

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕ-
ЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ДОНСКОЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(ДГТУ)**

Кафедра «Химические технологии нефтегазового комплекса»

**КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ
(краткий)
по дисциплине
«Методы электрохимических измерений»**

**для студентов магистратуры заочной формы обучения
по направлению 18.04.01**

**Ростов-на-Дону
2018**

1. Кондуктометрия

(от англ. conductivity – электропроводность и греч. metreo - измеряю) - совокупность электрохимических методов анализа, основанных на измерении электропроводности (κ) в жидких электролитах, которая пропорциональна их концентрации.

Кондуктометрия нашла широкое применение для исследования растворов, расплавов, твердых и жидких чистых веществ, для количественного анализа - в аналитической химии, а также для автоматизации технологических процессов с использованием разнообразных вариантов кондуктометрии.

Методы кондуктометрии бывают постоянно-токовые и переменнотоквые. Последние могут быть низкочастотными (частота тока $<10^5$ Гц) или высокочастотными ($>10^5$ Гц). Различают контактную и бесконтактную кондуктометрию в зависимости от наличия или отсутствия контакта между электролитом и выходными цепями измерительного прибора. Наиболее распространены контактный низкочастотный и бесконтактный высокочастотные методы.

Достоинствами кондуктометрии являются: высокая чувствительность (нижняя граница определяемых концентраций $\sim 10^{-4} \div 10^{-5}$ М), достаточно высокая точность (относительная погрешность определения 0,1-2 %), простота методик, доступность аппаратуры, возможность исследования окрашенных и мутных растворов, а также возможность автоматизации анализа.

Измеряемым аналитическим сигналом в кондуктометрии является электрическая проводимость (электропроводность) растворов электролитов.

Различают:

удельную электропроводность (κ) - электропроводность 1 м³ раствора, заключенного между плоскими электродами площадью 1 м² на расстоянии 1 м друг от друга. Единицей измерения является См/м, хотя чаще используются и другие единицы измерения. Например, приборы, измеряющие удельную электропроводность, проградуированы в мкСм/см;

эквивалентную электропроводность (λ) - удельную электропроводность раствора, содержащего 1 моль-экв. вещества, которую рассчитывают по формуле:

$$\lambda = \kappa / C_N,$$

где C_N – концентрация раствора, моль-экв.

В кондуктометрии необходимо выделить ряд существенных закономерностей.

1. Эквивалентная электропроводность при бесконечно большом разбавлении, т.е. когда концентрация становится бесконечно малой, стремится к некоторому постоянному значению, не зависящему от изменения концентрации электролита, но зависящему только от температуры и природы электролита. Она называется *предельной электропроводностью* и обозначается λ_0 или λ_∞ . Это означает, что в разбавленных растворах электропроводность прямо пропорциональна количеству заряженных частиц (ионов).

Для растворов сильных электролитов область предельного разбавления простирается до концентрации 0,0001 н, а с меньшей погрешностью границей предельного разбавления можно считать концентрацию 0,001 н.

При малых концентрациях зависимость эквивалентной электропроводности сильного электролита от концентрации выражается формулой Кольрауша, но ее нельзя использовать для прогноза, поскольку она носит эмпирический характер:

$$\lambda = \lambda_0 - \alpha \sqrt{C_N},$$

где α – коэффициент, зависящий от природы растворов.

2. Предельная эквивалентная электропроводность λ_0 может быть экспериментально определена интерполяцией зависимости $\lambda - f(C_N)$. При бесконечном разбавлении λ_0 раствора электролита равна сумме эквивалентных электропроводностей (подвижностей) катиона λ_0^+ и аниона λ_0^- , входящих в состав электролита:

$$\lambda_0 = \lambda_0^+ + \lambda_0^-$$

Однако, приведенные выше расчеты верны только для разбавленных растворов сильных электролитов/

3. Природа электролита и растворителя оказывают большое влияние на подвижность ионов. Эквивалентные электропроводности подавляющего числа ионов близки друг к другу по величине. Анализ экспериментальных данных показывает, что при 18 °С для катионов $\lambda_0 = 5,3 \pm 1,9$ См·м²·моль⁻¹, для анионов $\lambda_0 = 5,5 \pm 2,7$ См·м²·моль⁻¹. Исключение составляют ионы Н⁺ и ОН⁻, электропроводности которых аномально высоки.

Аномально высокая подвижность ионов Н⁺ и ОН⁻ обуславливается эстафетным механизмом передачи заряда с участием молекул воды, когда положительно заряженный ион гидроксония Н₃О⁺ отдает протон Н⁺ соседним молекулам воды и т.д.

4. Температура анализируемого раствора оказывает существенное влияние на величину удельной электропроводности. В настоящее время не существует способа удовлетворительного описания влияния температуры на электропроводность, что связано с большим влиянием индивидуальной природы растворенных веществ на температурный коэффициент: при повышении температуры на один градус удельная электропроводность раствора в среднем увеличивается на 1 – 2,5%.

Различают прямую кондуктометрию и кондуктометрическое титрование.

Прямой кондуктометрический метод основан на зависимости электропроводности от концентрации ионов. Используя стандартные растворы, строят графики зависимости $\lambda = f(CN)$, по которым затем находят искомую концентрацию по величине измеренной электропроводности. Однако, электропроводность – величина аддитивная, т.е. равна сумме вкладов всех электропроводящих компонентов системы. Метод используют в аналитических лабораториях лишь для определения некоторых компонентов, например, SO₄²⁻. Чаще измерение электропроводности проводят для характеристики общего содержания растворов, а также для контроля качества дистиллированной

воды, для которой нормой, установленной ГОСТом, является электропроводность не выше 0,005 мСм/см.

Кондуктометрическое титрование – метод анализа, в котором точку эквивалентности устанавливают по резкому изменению электропроводности при титровании. Кондуктометрическое титрование обладает большими аналитическими возможностями. Применение титранта - реагента, способного взаимодействовать только с определенным ионом, повышает селективность метода. В титровании используются реакции нейтрализации, осаждения, реже окисления – восстановления, комплексообразования.

