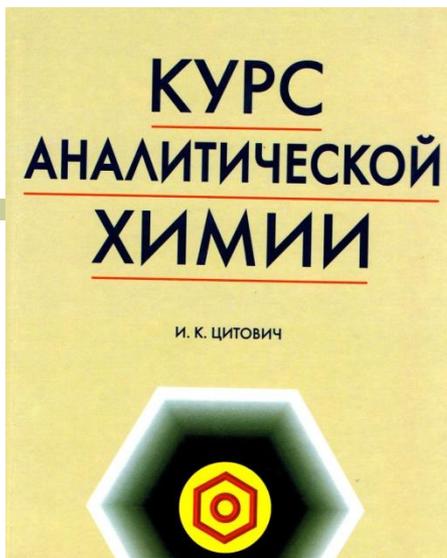




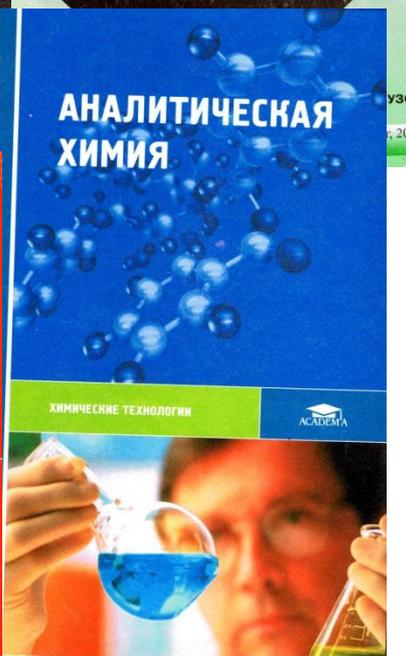
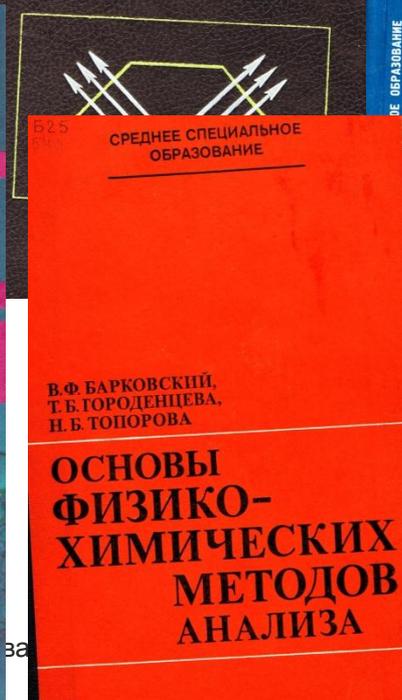
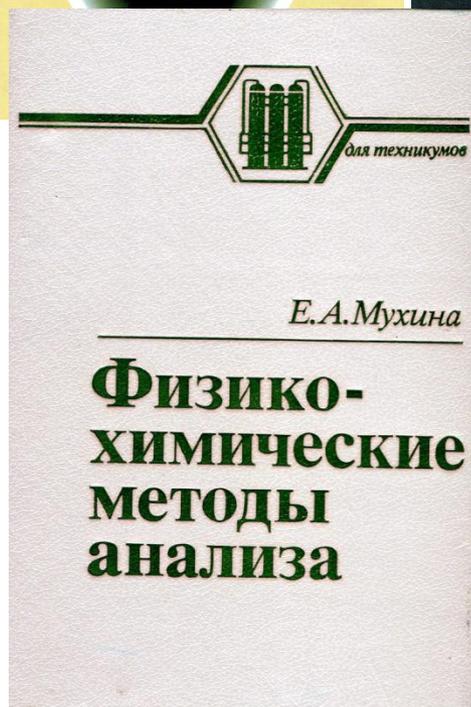
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Лекция 9

ЛИТЕРАТУРА



Другов Ю.С.
Родин А.А.



Теоретические основы электрохимических методов

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

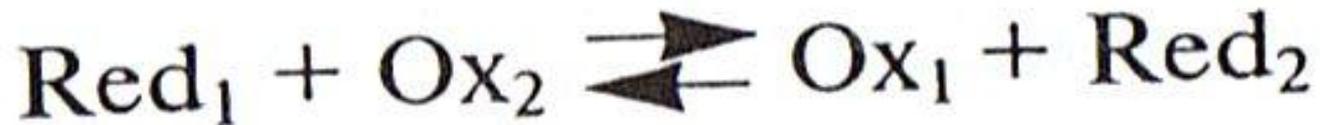
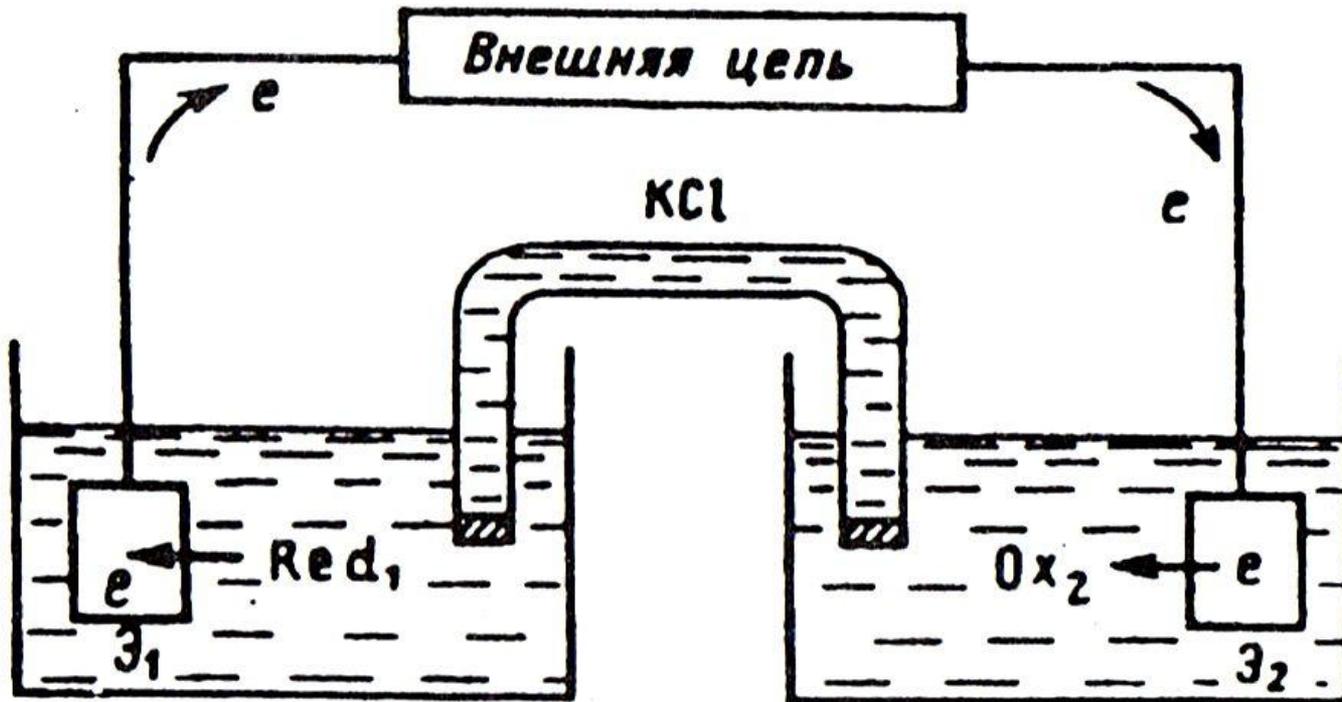
Основной узел любого электрохимического прибора – **электрохимическая ячейка**.

Виды электрохимических ячеек:

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

Каждая ячейка содержит два электрода:
электрод сравнения и индикаторный электрод.

Электрохимическая ячейка



Электроды, используемые в электрохимии

- **Электроды первого рода** (обратимые относительно катиона, общего с материалом электрода):
 - Металлические электроды;
 - Амальгамные электроды;
 - Газовые электроды (водородный).
- **Электроды второго рода** (обратимые относительно аниона, общего с материалом электрода):
 - Электроды сравнения (хлоридсеребряный, каломельный);
 - Газовые электроды (хлорный).
- **Электроды третьего рода** (редокс-электроды):
 - Металлические электроды, погруженные в редокс-систему;
 - Хингидронный электрод.

Виды электродов

Электроды сравнения

Их потенциал постоянный и не зависит от состава раствора

Хлорид-серебряный

Каломельный

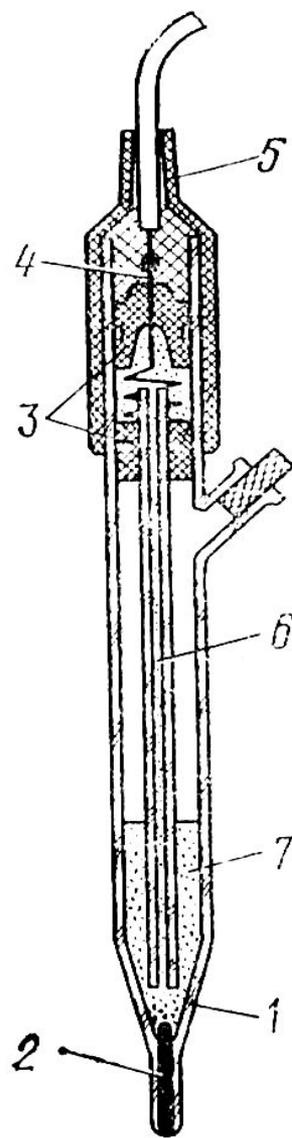
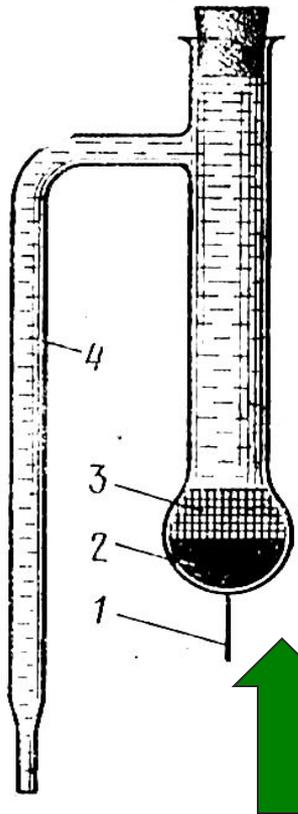
Вспомогательные электроды

Индикаторные электроды

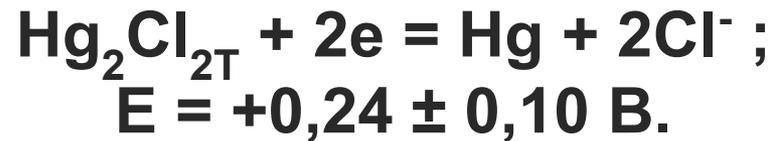
Их потенциал зависит от состава раствора

Вид зависит от метода

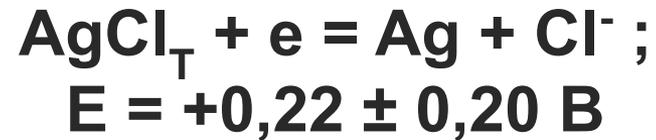
Электроды сравнения



Каломельный электрод:



Хлоридсеребряный электрод:



