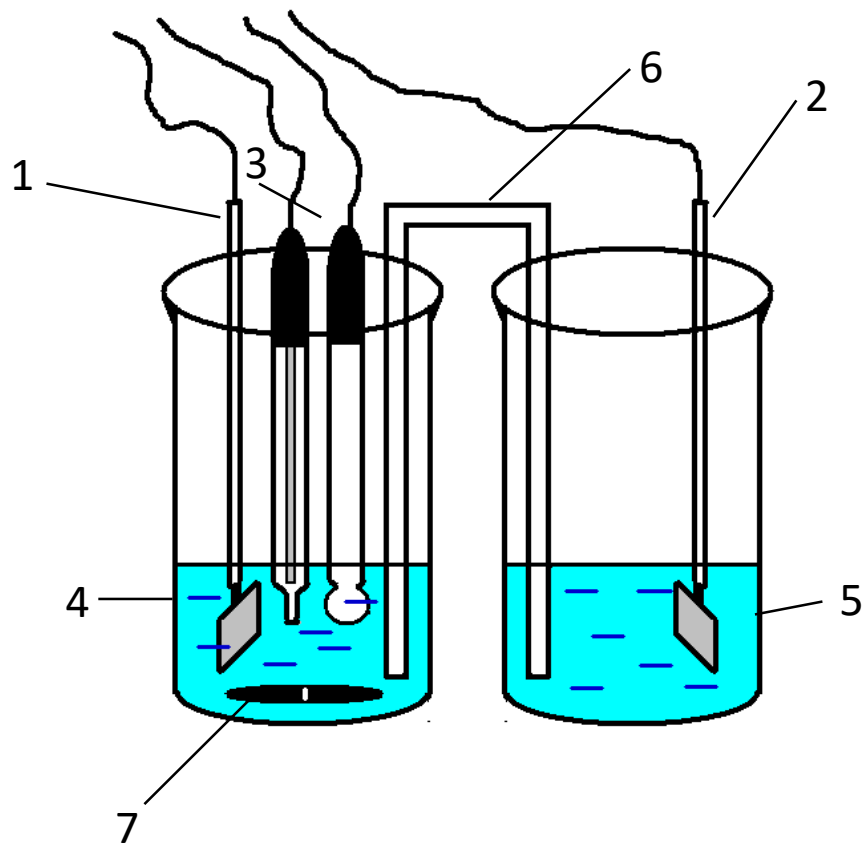


В растворе:



Индикатор - фенолфталеин

Электрохимическая ячейка для кулонометрического титрования



1 - рабочий (генераторный) электрод

2 - противоэлектрод (вспомогательный)

3 - электрод сравнения

4 - сосуд с анализируемым раствором

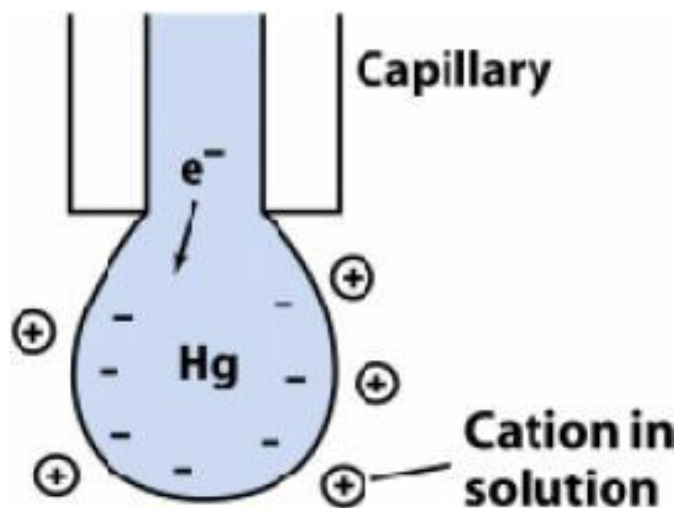
5 - сосуд с раствором индифферентного электролита