Изменение электропроводности при титровании изображают графически в виде кондуктометрических кривых (рис.1). Вид кривой титрования зависит от природы взаимодействующих электролитов и подвижности ионов в растворе.

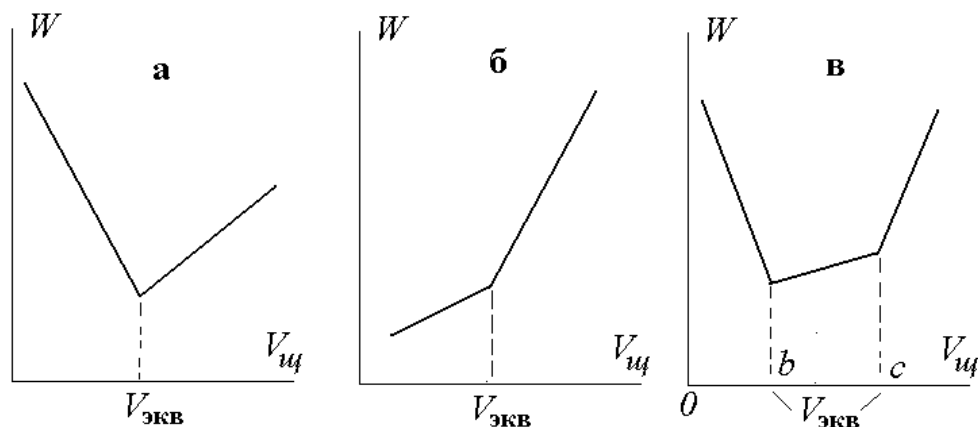


Рисунок 1 - Кондуктометрическое титрование щелочью сильной кислоты (а), слабой кислоты (б) и смеси сильной и слабой кислот (с).

При нейтрализации сильной кислоты сильным основанием электропроводность раствора кислоты будет уменьшаться, так как подвижные ионы H^+ будут заменяться на менее подвижные катионы основания. Уменьшение электропроводности продолжается до тех пор, пока не будет достигнута полная нейтрализация. В точке эквивалентности электропроводность раствора

наименьшая, так как в растворе присутствуют только катионы щелочи и анионы кислоты. При добавлении избыточного количества щелочи электропроводность возрастает. По излому кривой титрования (см. рис.1а) определяют точку эквивалентности – эквивалентный объем $V_{щ}$, и рассчитывают концентрацию кислоты, зная концентрацию (нормальность) щелочи $N_{щ}$ и объем кислоты V_K , взятый для титрования:

$$N_K \cdot V_K = N_{щ} \cdot V_{щ}$$

При анализе смеси сильной и слабой кислот кривая титрования имеет два излома (рис.1в). По значению b (*отрезок Ob*) определяют количество щелочи, израсходованное на нейтрализацию сильной кислоты, а по отрезку bc – концентрацию слабой кислоты. Отметим, что в кондуктометрических измерениях используют переменный ток, что предотвращает процессы электролиза, которые могут привести к изменению концентрации электролита в процессе измерений электропроводности.

Преимуществом кондуктометрического титрования является то, что этот метод можно применять для анализа неводных растворов, окрашенных и мутных жидкостей (суспензий и эмульсий), когда невозможно применять цветные индикаторы.

Метод успешно используют при исследовании лекарственных препаратов, представляющих собой многокомпонентные системы, например, веществ кислотного характера (фенобарбитала, сульфадимезина), основного характера (кофеина, амидопирина) и солей слабых оснований (дибазола, папаверин гидрохлорида). На основании измерения электропроводности определяют изменение концентрации электролитов в сыворотке крови при патологических состояниях (удельная электропроводность сыворотки крови в норме при 37 °C равна $6 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$).

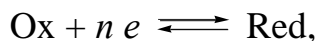
2. Потенциометрия

В основе *потенциометрических* измерений лежит зависимость равновесного потенциала электрода от активности (концентрации) определяемого иона *практически в отсутствие тока* между индикаторным электродом и электродом сравнения (гальванический элемент), погруженными в анализируемый раствор, при замыкании гальванической цепи.

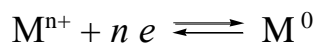
Измеряемое напряжение, таким образом, равно:

$$E = E_{\text{инд}} - E_{\text{ср}}$$

Возникновение электродного потенциала связано с электродным процессом на границе индикаторный электрод - раствор, содержащий окислительно-восстановительную пару:



либо восстановленную форму обратимой окислительно-восстановительной системы



При установлении динамического равновесия электрод приобретает равновесный потенциал. Реакции, протекающие на границе раздела электрод-раствор, называются потенциалопределяющими, а ионы Ox, Red - потенциалопределяющими ионами. Потенциал индикаторного электрода зависит от активности потенциалопределяющих ионов по уравнению Нернста:

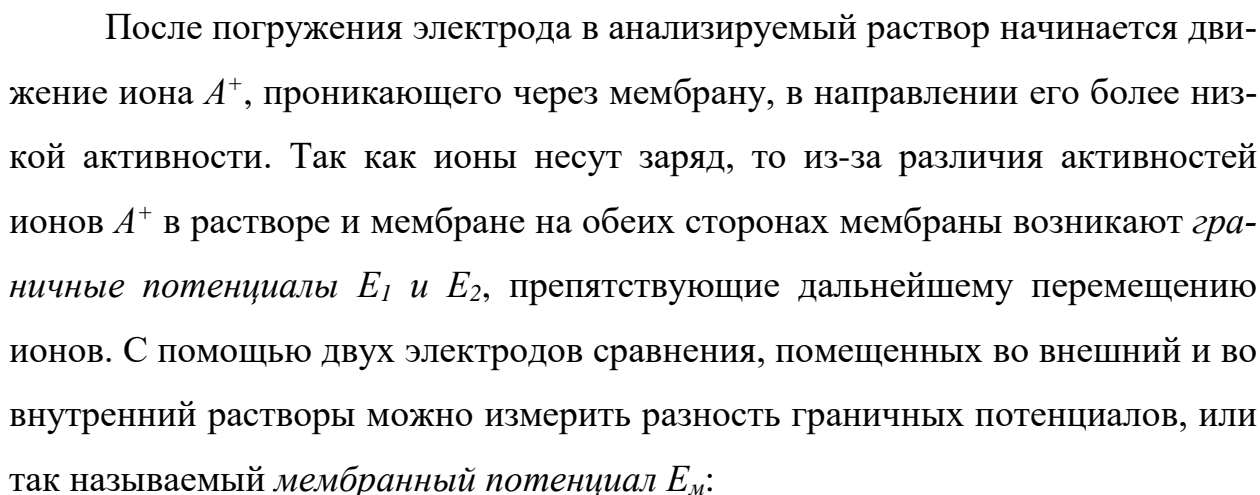
$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}}$$