**Каломельный и
хлоридсеребряный
электроды**

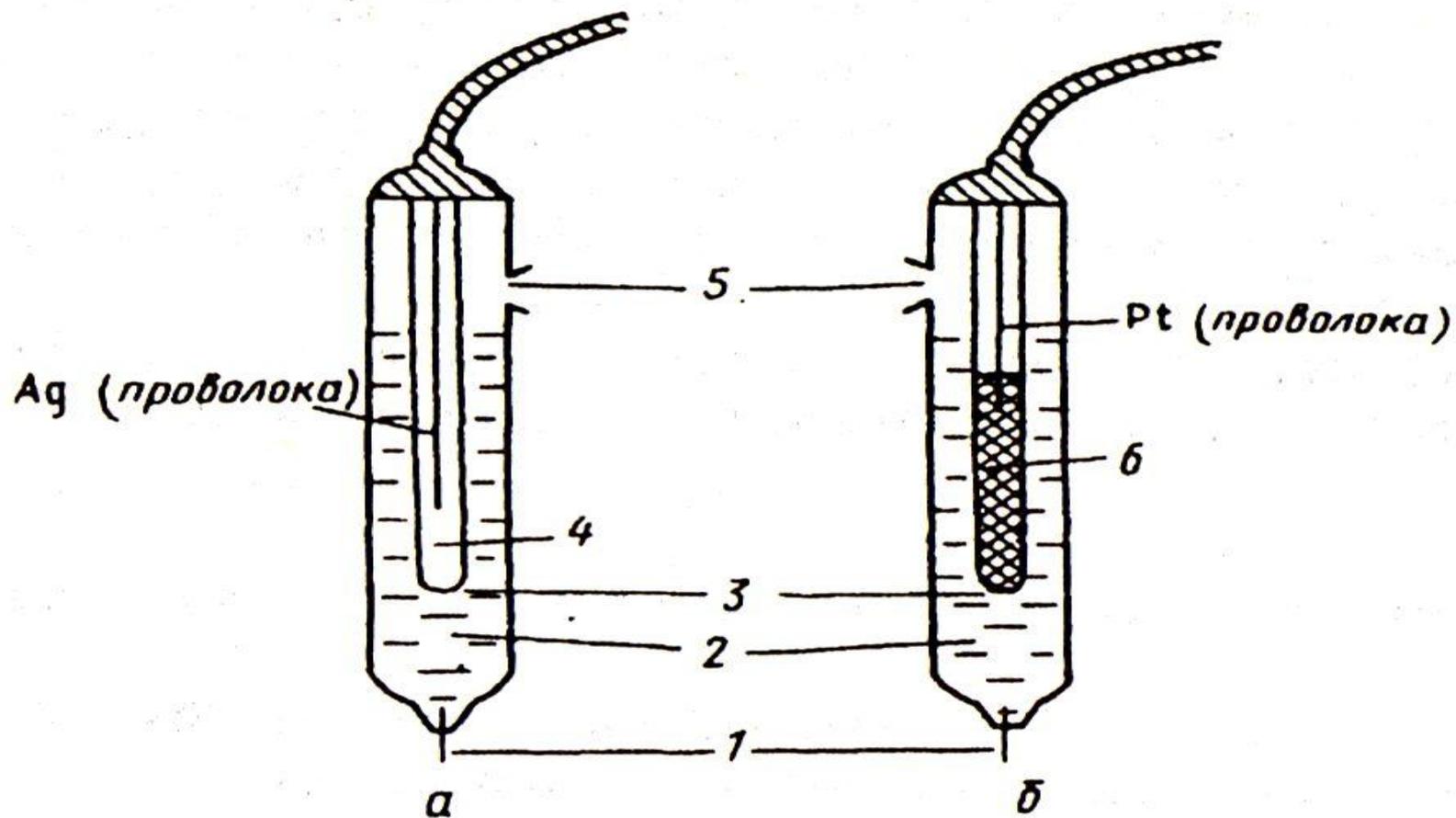


Рис. 10.4. Электроды сравнения хлоридсеребряный (*а*) и каломельный (*б*) с двойным солевым мостиком:

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 ; *б* — паста из смеси Hg_2Cl_2 , Hg и KCl (насыщ.)

Электрохимические методы

По технике выполнения

По измеряемому параметру

Прямые

Потенциометрия

Косвенные

Кондуктометрия

Кулонометрия

Электрогравиметрия

Вольтамперометрические методы

Полярография

Собственно вольтамперометрия

Потенциометрия

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

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



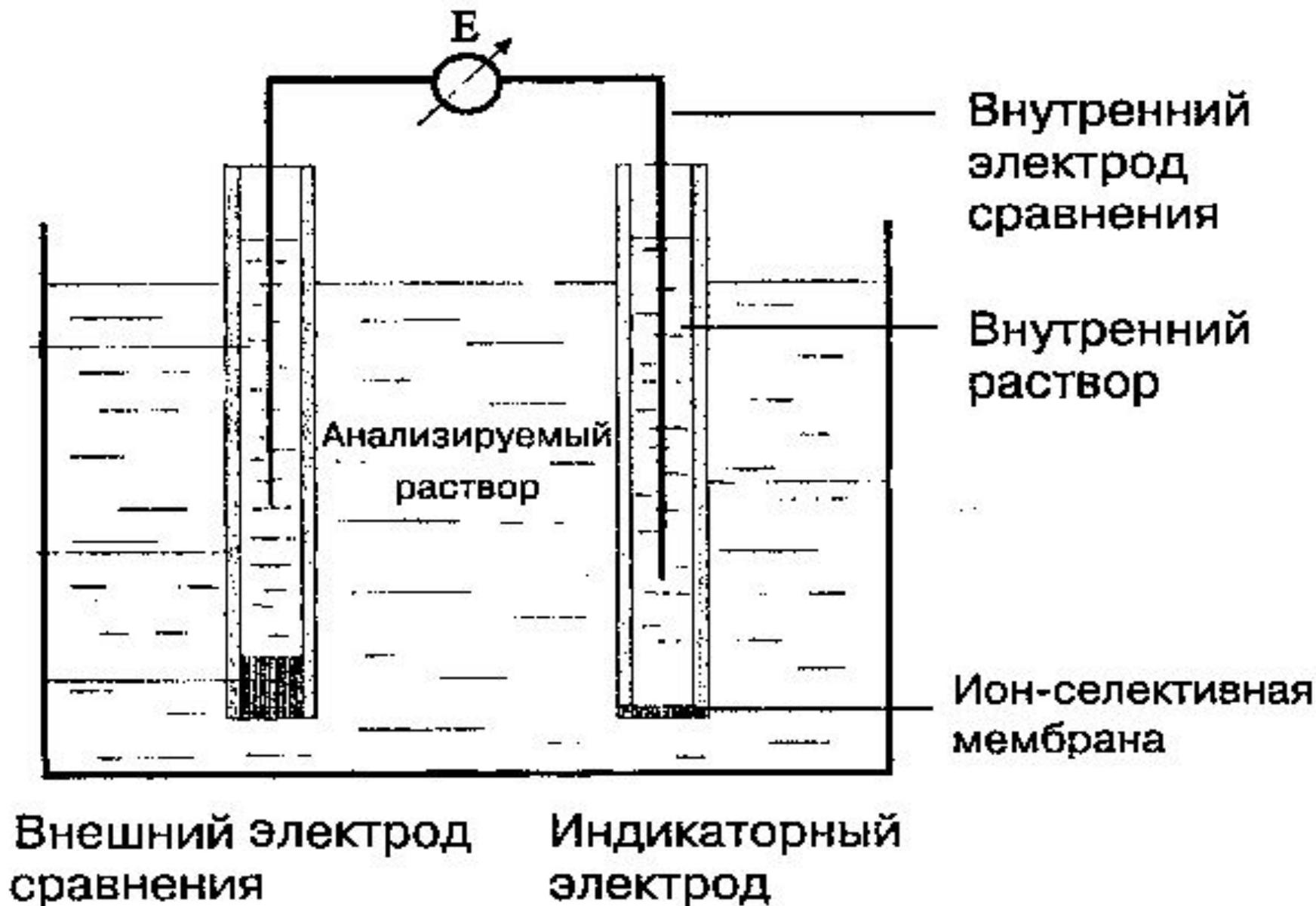
- В основе потенциометрических измерений лежит зависимость равновесного потенциала индикаторного электрода от состава и концентрации анализируемого раствора, описываемая *уравнением Нернста* (25⁰С):

$$E = E^0_{\text{Ox/Red}} + (RT/nF) \cdot \ln(a_{\text{Ox}} / a_{\text{Red}}) =$$
$$= E^0_{\text{Ox/Red}} + (0,059/n) \cdot \lg(a_{\text{Ox}} / a_{\text{Red}}),$$

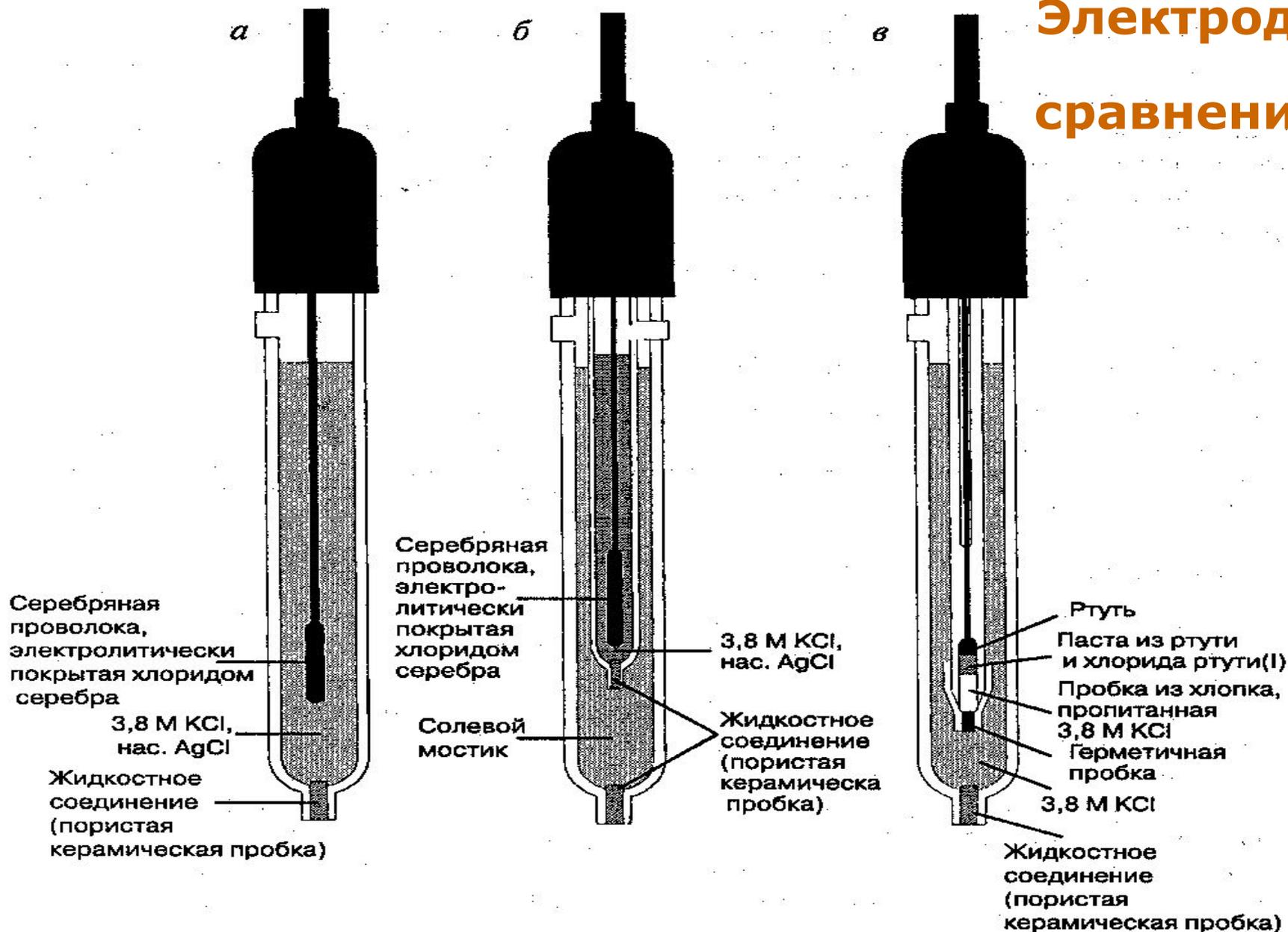
где E – равновесный электродный потенциал; n – число электронов, участвующих в полуреакции; E^0 – стандартный электродный потенциал; T – абсолютная температура; F – постоянная Фарадея; R – универсальная газовая постоянная.

Потенциометрическая ячейка

1



Электроды сравнения



Электроды сравнения. *a* — хлоридсеребряный электрод; *б* — хлоридсеребряный электрод с двойным жидкостным соединением; *в* — каломельный электрод.

Индикаторные электроды

■ *Металлические:*

Активные (первого рода);

Инертные (третьего рода).