6 - соляной мостик

7 - магнитная мешалка

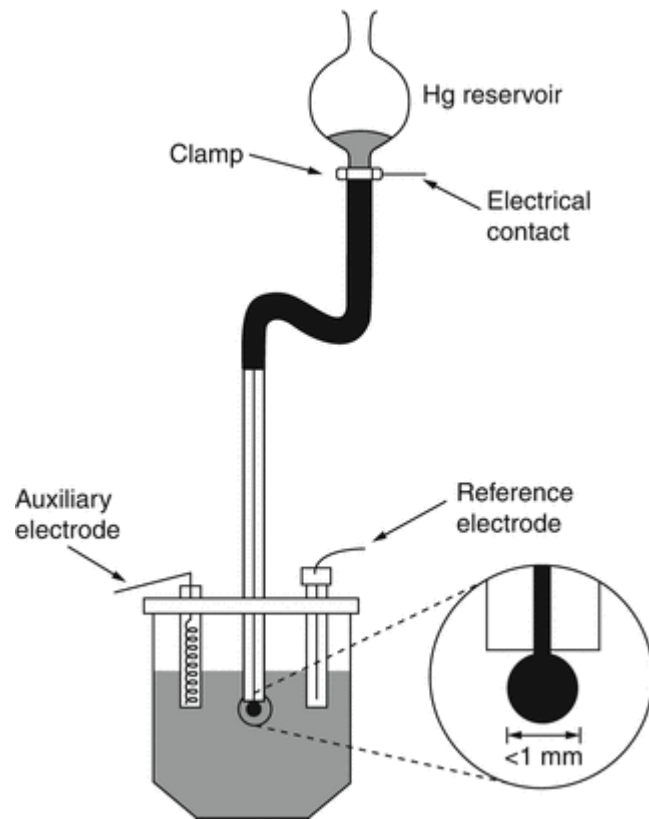
Полярография

Полярографический анализ основан на электролизе, сопровождающемся окислением или восстановлением определяемого вещества на поверхности ртутно-капельного электрода



Измеряемой величиной является **диффузионный ток**, который пропорционален концентрации анализируемого вещества в растворе

Полярографическая ячейка



В полярографической ячейке с анализируемым веществом имеется два электрода – **микрокатод** и **макроанод**, подключенные к внешнему источнику постоянного электрического тока

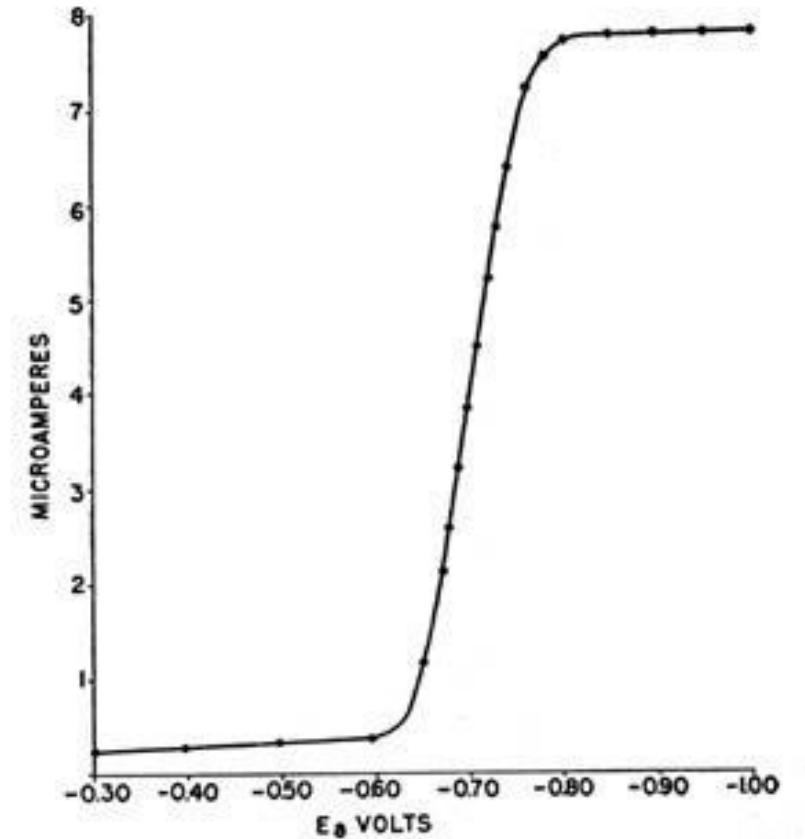
Микрокатод – микрокапилляр, соединенный с резервуаром с жидкой ртутью