E^0 - стандартный электродный потенциал, В.

Потенциометрию применяют как для непосредственного определения концентрации (активности) вещества, находящегося в растворе (*прямую потенциометрию*), так и для определения точки эквивалентности при титровании (*потенциометрическое титрование*), измеряя потенциал индикаторного электрода в зависимости от добавленного титранта.

Ионоселективные электроды (ИСЭ) – это сенсоры (чувствительные элементы, датчики), потенциал которых линейно зависит от логарифма активности определяемого иона в растворе, они позволяют избирательно определять активность одних ионов в присутствии других.

При потенциометрических измерениях с использованием ИСЭ измеряют ЭДС следующей ячейки:



$$E_m = E_1 - E_2 = 0,059 \lg a_1 / a_2$$

Так как активность ионов A^+ во внутреннем растворе постоянна, потенциал мембранного электрода E_m линейно зависит от логарифма активности иона A^+ в анализируемом растворе:

$$E_m = const + 0,059 \lg a_1$$

Если раствор кроме определяемого иона A содержит посторонние ионы K , потенциал ионоселективного электрода описывается *уравнением Никольского* (модифицированным уравнением Нернста):

$$E = const + \frac{0,059}{n_A} \lg (a_A + k_{A/K}^{\text{пот}} a_K^{n_A/n_K} + \dots),$$

где $const$ – константа, зависящая от значений стандартных потенциалов E^0 внутреннего и внешнего электродов сравнения и от природы мембраны электрода; a_A и n_A , a_K и n_K – активности и заряды основного (потенциалоопределяющего) и постороннего ионов соответственно; $k_{A/K}^{\text{пот}}$ – потенциометрический коэффициент селективности электрода по отношению к потенциалоопределяющему иону A в присутствии постороннего иона K . Коэффициент селективности можно определить экспериментально, чем меньше его величина, тем более селективен электрод по отношению к определяемому иону.

В соответствии с природой активного материала мембраны различают: *первичные ИСЭ* - а) электроды с жесткой матрицей – стеклянные; б) электроды с твердой мембраной; *ИСЭ с подвижными носителями* - электроды с жидкими мембранами на основе ионообменников и нейтральных переносчиков; *сенсбилизированные* (активированные) – газочувствительные, ферментные электроды. При этом классические электроды с внутренним раствором и электродом сравнения являются электродами первого поколения, а электроды с твердым токоотводом (твердотельные) – электродами второго поколения

Электроды с жесткой матрицей. Стеклянный электрод. Самым известным примером стеклянного электрода является электрод для измерения рН растворов. Он состоит из стеклянного шарика, который является тонкой

pH-чувствительной мембраной, изготовленной из стекла особого состава. Например, стекло марки «корнинг» имеет следующий состав: 22% Na₂O, 6% CaO, 72% SiO₂.

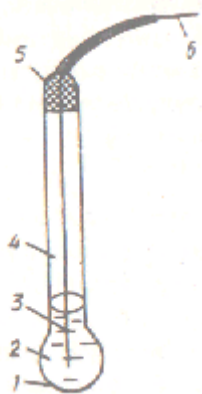
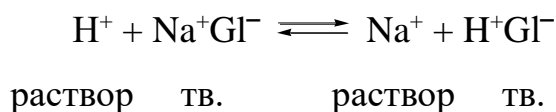


Рисунок 2 - Стеклянный электрод для измерения pH:
1 – стеклянная pH-чувствительная мембрана; 2 – 0,1 М раствор HCl, насыщенный AgCl; 3 – серебряная проволока; 4 – стеклянная трубка; 5 – изоляция; 6 – токоотвод

Внутренним раствором служит раствор соляной кислоты с определенным значением pH (обычно 0,1 М HCl), насыщенный хлоридом серебра. Внутрь помещается серебряная проволока, образуя хлоридсеребряный электрод сравнения (рис. 2). Чувствительностью к ионам водорода обладает только хорошо вымоченная мембрана.

Ионообменная реакция сводится к обмену ионами водорода между внешним раствором и стеклом (NaGl):



Поскольку активность ионов водорода во внутреннем растворе постоянна, потенциал стеклянного электрода становится мерой активности ионов водорода во внешнем растворе, т.е. *электрод обладает водородной функцией*:

$$E = \text{const} + 0,059 \lg a_{\text{H}^+} = \text{const} + 0,059 \lg [\text{H}^+] = \text{const} - 0,059 \text{pH}$$

В величину *const* входят потенциалы внешнего и внутреннего электродов сравнения и так называемый потенциал асимметрии, возникающий в результате различных механических и химических воздействий на внешнюю и

внутреннюю поверхность мембраны, величина его меняется в процессе эксплуатации электрода. Правильные результаты можно получить при регулярной градуировке стеклянного электрода по стандартным буферным растворам. Для точных измерений необходимо градуировать электрод по двум растворам.

Изменяя состав стекла, можно получить мембраны, обладающие пониженной селективностью к ионам H^+ и высокой селективностью к другим ионам. Созданы электроды для определения ионов натрия, калия и др.