■ *Ионоселективные (мембранные):*

● **Простые:**

С твердой мембраной:

- с жесткой матрицей (стеклянные);
- с кристаллическими мембранами (монокристалл, таблетка).

С жидкой мембраной (подвижным носителем):

- жидкие ионообменные («+» и «-» заряженные;
- с нейтральными носителями (незаряженные).

● **Сложные (многомембранные):**

Сенсибилизированные (активированные электроды):

- газочувствительные;
- ферментные.

Металлические электроды

Активные МЭ изготавливают из металлов (Ag, Pb, Cu, Cd). Любой такой электрод в растворе, содержащем собственные ионы, приобретает E , обратимо изменяющийся при изменении активности этих ионов:



$$E = E^0 + 0,059 \cdot \lg(a \text{ Ag}^+).$$

Инертные МЭ изготавливают из благородных металлов (Pt, Au). Они служат переносчиками e от Red-формы к Ox-форме. E таких электродов зависят от соотношения Ox и Red форм полуреакции:

$$E = E^0 (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,059 \cdot \lg(a \text{ Fe}^{3+}/a \text{ Fe}^{2+}).$$

Измеряя потенциал такого электрода можно проследить за изменением соотношения:

$$(a \text{ Fe}^{3+}/a \text{ Fe}^{2+}).$$

Мембранные электроды

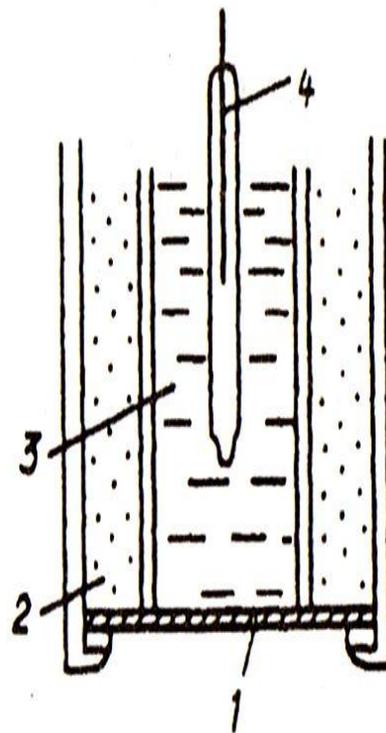
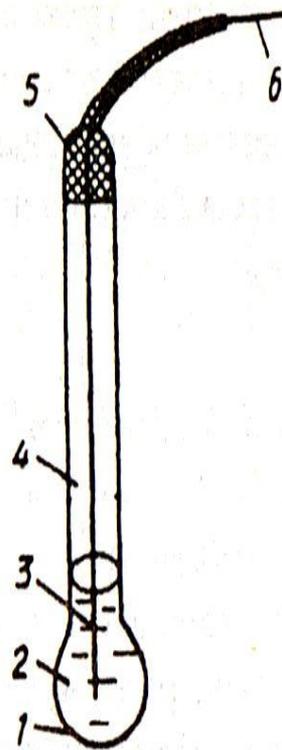
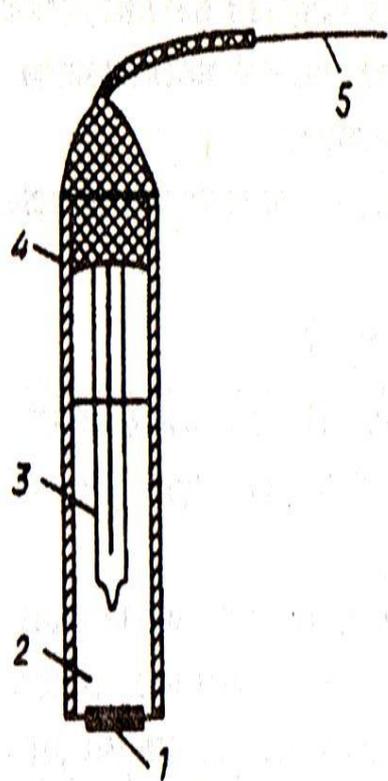


Рис. 10.13. Фторид-селективный электрод:

1 — пластинка из LaF_3 ; 2 — внутренний стандартный раствор $\text{NaF} + \text{NaCl}$; 3 — внутренний электрод сравнения; 4 — изоляция; 5 — токоотвод

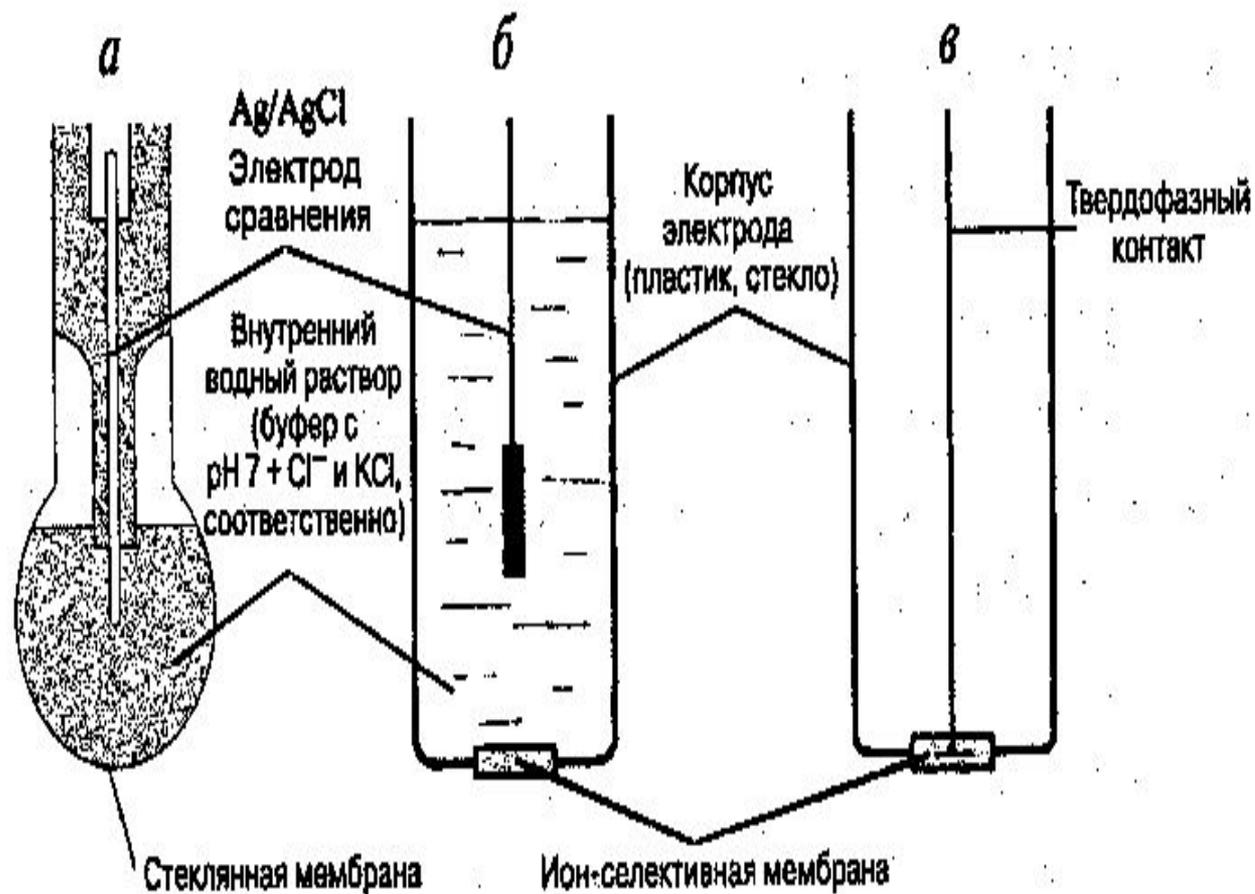
Рис. 10.14. Стекланный электрод для измерения pH:

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

Ионоселективные электроды с твердой мембраной

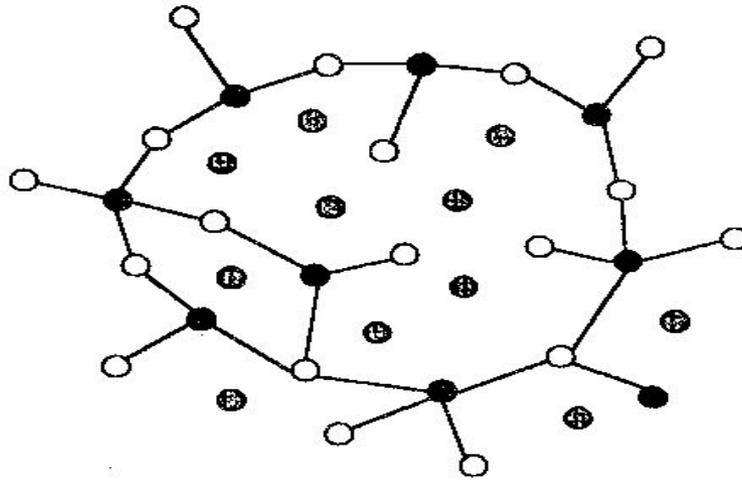
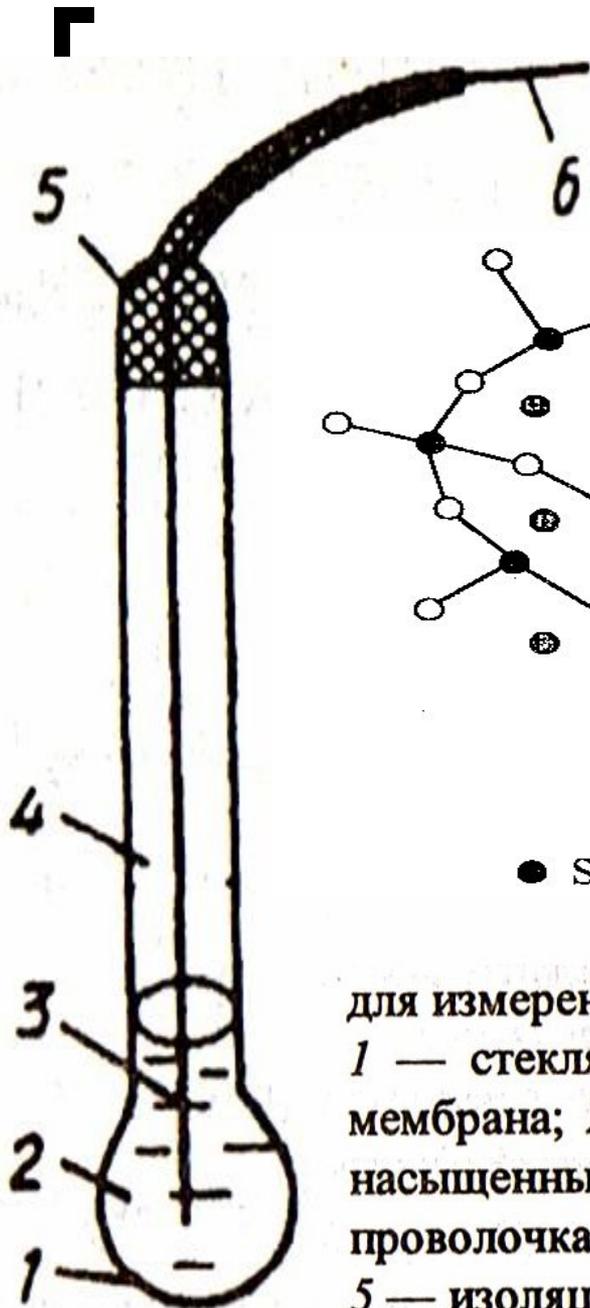


Конструкция различных ион-селективных электродов. а — стеклянный электрод; б — электрод с кристаллической мембраной; в — твердотельный электрод с кристаллической мембраной.