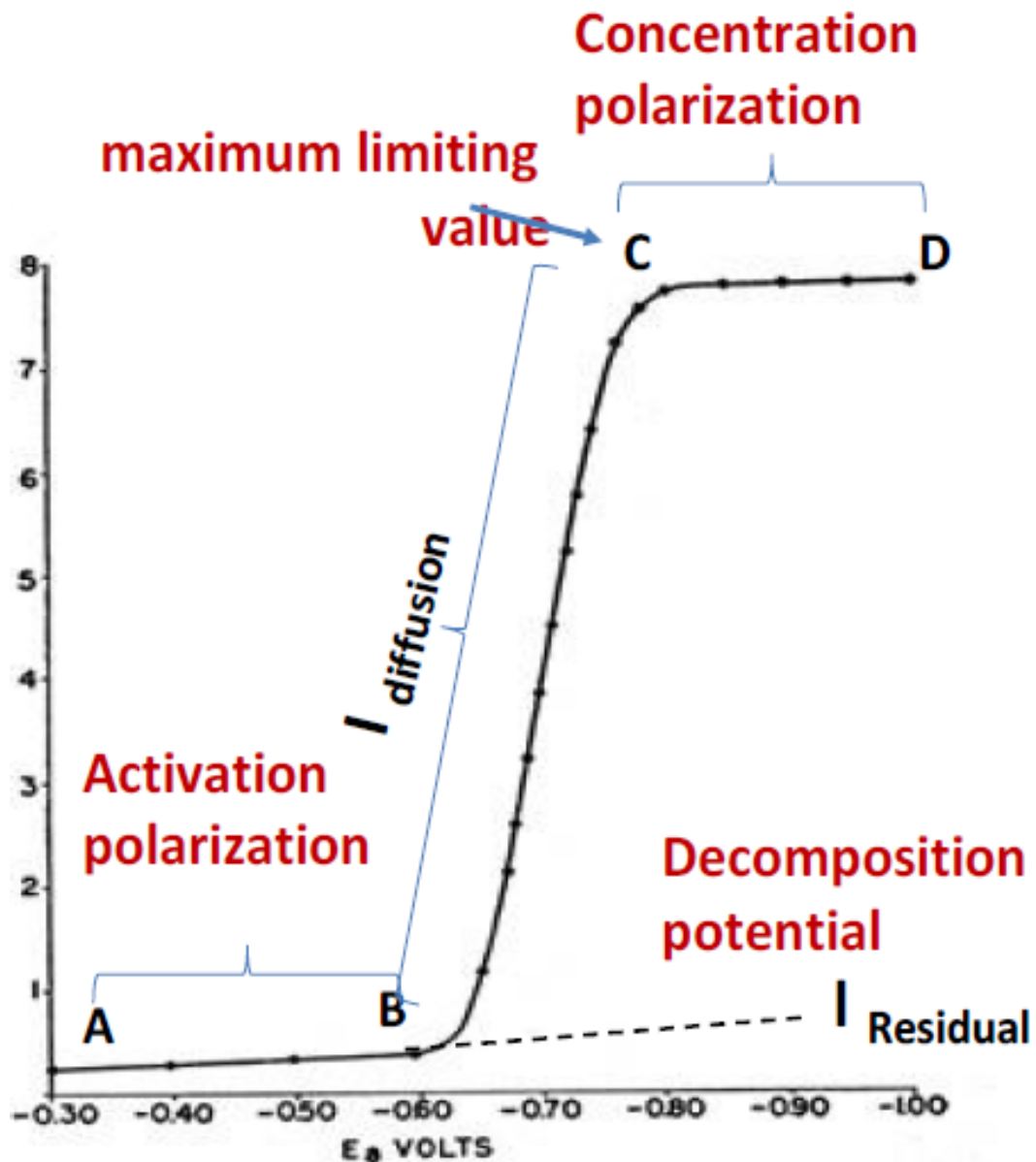
Из капилляра по каплям вытекает ртуть

Макроанод – жидкая ртуть на дне сосуда

Полярограмма

график зависимости тока от приложенного потенциала.





A-B - с увеличением потенциала ток изменяется незначительно.

B-C - при определенном потенциале происходит резкое увеличение тока, что соответствует восстановлению анализируемых ионов в растворе.