Твердые электроды. В качестве мембран в твердых электродах используются монокристаллы (LaF_3 , Ag_2S) и мембраны, полученные прессованием или плавлением порошкообразных соединений или их смесей (Ag_2S , $Ag_2S - AgCl$, $Ag_2S - CuS$), с ионной проводимостью по катиону или аниону. Для кристаллических мембран характерна высокая специфичность, обусловленная тем, что размер, форма и распределение заряда вакансии решетки позволяет занять это место только определенному подвижному иону. Наиболее совершенным электродом с кристаллической мембраной является фторид-селективный электрод, широкое распространение получил сульфидсеребряный электрод для определения ионов серебра и сульфид-ионов. В настоящее время среди электродов с кристаллическими мембранами распространение получили *твердотельные электроды (электроды с твердым контактом)*, изготовленные без внутреннего раствора.

Жидкостные электроды имеют в качестве мембраны раствор ионообменника или «нейтрального переносчика» в органическом растворителе, не смешивающемся с водой; жидкость мембраны удерживается на пористом полимере и селективно реагирует с определяемым ионом. Электроды с жидкими мембранами позволяют проводить прямое потенциометрическое определение некоторых катионов: K^+ , Ca^{2+} , смеси Ca^{2+} и Mg^{2+} и т. д., а также ряда анионов: Cl^- , NO_3^- , ClO_4^- и т. д. Разработан ряд ИСЭ для определения ионных поверхностно-активных веществ.

Газочувствительные электроды имеют газопроницаемую мембрану из пористого гидрофобного пластика для отделения анализируемого раствора

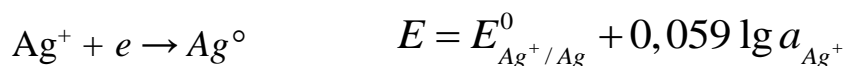
от тонкой пленки промежуточного раствора электролита. Он взаимодействует с определяемым газом, при этом изменяется какой-то параметр промежуточного раствора, например pH, что и фиксирует ионоселективный электрод. Отклик ионоселективного электрода пропорционален парциальному давлению определяемого компонента в анализируемом газе. Известны электроды для определения SO₂, H₂S, CO₂, NH₃. Газочувствительные электроды не относятся к истинно мембранным электродам, поскольку через мембрану не протекает электрический ток.

Ферментные электроды – это датчики, в которых ионоселективный электрод покрыт пленкой, содержащий фермент, способный вызвать реакцию органического или неорганического вещества (субстрата) с образованием веществ (ионов, молекул), на которые реагирует электрод. Существуют электроды для определения глюкозы, мочевины и др.

Металлические электроды. Возникновение потенциала металлического электрода обусловлено электронообменными процессами на межфазной границе. Различают активные и инертные металлические электроды.

Активные металлические электроды изготавливают из металлов, образующих восстановленную форму обратимой окислительно-восстановительной системы (Ag, Pb, Cu, Cd), это *электроды первого рода*.

Электроды первого рода представляют собой металлическую пластинку или проволоку, погруженную в раствор хорошо растворимой соли этого металла (серебро в растворе нитрата серебра, медь в растворе сульфата меди). Потенциал такого электрода зависит от активности собственных ионов в растворе, непосредственно участвующих в электродной реакции переноса электронов, например:



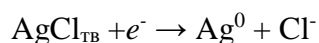
Такие электроды можно использовать лишь в тех растворах, где они не участвуют в химических реакциях с растворителем или электролитом фона,

поэтому для селективного определения ионов металлов их используют реже, чем ИСЭ.

Инертные металлические электроды изготавливают из благородных металлов (Pt, Au, Ir и др.). Они служат переносчиками электронов от восстановленной формы к окисленной, и их потенциалы являются функцией соотношения активностей окисленной и восстановленной форм полуреакции. Эти электроды применяют в потенциометрическом окислительно-восстановительном титровании.

К электронообменным электродам, кроме металлических, относят водородный и хингидронный электроды.

Электроды сравнения. Электрод сравнения должен обладать постоянным потенциалом, не зависящим от состава исследуемого раствора. В качестве электродов сравнения чаще используют хлоридсеребряный и насыщенный каломельный электроды. Хлоридсеребряный электрод состоит из серебряной проволоочки, электролитически покрытой слоем хлорида серебра и погруженной в раствор хлорида калия. Для полуреакции



зависимость потенциала электрода от активности хлорид-ионов описывается уравнением

$$E = E_{\text{AgCl} / \text{Ag}, \text{Cl}}^0 - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-}$$

Иногда электроды второго рода используют в качестве индикаторных, с их помощью измеряют концентрацию ионов, не участвующих непосредственно в процессе переноса электрона.

Прямая потенциометрия (ионометрия) основана на непосредственном измерении потенциала индикаторного электрода и вычислении активности потенциалопределяющих ионов по уравнению Нернста.

Метод широко применяется для определения концентрации водородных ионов или pH растворов. Создание надежно работающих ионоселективных

электродов значительно расширило практические возможности прямого метода. Прямой потенциометрический метод часто стали называть *ионометрическим методом* анализа или *ионометрией*.

Это удобный, простой и экспрессный современный метод: продолжительность анализа определяется временем подготовки пробы, поскольку, непосредственно на измерение тратится не более 1–2 мин.

В методе ионометрии предварительно, пользуясь растворами с известной концентрацией, градуируют электрод, т.е. опытным путем определяют зависимость его потенциала от концентрации потенциал-определяющего иона. Затем измеряют потенциал раствора с неизвестной концентрацией определяемого иона и по градуировочному графику находят его содержание.

Ионоселективные электроды позволяют измерять концентрации ионов до 10^{-6} М в растворе. При этом необходимый для определения объем раствора составляет всего 0.05–0.1 мл.

Потенциометрическое титрование основано на определении точки эквивалентности по изменению потенциала индикаторного электрода при проведении химической реакции между титрантом и определяемым веществом. Вблизи точки эквивалентности происходит резкое изменение (скачок) потенциала индикаторного электрода, если хотя бы один из участников реакции титрования является участником электродного процесса.