Стекланные

Состав стекла мембраны

22% Na_2O , 6% CaO , 72% SiO_2



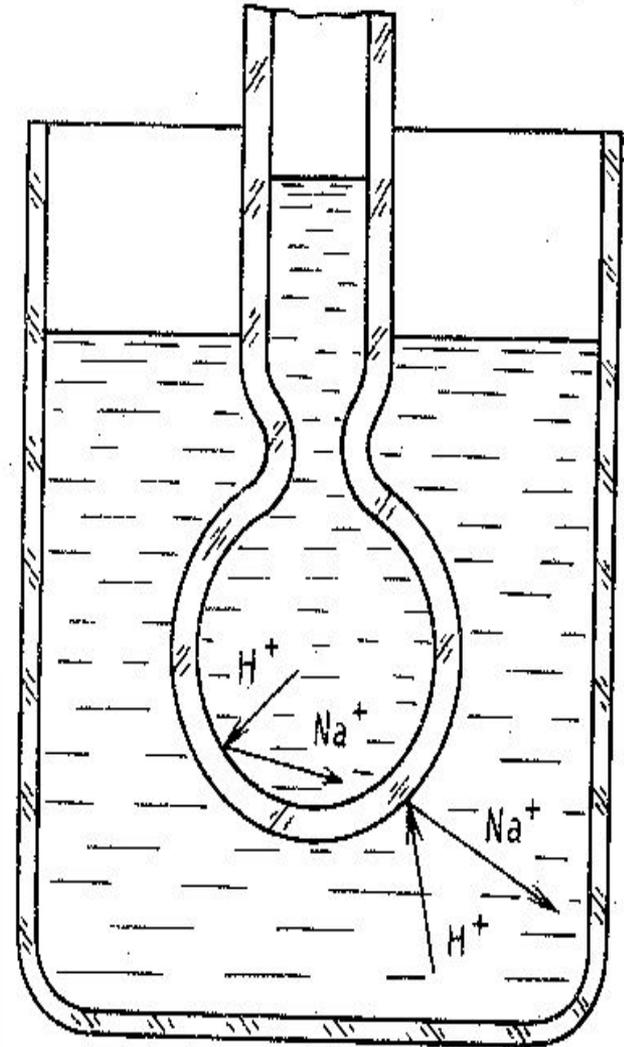
Структура стекла

● Si ○ кислород ⊕ катионы

Стекланный электрод

для измерения pH:

1 — стеклнная pH-чувствительная мембрана; 2 — 0,1 М раствор HCl, насыщенный AgCl; 3 — серебряная проволочка; 4 — стеклнная трубка; 5 — изоляция; 6 — токоотвод



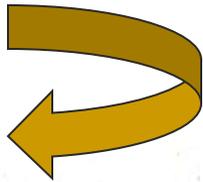
Г

Кристаллические

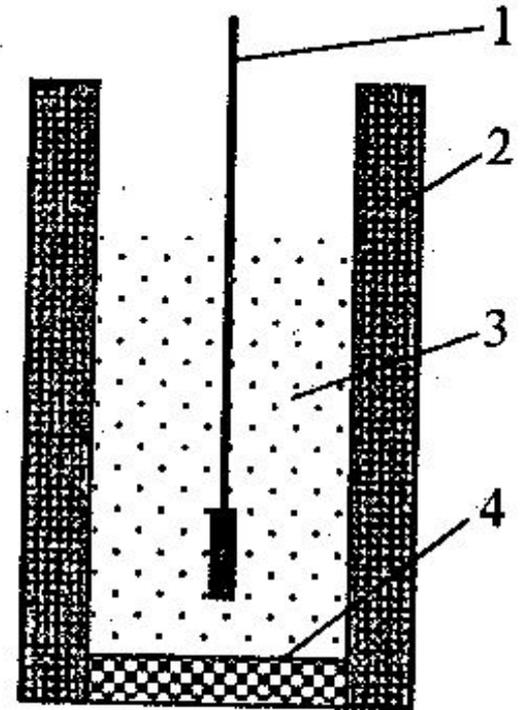
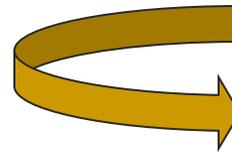
1



Монокристаллические



Таблетированные



Фторид-селективный элект-

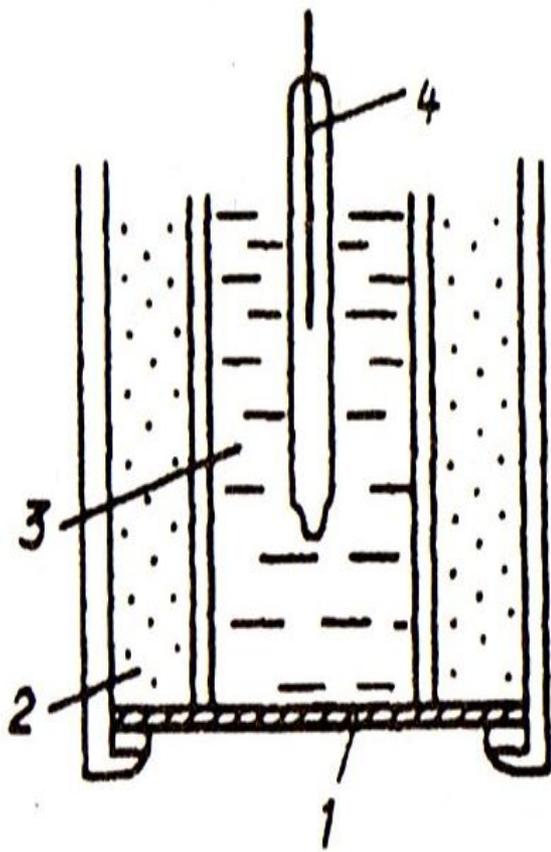
род:

1 — пластинка из LaF_3 ; 2 — внутренний стандартный раствор $\text{NaF} + \text{NaCl}$; 3 — внутренний электрод сравнения; 4 — изоляция; 5 — токоотвод

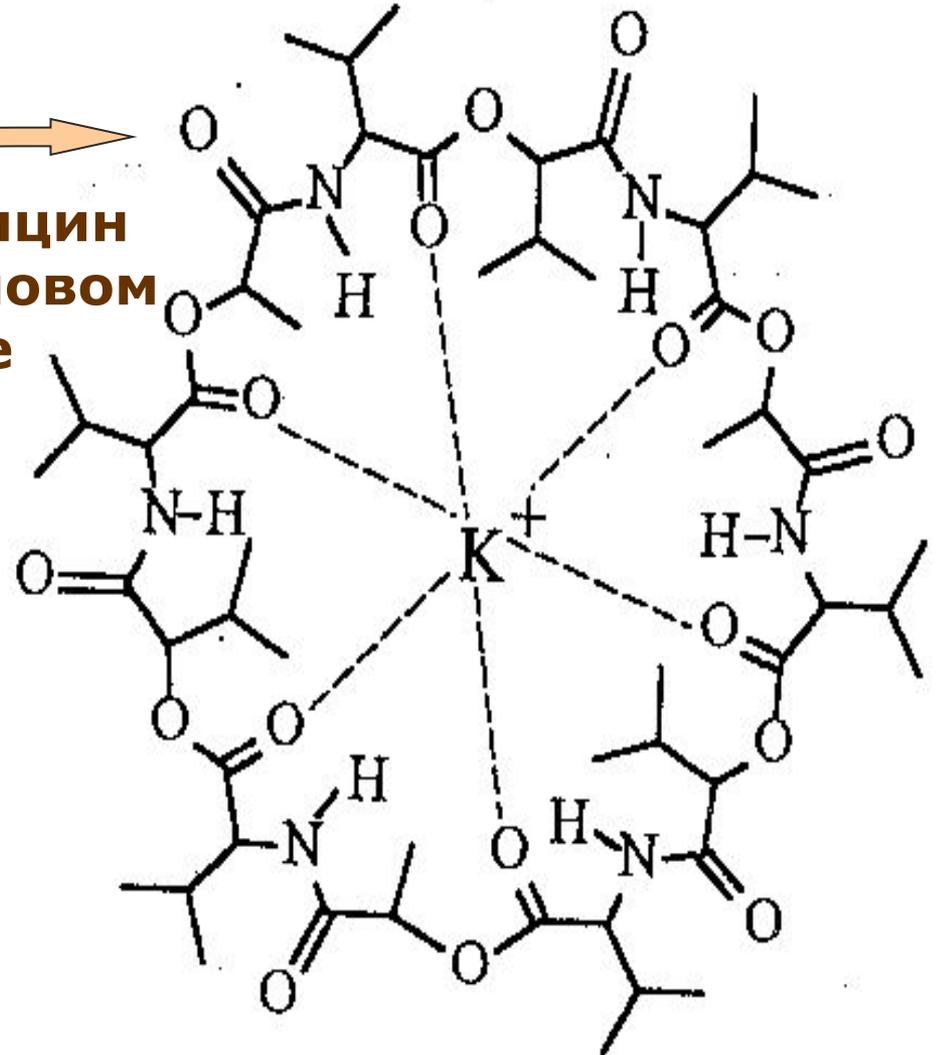
Схема ионоселективного электрода с кристаллической мембраной

1 — внутренний электрод; 2 — корпус; 3 — внутренний раствор; 4 — мембрана

Мембранные электроды с жидкой мембраной (подвижным носителем)



Валиномицин
в дифениловом
эфире

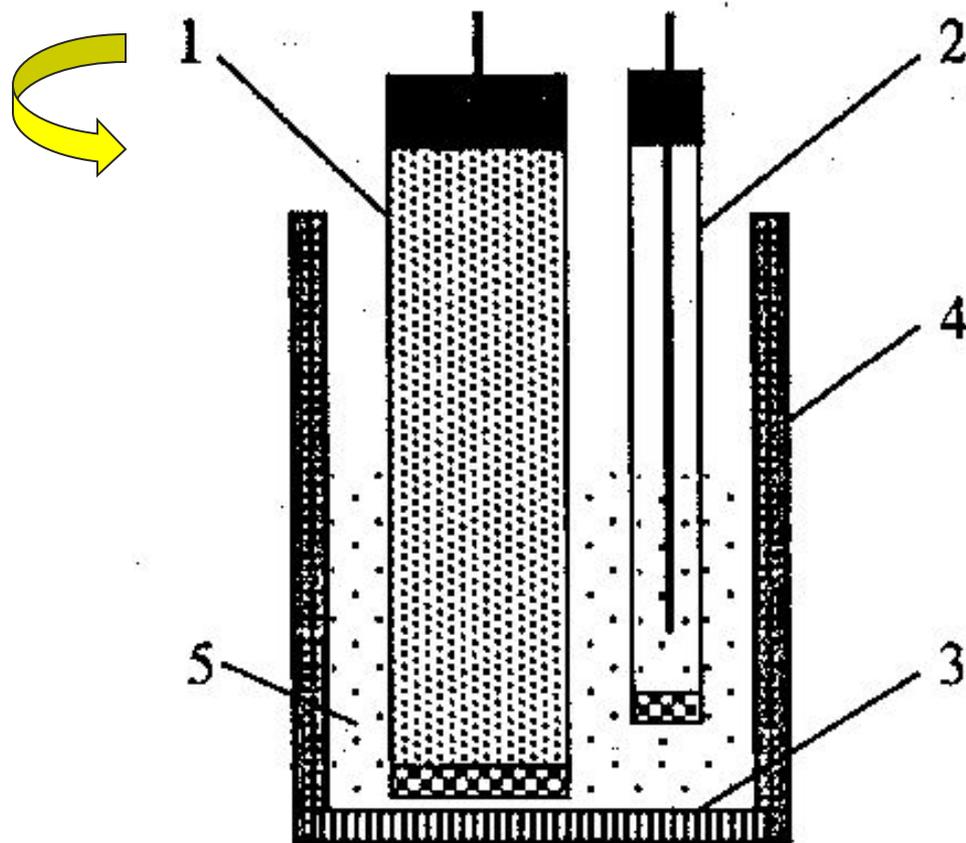


Ионоселективный электрод с жидкой мембраной (с подвижным носителем):

1 — мембрана; 2 — ионит; 3 — внутренний стандартный раствор; 4 — внутренний электрод сравнения