Предположим, в растворе имеются ионы Cd^{2+}

Тогда 2 участок будет соответствовать восстановлению ионов кадмия



на поверхности капли ртути, которая свисает с капилляра, но еще не оторвалась

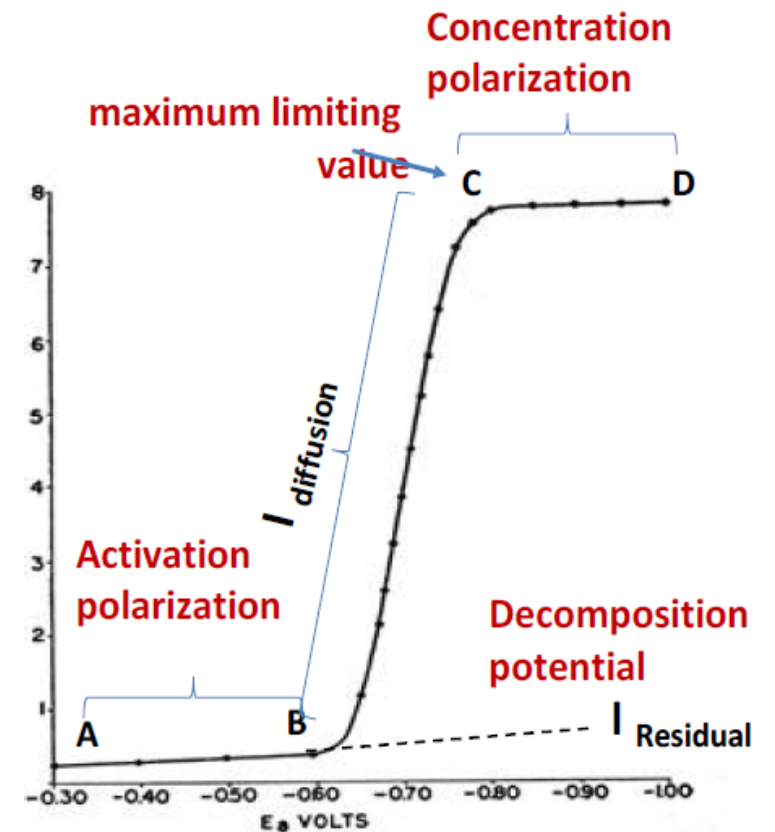
Капля ртути с растворенным в ней кадмием падает и далее опять происходит процесс восстановления кадмия на следующей капле ртути

Так как раствор не перемешивается, то вскоре в прикатодном слое концентрация ионов кадмия упадет практически до нуля, а в глубине раствора концентрация ионов кадмия будет практически постоянной

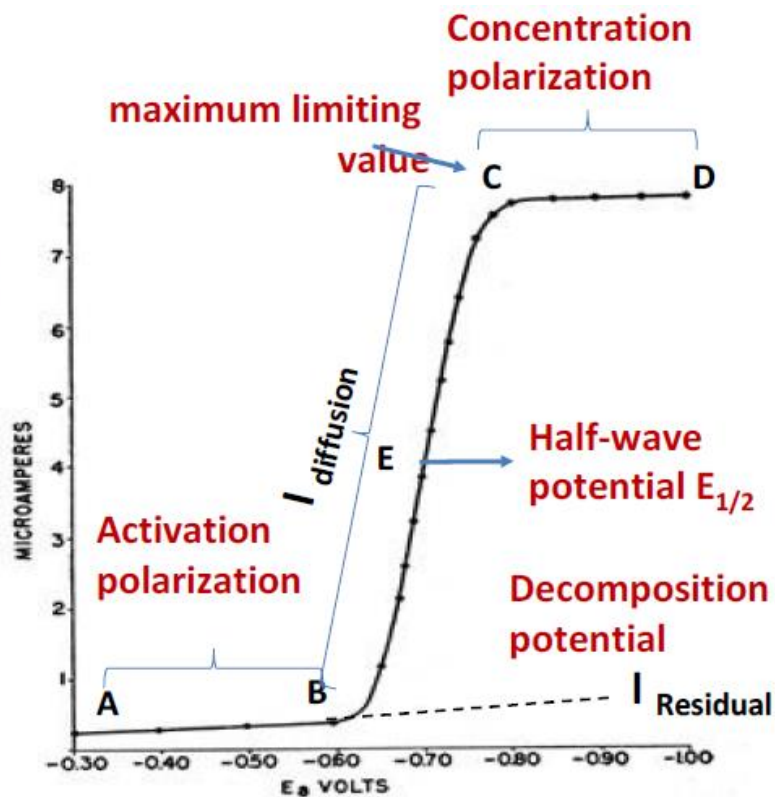
Подача ионов кадмия на каплю ртути будет происходить за счет сил диффузии

Скорость диффузии будет прямо пропорциональна перепаду концентраций

Чем больше разница в концентрации, тем больше скорость диффузии. В катодном слое восстановлены все ионы кадмия, их концентрация равна нулю. Следовательно, скорость диффузии будет определяться концентрацией ионов кадмия в глубине раствора. Поскольку эта концентрация остается почти постоянной, скорость диффузии становится постоянной и ток становится постоянным. Этот постоянный ток называется диффузионным или ограничивающим - сечение C-D.