Виды кривых титрования приведены на рисунке 3.

Кривые титрования могут быть построены в координатах: потенциал индикаторного электрода (E) - объем титранта (V) (рис. 3а.). Это так называемая *интегральная кривая потенциометрического титрования*. Точка перегиба на кривой отвечает точке эквивалентности. Ее находят графическим путем: нахождением середины отрезка между касательными двух ветвей кривой.

Для более точного нахождения точки эквивалентности часто строят *дифференциальную кривую потенциометрического титрования* в координатах $\Delta E / \Delta V - V$ (рис. 3б). На точку эквивалентности указывает максимум полученной кривой, а отсчет по оси абсцисс, соответствующий этому максимуму,

дает объем титранта, израсходованного на титрование до точки эквивалентности.

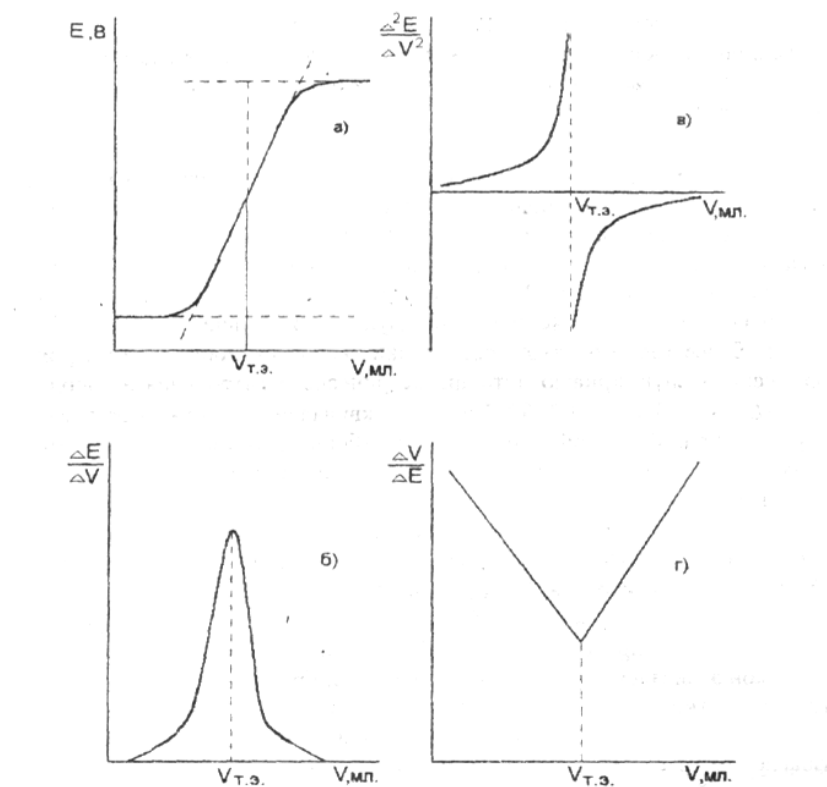


Рисунок 3 - Кривые потенциметрического титрования.

- а) интегральная кривая; б) дифференциальная кривая;
в) кривая титрования по второй производной; г) кривая Грана.

На рис. 3в представлена кривая потенциметрического титрования в координатах: вторая производная потенциала по объему титранта $\Delta^2 E / \Delta^2 V$ - объем титранта, V . Для нахождения точки эквивалентности соединяют концы обеих ветвей кривой.

В методе Грана (рис. 3г) точка эквивалентности определяется по графику в координатах: $\Delta V / \Delta E$ - V . Перед точкой эквивалентности и после нее кривая Грана линейна. Точка эквивалентности находится как точка пересечения этих прямых. Достоинства и удобства метода Грана особенно заметны при анализе разбавленных растворов, позволяющих определить точку эквивалентности с достаточной точностью вследствие линейности графика, а также в тех случаях, когда кривая титрования выражена плохо.

В потенциометрическом титровании могут быть использованы любые известные типы химических реакций, протекающие быстро и количественно.

Кисотно-основное потенциометрическое титрование основано на протекании химической реакции нейтрализации. В качестве индикаторного применим любой электрод с водородной функцией: водородный, хингидронный, стеклянный. Чаще всего используется *стеклянный электрод*. Метод позволяет провести количественное определение компонентов в смеси кислот, если константы их диссоциации различаются не менее чем на три порядка (например, в смеси соляной и уксусной кислот); многоосновных кислот (оснований), так как удастся достичь разделения конечных точек многоступенчатого титрования (на кривой титрования при этом наблюдается несколько скачков).

Широкие возможности анализа многокомпонентных смесей без разделения открывает применение неводных растворителей. Например, отдельное определение соляной и монохлоруксусной кислот невозможно в водном растворе из-за отсутствия двух скачков титрования, но его удастся провести в ацетоне.

В **окислительно-восстановительном потенциометрическом титровании** наибольшее распространение нашел платиновый индикаторный электрод. Величина скачка определяется разностью формальных потенциалов полуреакций. Желательно, чтобы одна из полуреакций была обратимой. При титровании не рекомендуется измерять потенциал до добавления титранта и вблизи точки эквивалентности, т.к. приобретаемый электродом смешанный потенциал неустойчив, поэтому его трудно измерить.

Все большее значение приобретает проведение *редокс-титрования* в органических растворителях. Одним из таких методов является определение воды по *методу Фишера*.

Комплексонометрическое потенциометрическое титрование используется для определения катионов металлов при титровании их комплек-

соном (III) (ЭДТА) с применением в качестве индикаторного соответствующего металлического электрода: титрование солей меди с медным электродом, солей цинка - с цинковым электродом и т.д., а также ртутного электрода. Также используют ионоселективные электроды, обратимые относительно определяемого компонента. В ряде случаев необходимо добавление в анализируемый раствор *потенциометрических индикаторов* – потенциалоопределяющих ионов, вводимых в небольшом количестве и обеспечивающих отклик индикаторного электрода либо до, либо после достижения конечной точки титрования (так, при титровании железа (III) вводят железа(II) в небольшом количестве).