Сенсибилизированные электроды

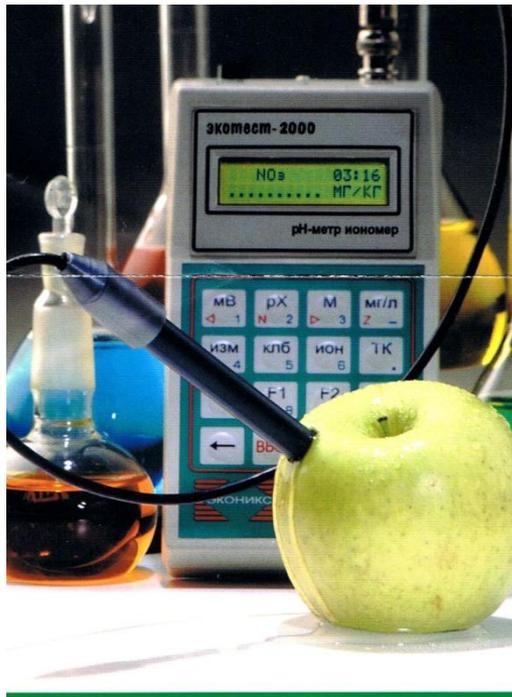
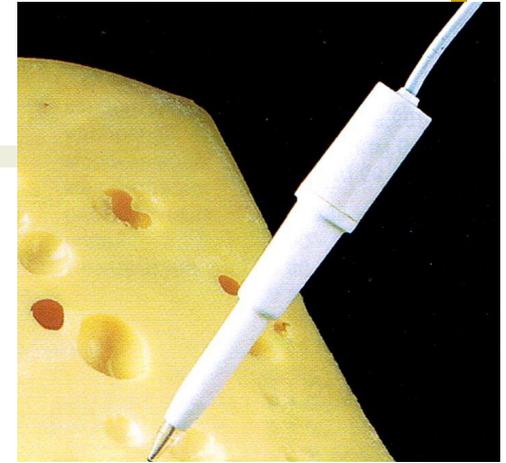
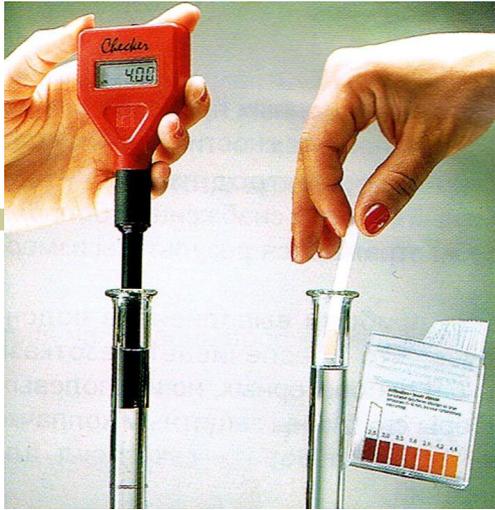
Газочувствительные электроды

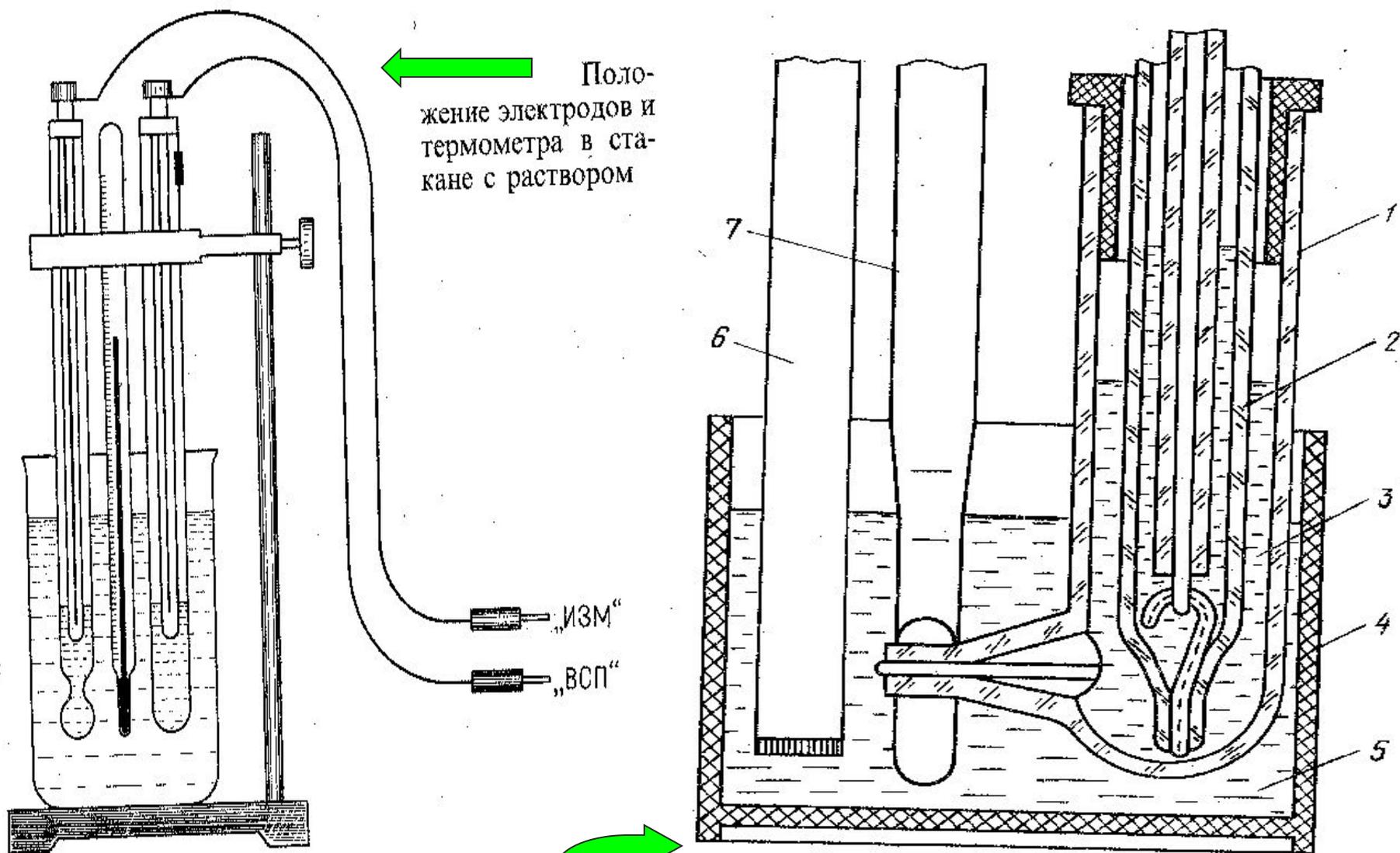


Схематическое изображение газочувствительного электрода

1 – индикаторный электрод; 2 – электрод сравнения; 3 – газопроницаемая мембрана; 4 – пластиковая трубка; 5 – внутренний раствор

Оборудование для потенциометрии





Ячейка с электролитическим ключом:

1 — ключ электролитический; 2 — электрод сравнения; 3 — вспомогательный раствор; 4 — стакан; 5 — анализируемый раствор; 6 — измерительный электрод; 7 — термометр

Прямая потенциометрия

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

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

Ионометрия

- Построить калибровочный график и по нему определить основные характеристики ионоселективного электрода (см. далее рис.):
- *Крутизна электродной функции (наклон графика – b);*
- *Время отклика электрода;*
- *Нернстовская область (интервал выполнения электродной функции);*
- *Предел обнаружения определяемого иона.*
- Провести анализ природного объекта.
- Расчетно или графически определить концентрацию иона в ООС.

$E, \text{ мВ}$

Крутизна ЭФ – наклон графика
(при обработке МНК – b)

Время отклика электрода –
время стабилизации результата

Интервал выполнения ЭФ
(Нернстовская область) –
протяженность линейного участка
 $E=f(p\alpha A)$ или $E=f(p\text{СA})$

Предел обнаружения
иона – точка перегиба



Способы определения концентрации

Способ калибровочного графика

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

$$pX = -\lg C_x$$

Способ добавок

с учетом разбавления

$$C_x = C_{ст.} \cdot \frac{V_{ст.}}{(V_{ст.} + V_x)} \cdot \left[10^{\Delta E / S} - \frac{V_x}{(V_x + V_{ст.})} \right]^{-1}$$

без учета разбавления

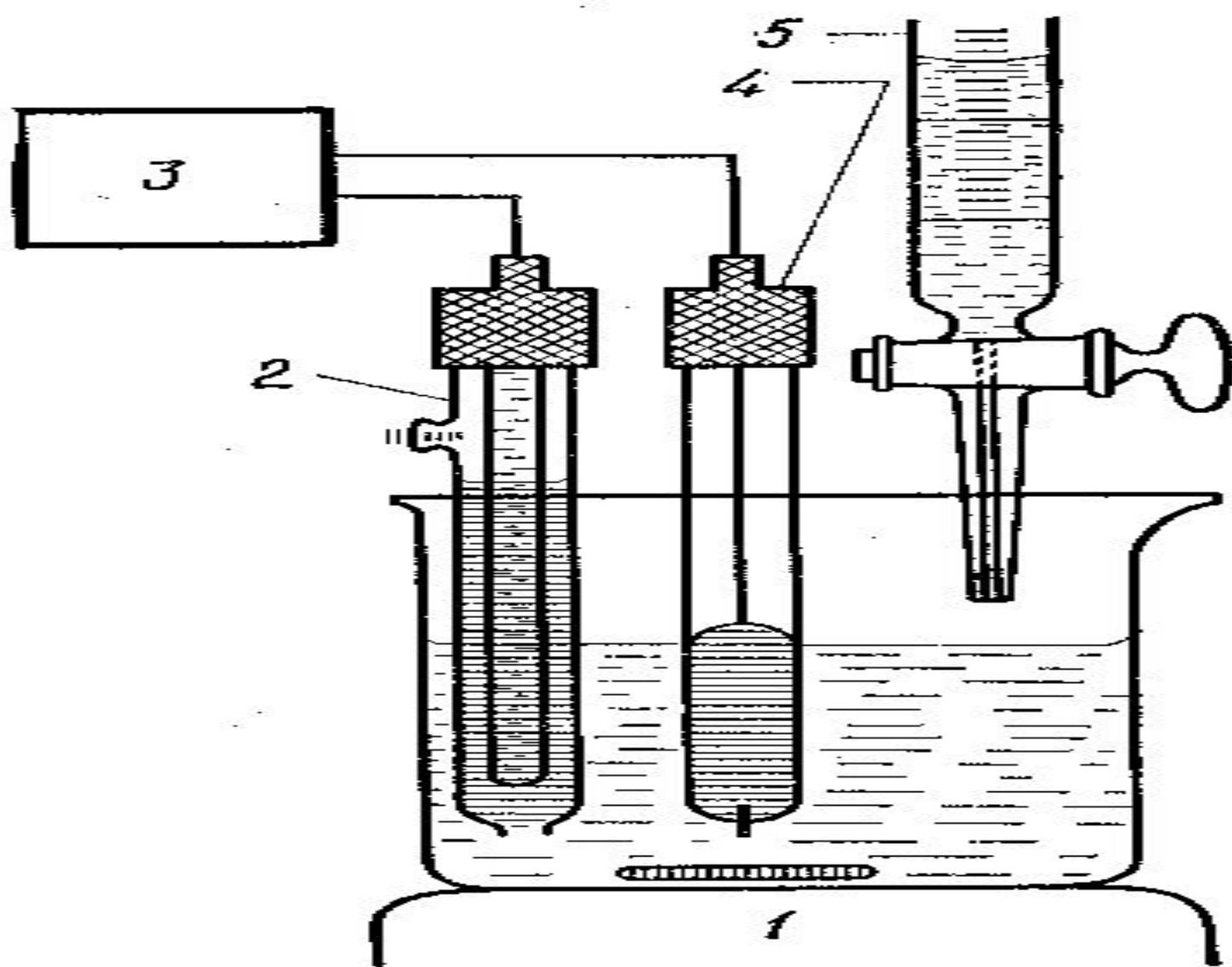
$$C_x = C_{ст.} \cdot \frac{V_{ст.}}{V_x} \cdot \left[10^{\Delta E / S} - 1 \right]^{-1}$$

Потенциометрическое титрование

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

Для этого необходимо:

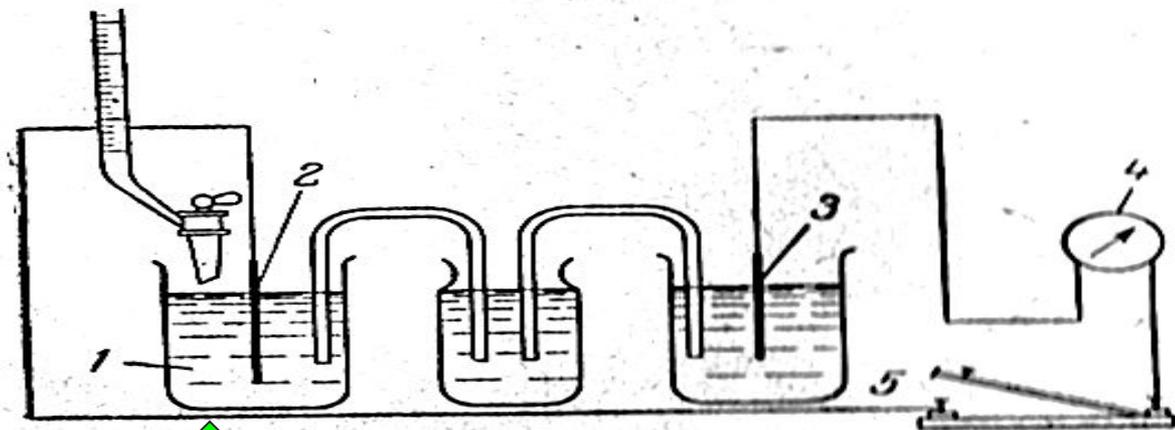
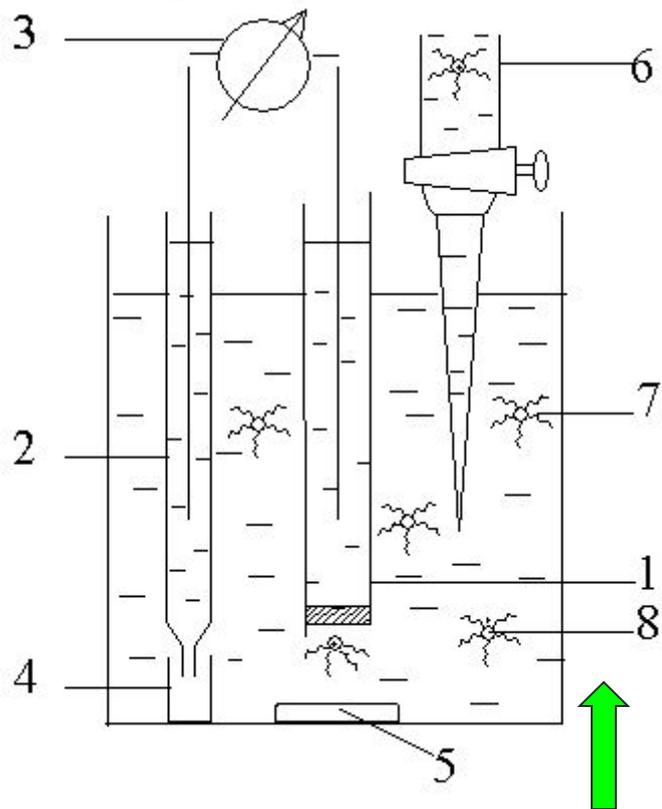
- Построить кривую титрования.
- Определить на кривой скачок потенциала.
- По скачку определить объем титранта в точке эквивалентности.
- Рассчитать концентрацию определяемого иона по закону эквивалентов.



Установка для потенциометрического титрования.

1 — магнитная мешалка; 2 — насыщенный каломельный электрод; 3 — рН-метр с милливольтной шкалой; 4 — индикаторный электрод; 5 — бюретка.

Установки потенциометрического титрования



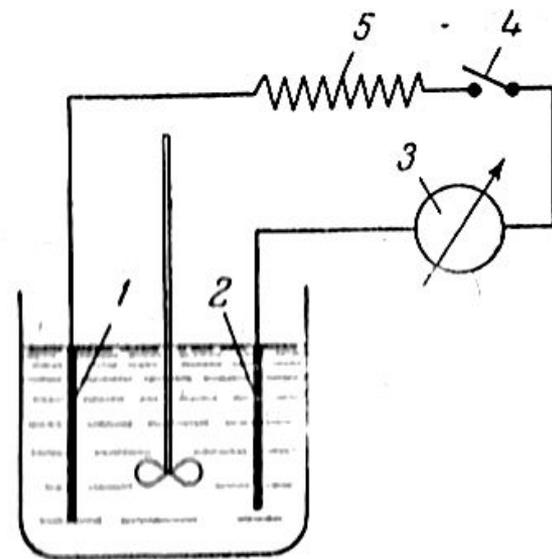
Установка для титрования до потенциала эквивалентности:

1 — стакан с титруемым раствором; 2 — индикаторный электрод; 3 — электрод сравнения; 4 — гальванометр; 5 — ключ.

1 - индикаторный электрод,
2 - электрод сравнения,
3 - pH-метр,
4 - микростаканчик,
5 - магнитная мешалка,
6 - бюретка, 7 - мицелла,
8 - определяемый ион

Схема установки для титрования с биметаллической системой электродов:

1 — платиновый электрод; 2 — вольфрамовый электрод; 3 — гальванометр; 4 — ключ; 5 — высокоомное сопротивление.



Автотитраторы (современные установки)





Способы определения КТТ

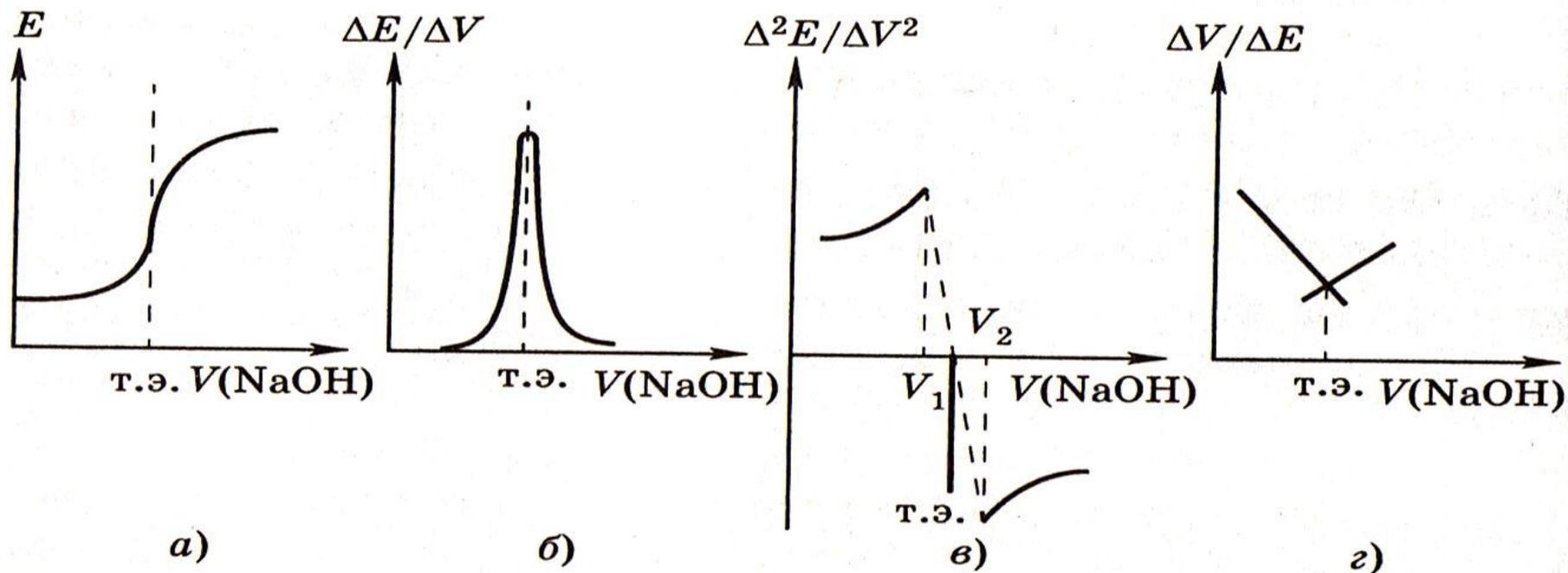
Расчетный способ

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

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

N – число капель; V_k – объем капли; m – число капель, прибавленных до скачка потенциала; n – число капель, составляющее порцию раствора титранта, вызвавшую скачок ΔE ;
 $V_1 = V_{КТТ} - 1$; V_2 – общий объем затраченного титранта

Графический способ



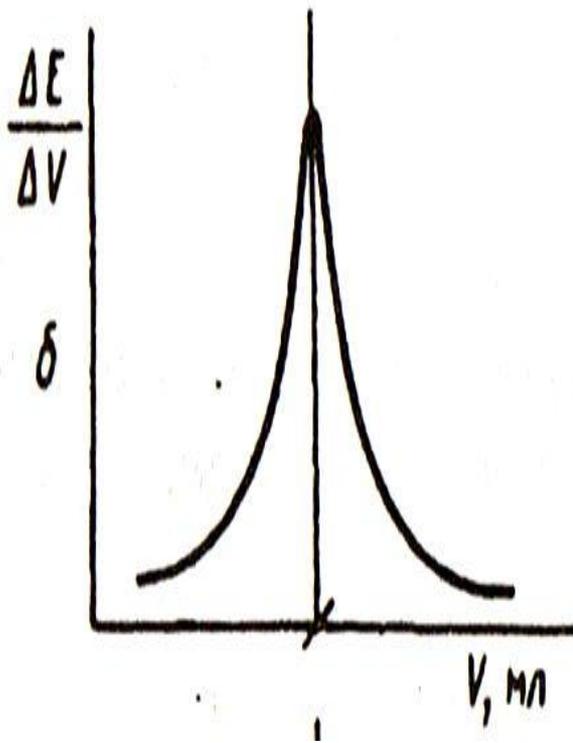
а – интегральная кривая;

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

- **Кислотно-основное**
(рН-селективный электрод).
- **Комплексонометрическое**
(Ме-селективные электроды).
- **Окислительно-восстановительное**
(Pt-электрод).
- **Осадительное** (Ag-электрод; другие ионоселективные электроды).

Кондуктометрия

Основана на измерении удельной электропроводности анализируемого раствора.

Электрическая проводимость – способность веществ пропускать электрический ток под действием внешнего электрического поля.

Единица измерения – сименс (См).

Вещества, пропускающие электрический ток (**проводники**) по механизму переноса электричества делятся на 3 класса:

- проводники первого рода (**электронные**): Ме, полупроводники, сплавы, С, некоторые твердые соли и оксиды;
- проводники второго рода (**ионные**): растворы и расплавы электролитов;
- проводники третьего рода (**смешанные**): растворы щелочных и щелочноземельных Ме в жидком аммиаке, некоторые жидкие сплавы и соли.

Теоретические основы метода

Электрическая проводимость – W –

величина обратная электрическому сопротивлению – R ($W = 1/R$).

Закон Ома остается справедливым и для растворов электролитов:

$$E = IR = I\rho l/S,$$

где E — разность потенциалов между электродами, В; I — сила тока, А; R — сопротивление, Ом; ρ — удельное сопротивление, Ом · см; l — расстояние между электродами, см; S — сечение (площадь поверхности), см².

Величина $\kappa = 1/\rho$, обратная удельному сопротивлению электролита, называется удельной электрической проводимостью.