Характеристики полярографической волны



Диффузионный ток определяется высотой полярографической волны и зависит от концентрации определяемого вещества

Потенциал полуволны $E_{1/2}$ - значение потенциала, соответствующее половине величины диффузионного тока (зависит от природы разряжающихся частиц и не зависит от концентрации)

Качественный полярографический анализ

Качественной характеристикой вещества в полярограмме является потенциал полуволны

Получают полярограмму неизвестного вещества и определяют потенциал полуволны и сравнивают с табличными значениями потенциалов полуволн (с учетом фонового электролита, рН и др. условий)

Если $E_{1/2}$ совпадают, то с большой долей вероятности можно говорить об идентичности веществ

Количественный полярографический анализ

Количественной характеристикой анализируемого вещества является величина диффузионного тока, зависящая от концентрации вещества

При использовании ртутно-капающего электрода зависимость диффузионного тока от концентрации анализируемого вещества выражается уравнением Ильковича:

$$I_D = \frac{607 \cdot D^{1/2} \cdot n \cdot m^{2/3} t^{1/6} \cdot C}{1}$$

$$I_D = K \cdot C$$

D – коэффициент диффузии восстанавливающегося вещества, см²/с

n – число электронов, принимающих участие в электрохимической реакции

m – масса ртути вытекающей из капилляра в секунду, мг

t – время образования капли ртути при потенциале полуволны, с

Способы определения концентрации растворов

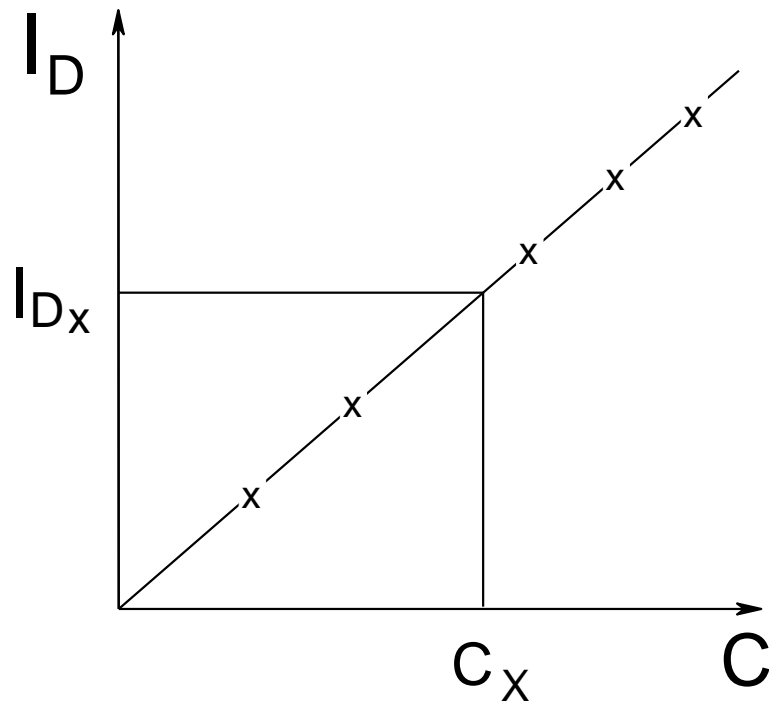
1. Метод градуировочного графика

Готовят серию эталонных растворов с известной концентрацией определяемого вещества

Проводят полярографирование каждого раствора и находят величину диффузионного тока I_D

Строят градуировочный график $I_D - C$

Проводят полярографирование анализируемого раствора, находят величину диффузионного тока, находят концентрацию анализируемого раствора



Способы определения концентрации растворов

2. Метод стандартных растворов

В одинаковых условиях проводят полярографи-рование двух растворов: анализируемого и стандартного

Находят величину диффузионного тока

$$\frac{I_{dst}}{I_{dx}} = \frac{C_{st}}{C_x}$$

$$C_x = \frac{I_{dx} \cdot C_{st}}{I_{dst}}$$

Применение полярографии

Используется для определения как органических соединений, так и для неорганических

Метод обладает высокой чувствительностью, селективностью, воспроизводимостью результатов

Метод позволяет анализировать смеси веществ без их предварительного разделения, окрашенные растворы, автоматизировать проведение анализа, использовать небольшие объемы анализируемого раствора