В *осадительном потенциометрическом титровании* индикаторными электродами служат металлические или мембранные электроды, чувствительные к определяемому иону или иону - осадителю.

Например, можно определять галогенид-ионы (Cl^- , Br^- , I^-) на *серебряном электроде* титрованием нитратом серебра. До точки эквивалентности потенциал электрода зависит от активности галогенид-ионов и серебряный электрод является электродом II рода. За точкой эквивалентности при избытке ионов серебра потенциал электрода зависит от активности собственных ионов (электрод I рода). Величина скачка зависит от растворимости осадка. Можно провести дифференцированное титрование смеси хлорид-, бромид- и иодид-ионов.

По методу осаждения могут быть также определены катионы серебра, ртути, цинка, свинца и т. д.

Существует несколько вариантов потенциометрического титрования в зависимости от инструментальных особенностей. С применением неполяризованных электродов можно провести титрование:

- а) с одним индикаторным электродом и одним электродом сравнения;
- б) с двумя различными индикаторными электродами.

Варианты титрования с применением поляризованных электродов (титрование под током):

- а) с одним индикаторным электродом и одним электродом сравнения;
- б) с двумя одинаковыми электродами сравнения.

Метод потенциометрического титрования имеет ряд преимуществ перед прямой потенциометрией и титрованием с визуальными индикаторами: отсутствие искажения результатов за счет диффузионного потенциала; нет необходимости знать коэффициент активности определяемого иона; исключение субъективных ошибок за счет инструментального фиксирования конечной точки; возможность анализа мутных и окрашенных растворов; сравнительно легкая автоматизация; возможность дифференцированного титрования компонентов смеси, в том числе с использованием неводных растворителей. Результаты определений методом потенциометрического титрования более точны, чем при использовании прямой потенциометрии, так как вблизи точки эквивалентности небольшому изменению концентрации соответствует большое изменение потенциала индикаторного электрода.

К недостаткам потенциометрического титрования можно отнести не всегда быстрое установление потенциала после добавления титранта.

3. Кулонометрия

Кулонометрические методы основаны на измерении количества электричества, затраченного на электропревращение определяемого вещества (*прямая кулонометрия*) или на получение промежуточного реагента, который количественно реагирует с определяемым веществом (*косвенная кулонометрия*).

В основе кулонометрических методов анализа лежат законы электролиза Фарадея:

1. *Количество (масса) вещества, выделившегося при электролизе, пропорционально количеству электричества, прошедшего через раствор.*

2. При прохождении через раствор одного и того же количества электричества, на электродах выделяется одно и то же количество эквивалента вещества.

$$m = \frac{Q \cdot M_{\text{э}}}{F} = \frac{I \cdot t \cdot M_{\text{э}}}{F}$$

где m – масса вещества, выделившегося при электролизе, г; Q – количество электричества, Кл; $M_{\text{э}}$ – молярная масса эквивалента, г/моль-экв; F – число Фарадея: $F = 96500$ Кл/моль-экв; I – сила тока, А; t – время электролиза, с.

Обязательным является условие, что электропревращение вещества на электроде происходит со 100%-ной эффективностью, т.е. со 100%-ным выходом по току, что возможно только в отсутствие побочных процессов (разложение воды, окисление или восстановление примесей, участие материала электрода в электрохимической реакции и др.)

Электролиз в кулонометрической ячейке можно проводить либо при постоянной силе тока (*гальваностатическая кулонометрия*), либо при постоянном потенциале (*потенциостатическая кулонометрия*).

Прямая кулонометрия. Метод *прямой кулонометрии* пригоден для определения только электроактивных веществ, поскольку, в его основе лежит непосредственное электропревращение вещества на электроде. Прямые кулонометрические измерения можно проводить, поддерживая постоянной либо силу тока (необходимо иметь гальваностат), либо потенциал рабочего электрода (необходимо иметь потенциостат).

Если электролиз проводят при *постоянной силе тока* (гальваностатическая кулонометрия), то количество электричества (Q) за время электролиза $t_{\text{э}}$, при постоянном токе I равно:

$$Q = I \cdot t_{\text{э}}$$

Погрешность измерения Q зависит от точности измерения времени, поскольку современные приборы позволяют очень точно измерять даже небольшие токи. Прямая кулонометрия при постоянной силе тока является более простым, но

менее селективным способом, поскольку в определенный момент времени может пойти реакция с участием мешающих веществ, фонового электролита или растворителя, и выход по току начинает уменьшаться по экспоненциальному закону.

Чаще применяют прямую кулонометрию *при постоянном потенциале рабочего электрода*. Потенциал электрода выбирают в области предельного тока; в этом случае ток, протекающий через ячейку, будет уменьшаться по экспоненциальному закону в соответствии с уменьшением концентрации электроактивного вещества (рис. 4).

Можно самописцем записать изменение силы тока как функцию времени и найти количество электричества, измерив площадь под кривой планиметром (графическое интегрирование), однако, этот простой способ не очень точен и не годится для количественного анализа.

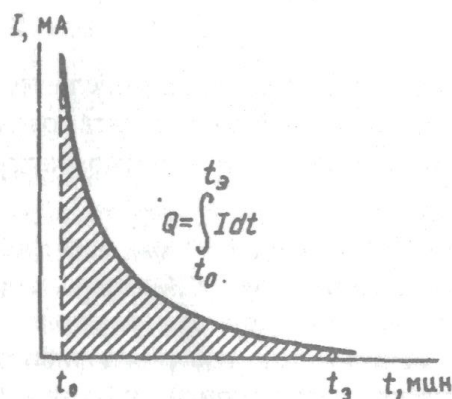


Рисунок 4 - Определение количества электричества в методе прямой кулонометрии

Можно использовать химические интеграторы (*кулонометры*). *Кулонометр* — это электролитическая ячейка, в которой при замыкании цепи со 100%-ным выходом по току протекает электрохимическая реакция известной стехиометрии. Кулонометр включают последовательно с кулонометрической ячейкой, поэтому за время электролиза через обе ячейки протекает одинаковое количество электричества. По окончании электролиза по массе выделенного в кулонометре вещества рассчитывают эквивалентное ему количество электричества:

$$Q = \frac{m \cdot F}{M_э}$$

Однако в аналитической практике этот способ измерения Q применяют редко. Чаще измеряют ток, а не количество электричества. Величина тока в любой момент времени определяется формулой:

$$I_t = I_0 e^{-kt}$$

где I_t и I_0 – сила тока в момент времени t и в начальный момент электролиза соответственно; $k=0.43SD/V\delta$ – коэффициент, зависящий от природы электроактивного вещества и от условий электролиза (S – площадь поверхности электрода, D – коэффициент диффузии вещества, V – объем раствора, δ – толщина диффузионного слоя).