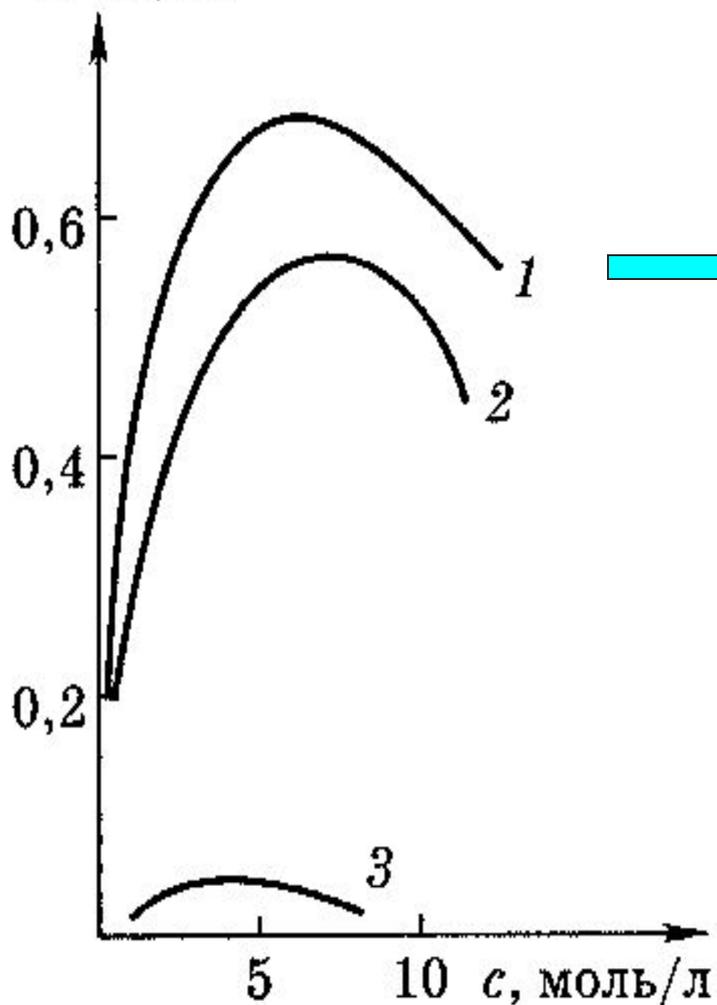
Удельная электропроводность κ (См/см или $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) равна электрической

проводимости 1 мл раствора, находящегося между параллельными электродами площадью 1 см^2 при расстоянии между ними 1 см, другими словами, - это электрическая проводимость столба раствора длиной 1 см и площадью поперечного сечения 1 см^2 . Ее можно измерить, или рассчитать по формуле:

$$\kappa = 1 / \rho = l / (R \cdot S)$$

Для измерения **удельной электропроводности** анализируемого раствора используется **электролитическая ячейка с переменным током**.

κ , См/см

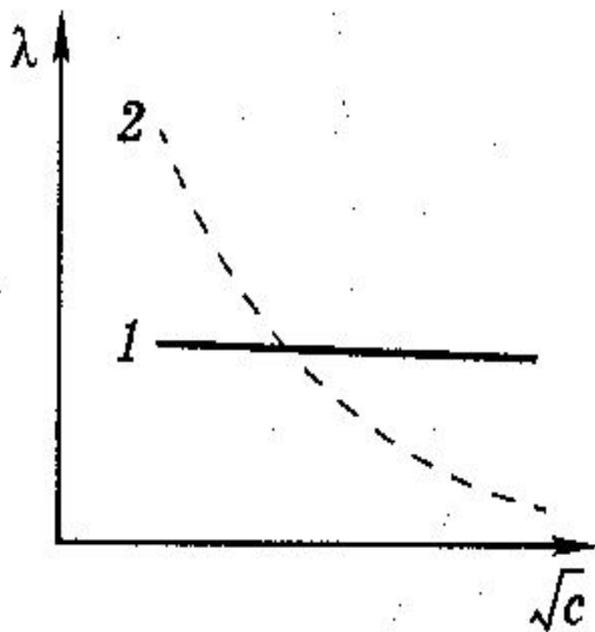


Электрическая
проводимость:

1 — HCl; 2 — KOH;
3 — CH_3COOH

Электриче-

ская проводимость слабого электролита уксусной кислоты значительно ниже соответствующей величины для растворов HCl или KOH. Возрастание электрической проводимости с ростом концентрации в растворах умеренно высоких концентраций происходит вследствие увеличения числа ионов с концентрацией.



Зависимость эквивалентной электрической проводимости от концентрации:

1 — сильного; 2 — слабого электролитов

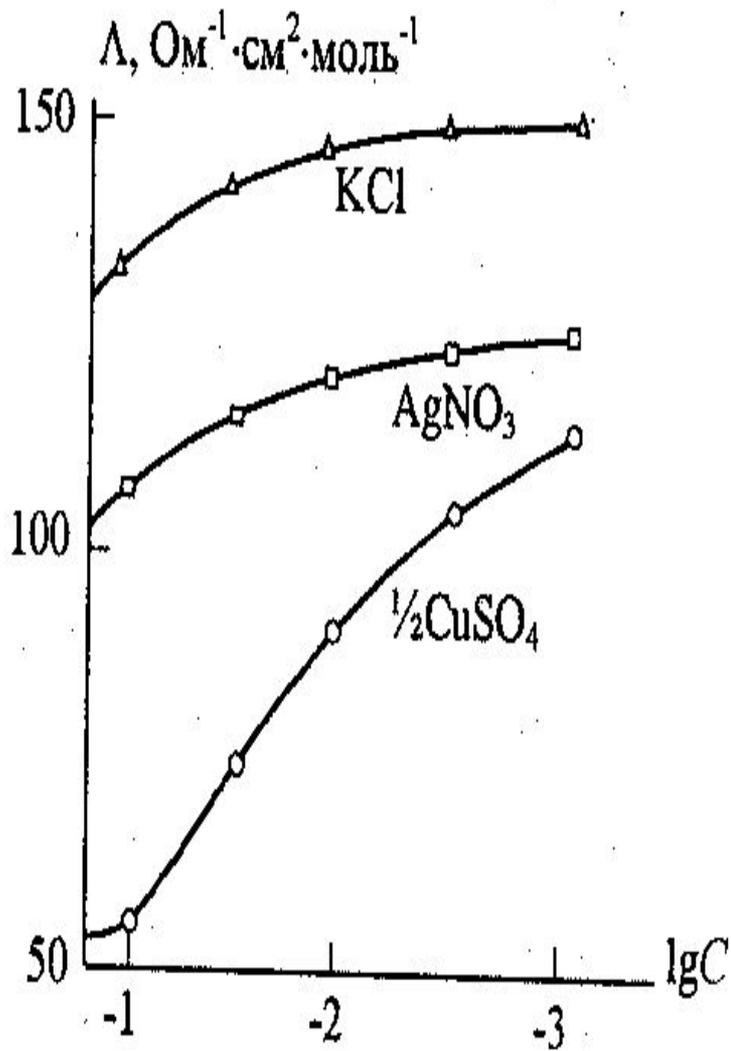
Эквивалентная ионная электропроводность (подвижность) λ ($\text{См} \cdot \text{см}^2 / \text{моль-экв}$) — это проводимость раствора, содержащего 1 моль эквивалента вещества и находящегося между двумя параллельными электродами, расстояние между которыми равно 1 см. Ее можно рассчитать по формуле:

$$\lambda = (1000 \cdot \kappa) / C_N$$

В области сравнительно невысоких концентраций эквивалентная электрическая проводимость электролитов обычно растет с уменьшением концентрации раствора и повышением температуры.

Закон аддитивности электрической проводимости

В соответствии с **законом независимого движения ионов** Кольрауша эквивалентная электропроводность раствора электролита при бесконечном разбавлении называется **предельной эквивалентной электропроводностью** (λ_{∞} или λ_0) и может быть представлена суммой предельных электрических проводимостей, или предельных подвижностей ионов: $\lambda_{\infty} = \lambda_{0(-)} + \lambda_{0(+)}$.
Подвижности ионов в растворах с конечной концентрацией не являются постоянными и зависят от концентрации раствора: **с ростом концентрации раствора подвижность ионов уменьшается**: $\lambda = \lambda_0 - a \cdot \sqrt{C_N}$, где a – константа.



Зависимость молярной электропроводности от концентрации электролита

Молярная электропроводность μ ($\text{См} \cdot \text{см}^2 / \text{моль}$) – это проводимость раствора, содержащего 1 моль вещества и находящегося между двумя параллельными электродами, расстояние между которыми составляет 1 см. Ее можно рассчитать по формуле:

$$\mu = (1000 \cdot \kappa) / C_M$$

Кондуктометрические методы

Контактные

Неконтактные

Аналитическая кондуктометрия

Кондуктометрическое титрование

Прямая

КОТ

Определение общей минерализации

ОВТ

Косвенная

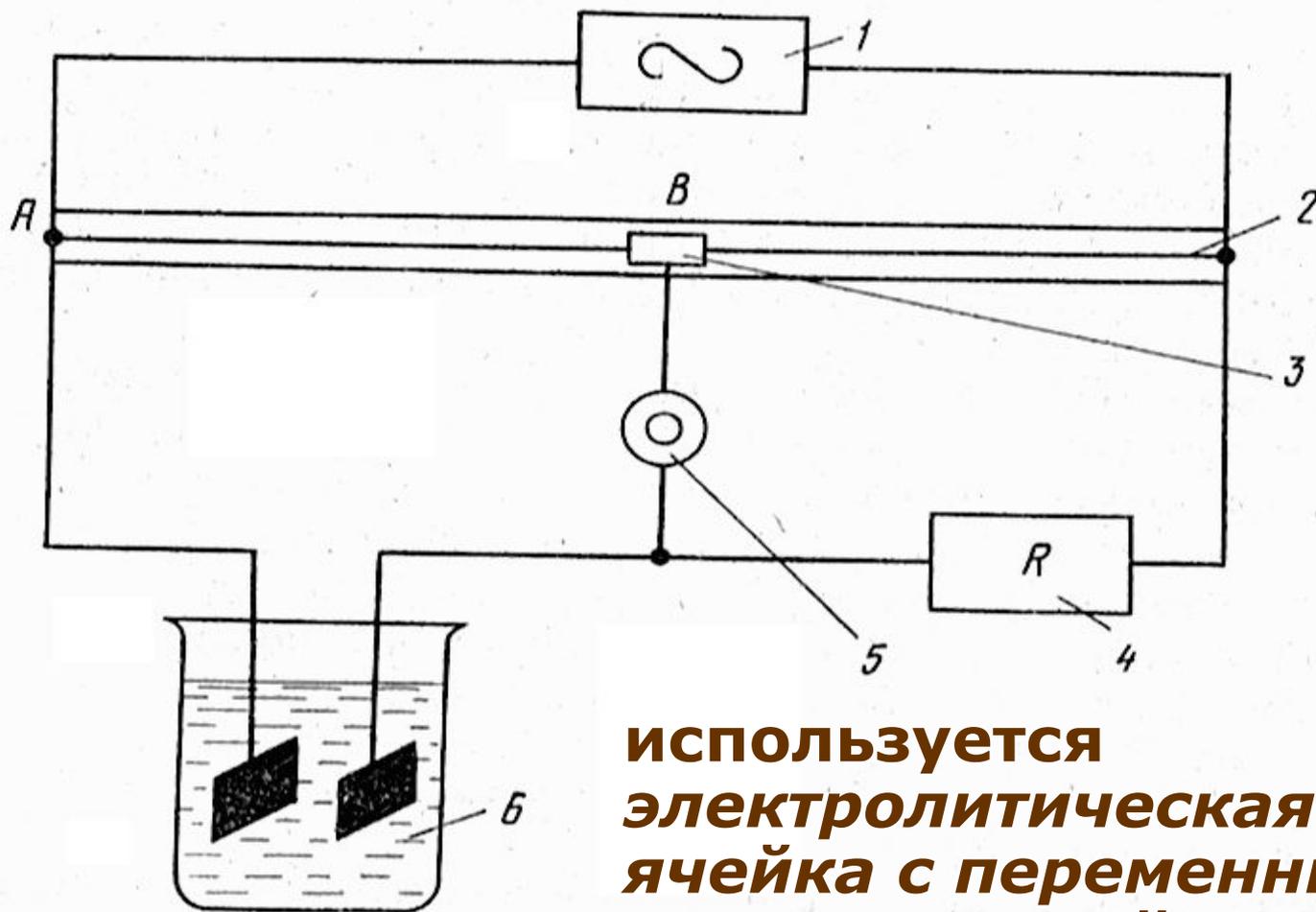
КМТ

Измеряют еще другие физико-химические параметры

ОТ

опова Люд
вна

Измерение удельной электропроводности



**используется
электролитическая
ячейка с переменным
током частотой 1000 Гц.**

Рис. П.1.1. Схема Кольрауша:

1—источник переменного тока; 2—реохорд; 3—подвижной контакт реохорда; 4—магазин сопротивлений; 5—телефонные наушники; 6—сосуд для измерения электрической проводимости