Электролиз ведут до достижения остаточного тока I_t , величина которого определяется требуемой точностью. Так, если допустима погрешность порядка 0.1%, то электролиз можно считать завершенным при $I_t \sim 0.001 \cdot I_0$.

Прямая кулонометрия – высокочувствительный и точный метод анализа, легко поддающийся автоматизации. Общая погрешность метода может составлять 0.5%. При проведении электролиза в течение 10^3 с при силе тока 1 мкА принципиально возможно определить до 10^{-9} г вещества.

Кулонометрическое титрование обычно проводят, поддерживая постоянной силу тока. Этот метод применяется для определения и электроактивных и электронеактивных веществ (см. табл. 2). В процессе титрования определяемое вещество реагирует с титрантом, образующимся в результате электрохимической реакции на электроде. Такой титрант называют *электрогенерированным кулонометрическим титрантом*, а электрод, на котором его получают – *генераторным*. Вторым электродом схемы генерации является так называемый вспомогательный электрод. Его обычно изолируют от анализируемого раствора, помещая в трубку с дном из пористого стекла, так как продукт реакции на вспомогательном электроде нередко мешает кулонометрическому определению. Индикаторными электродами могут быть два платиновых или

золотых электрода, если для индикации применяется амперометрический метод, или платиновый и каломельный или хлоридсеребряный, если используется потенциометрическая индикация.

Электрогенерированный титрант можно получать из воды (OH^- при восстановлении ее на катоде или H^+ при окислении на аноде), растворов солей, кислот, вспомогательных реагентов (например, при окислении KI можно получить I_2), твердых электроактивных рабочих электродов.

Электрогенерированный титрант можно получать непосредственно в ячейке для кулонометрического титрования (*внутренняя генерация*) или в отдельном устройстве (*внешняя генерация*), а затем вводить его в кулонометрическую ячейку. Для обеспечения 100%-ной эффективности тока необходимо ввести избыток вспомогательного реагента (это реализуется при генерации титранта из воды или материала электрода). В этом случае протекание конкурирующих реакций на электроде исключается, и по количеству электричества, затраченного на генерацию титранта, можно будет правильно рассчитать содержание определяемого вещества.

В качестве химической реакции между кулонометрическим титрантом и определяемым веществом может быть использована любая химическая реакция, применяемая в титриметрии – реакции кислотно-основного взаимодействия, окисления-восстановления, осаждения, комплексообразования.

Для определения конца кулонометрического титрования пригодны практически все способы установления конечной точки в титриметрии: использование визуальных индикаторов (крахмала, фенолфталеина) и инструментальных методов. Наибольшее распространение получили потенциометрический и амперометрический методы с двумя индикаторными электродами.

К числу достоинств кулонометрического титрования следует отнести то, что нет необходимости в приготовлении, стандартизации и хранении титранта, т.к. он образуется в процессе титрования и сразу же расходуется. При электро-

генерации можно получать титранты, крайне неустойчивые в обычных условиях хранения, например, стандартные растворы Cu(I), Cr(II), Ag(III), или легколетучие вещества - Cl₂, Br₂. Регулируя силу тока, можно прибавлять титрант сколь угодно малыми порциями, что более удобно, чем при использовании обычной бюретки. Метод кулонометрического титрования характеризуется высокой чувствительностью и точностью (0,05-0,1%), позволяя прямым титрованием определять вещества в растворе при концентрации до 10⁻⁶ моль/л, что намного превышает возможности других титриметрических методов. Метод легко автоматизируется.

4. Вольтамперометрия

группа электрохимических методов анализа, в которых контролируемый параметр — потенциал индикаторного электрода, меняется во времени, а измеряемой величиной является ток, протекающий через индикаторный электрод.

Электролиз раствора анализируемого вещества в вольтамперометрии проводят, постепенно повышая напряжение и, фиксируя при этом силу тока. В электролитической ячейке используется легко поляризующийся индикаторный электрод (ИЭ) и неполяризующийся электрод сравнения (ЭС). Потенциал электрода сравнения не меняется во времени, следовательно, все значимые электрохимические процессы, связанные с изменением потенциала и силы тока, будут происходить на индикаторном электроде. В качестве индикаторных электродов используют электроды из ртути (стационарные ртутные электроды – висящая ртутная капля или плёночные ртутные электроды), платины, графита, стеклоуглерода. Метод анализа с использованием ртутного капающего электрода называют полярографией. Каломельный электрод или хлоридсеребряный электрод используются как электроды сравнения. Результаты электролиза раствора в вольтамперометрии представляют в виде поляризационных кривых $I = f(E)$.

Вольтамперометрия с линейной разверткой потенциала для твёрдых вращающихся электродов. Вольтамперограммы, полученные с помощью вращающегося или капающего электрода при монотонном изменении (линейной развертке) напряжения, имеют вид, схематически представленный на рисунке 5. Участок увеличения тока называют волной. Волны могут быть анодными, если электроактивное вещество окисляется, или катодными, если оно восстанавливается.