Аппаратура для кондуктометрических измерений

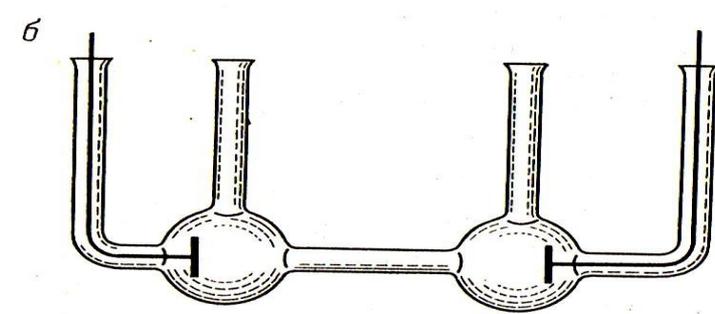
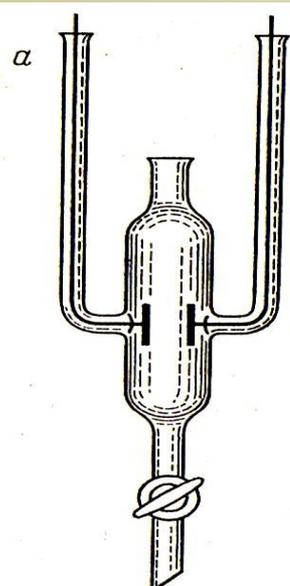
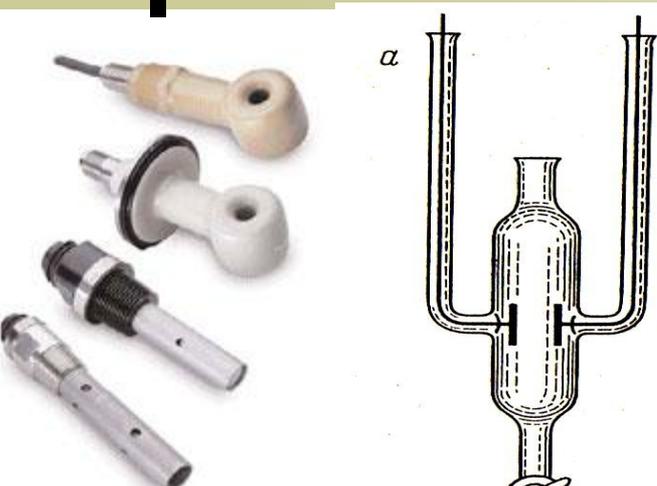


Рис. П.1.13. Электролитические ячейки для измерения электропроводности растворов:
а – плохо проводящих растворов; *б* – хорошо проводящих растворов

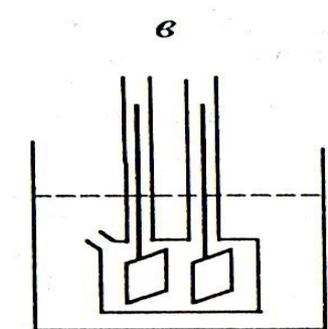
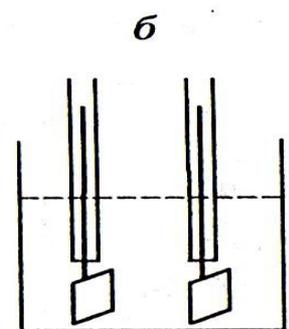
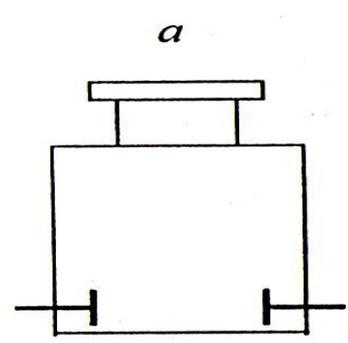


Рис. 5.3. Ячейки для измерения электропроводности растворов
а – с жестко закрепленными электродами; *б* – для кондуктометрического титрования; *в* – погружного типа



Аналитическая кондуктометрия



Кондуктометрически можно определять:

физико-химические свойства и характеристики веществ, например:

- степень диссоциации,
- константу диссоциации,
- растворимость малорастворимых соединений и др.

Для их расчета можно использовать формулы:

• **степень диссоциации:** $\alpha = \lambda / \lambda_{\infty}$;

• **константа диссоциации:**

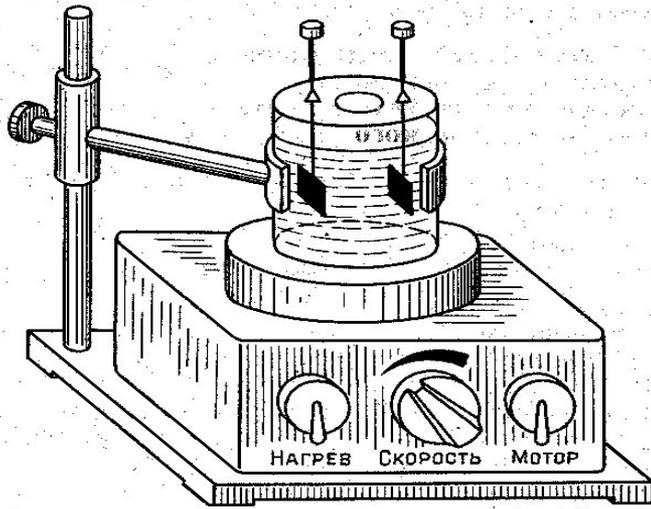
$$K_d = \left\{ \lambda_2 / [\lambda_{\infty} \cdot (\lambda_{\infty} - \lambda)] \right\} \cdot C_N;$$

• **растворимость малорастворимого соединения:**

$$S = (1000 \cdot \alpha_{\text{нас}}) / \lambda_{\infty}.$$

Кондуктометрическое титрование

1



Магнитная мешалка с электролитической ячейкой

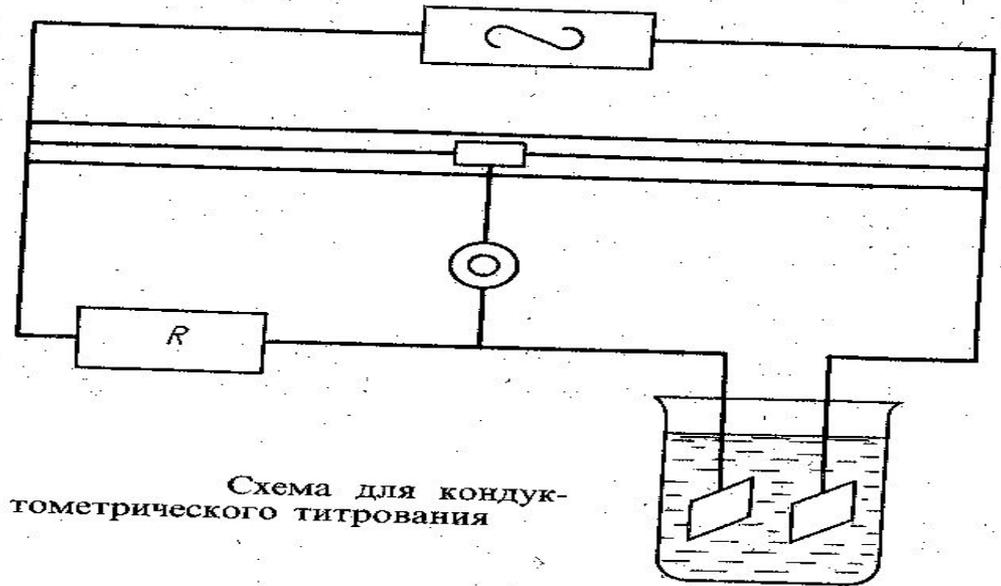
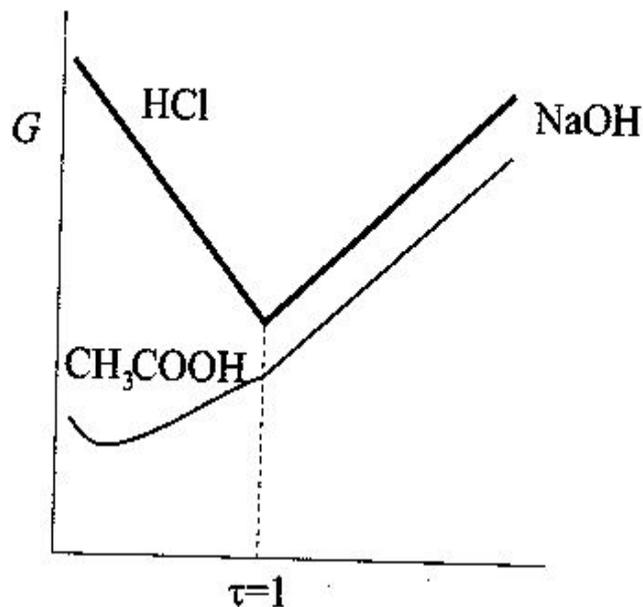


Схема для кондуктометрического титрования

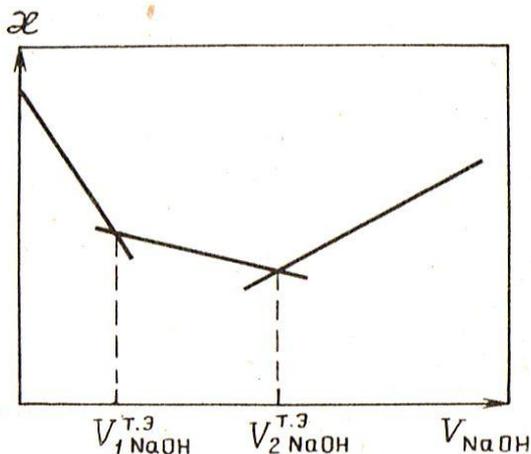


Виды кондуктометрического титрования

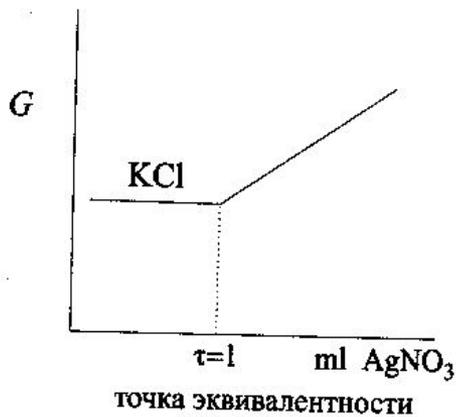


точка эквивалентности

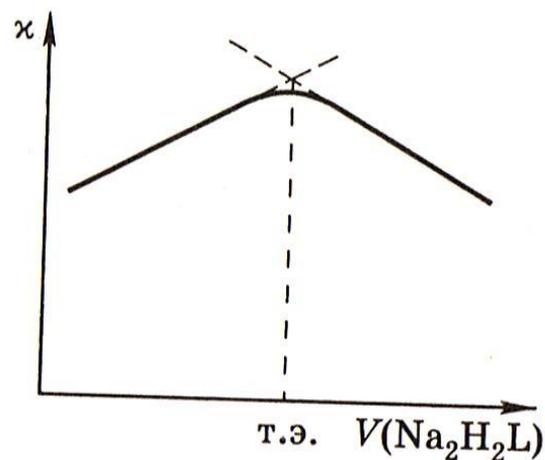
Кривые кислотно-основного титрования сильной (HCl) и слабой (CH_3COOH) кислоты сильным основанием (NaOH) с кондуктометрической индикацией.



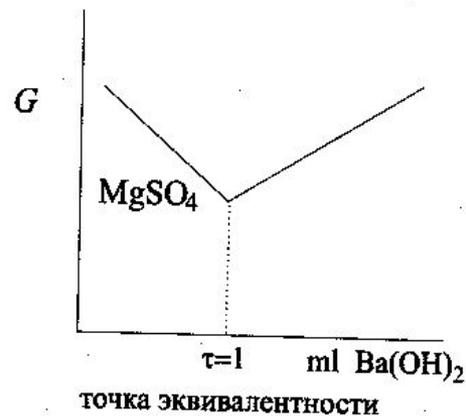
(a)



точка эквивалентности



(б)



точка эквивалентности

Кривые осадительного титрования хлорид-ионов раствором нитрата серебра (а) и сульфат-ионов раствором гидроксида бария (б) с кондуктометрической индикацией.