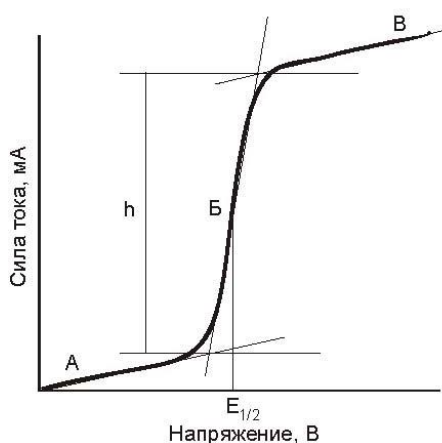


Рисунок 5 - Типичная вольтамперная кривая при линейной развертке потенциала для вращающегося электрода с постоянной площадью или ртутного капающего электрода.

h – высота волны (предельный диффузионный ток I_d , мкА);

$E_{1/2}$ – потенциал полуволны, В

На вольтамперограмме можно выделить три участка.

А – пологий участок, ток с изменением потенциала изменяется слабо. Небольшой ток, протекающий на начальном участке вольтамперограммы, называется **остаточным**, значительную часть которого составляет ток заряжения двойного электрического слоя. Величина остаточного тока имеет порядок $\sim 10^{-7}$ А (~ 0.1 мкА).

Б – резкий подъём тока за счет электрохимической реакции (диффузионный ток). При увеличении потенциала достигается потенциал, при котором начинается электрохимическая реакция, то есть электроактивное вещество (деполяризатор) начинает разряжаться на поверхности электрода

Сила тока возрастает, на поляризационной кривой наблюдается резкий подъём, электрод деполяризуется. Концентрация ионов-деполяризаторов (восстанавливающихся или окисляющихся ионов) вокруг электрода резко падает, создается обедненный слой, который пополняется ионами за счет процессов механической конвекции и диффузии. Создаются условия, характерные для стационарной диффузии, поэтому ток называется **диффузионным** I_d .

B – пологий участок, после завершения электрохимической реакции, ток практически не меняется, **предельный диффузионный ток** контролируется условиями конвективной (стационарной) диффузии.

Характеристики вольтамперограммы:

Предельный диффузионный ток I , мкА. Для вращающихся электродов с постоянной площадью величина предельного диффузионного тока I_d , мкА, и пропорциональная ему высота волны h , мм, линейно зависят от концентрации деполяризатора в растворе:

$$I_d = 0.62FnCD^{2/3}S\omega^{1/2}\nu^{-1/6}$$

где n – число электронов, участвующих в электрохимической реакции; D – коэффициент диффузии, $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$; c – концентрация моль/л; S – площадь поверхности электрода (см^2); ω – круговая частота вращения электрода (рад/с); ν – кинематическая вязкость раствора ($\text{см}^2/\text{с}$); F – число Фарадея (Кл/моль)

Для ртутного капяющего электрода аналогичная зависимость описывается уравнением Ильковича:

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

где n – число электронов; D – коэффициент диффузии, $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$; m – скорость вытекания ртути, мг/с; c – концентрация ммоль/л; t – время жизни капли ртути, с (2 – 3 с).

Потенциал полуволны ($E_{1/2}$, В) не зависит от силы тока, а, значит, и концентрации окисляющегося или восстанавливающегося вещества; характеризует природу деполяризатора и непосредственно связан с величиной E^0 данной окислительно-восстановительной системы:

$$E_{1/2} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{D_R \delta_O}{D_O \delta_R}$$

где $E_{1/2}$ - потенциал полуволны, В; δ_O, δ_R - толщина диффузного слоя; E^0 - стандартный окислительно-восстановительный потенциал системы (В); n - число электронов; F - число Фарадея, Кл/моль; D_R, D_O - коэффициенты диффузии, $\frac{\text{см}^2}{\text{с}}$; T - температура, К; R - универсальная газовая постоянная.

Форма волны для обратимой электрохимической реакции описывается уравнением:

$$E = E_{1/2} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{I}{I_d - I}$$

где I - ток (мкА) или высота волны (мм) в любой точке восходящего участка вольтамперограммы; I_d - предельный диффузионный ток (мкА) или высота волны (мм) при 25°C на участке потенциалов предельного диффузионного тока; $E_{1/2}$ - потенциал полуволны (В); T - температура, К; R - универсальная газовая постоянная; n - число электронов; F - число Фарадея, Кл/моль.

Потенциал полуволны является качественной характеристикой иона в растворе, и определение потенциала полуволны составляет основу качественного вольтамперометрического анализа.

Вольтамперометрия с линейной развёрткой потенциала на стационарных электродах. На индикаторный электрод с постоянной площадью поверхности подают линейную развёртку потенциала:

$$E_t = E_i \pm vt$$

где E_i - начальный потенциал; v - скорость развёртки потенциала (0.001 – 0.1 В/с); \pm - направление изменения потенциала; t - время электролиза.

Раствор не перемешивают, т.е. созданы условия для линейной диффузии.

Типичная вольтамперограмма с использованием стационарных (невозвращающихся) электродов приводится на рисунке 6.

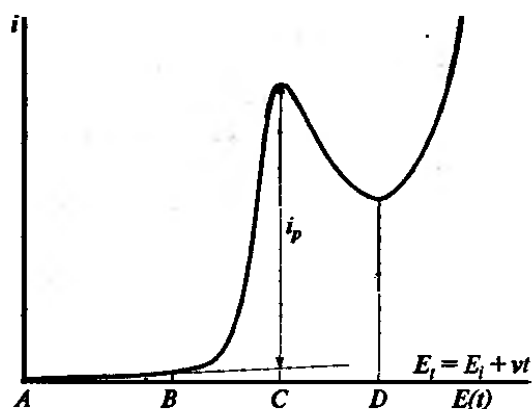


Рисунок 6 - Типичная вольтамперограмма при линейной развёртке потенциала на электроде с постоянной площадью поверхности;
 E_i - начальный потенциал, v - скорость развёртки.

На вольтамперограмме можно выделить три участка.

Участок A-B. Остаточный ток

Участок B-C. Диффузионный ток. При достижении потенциала восстановления (или окисления) электроактивного вещества начинается электрохимическая реакция, ток резко возрастает и достигает максимума (точка C). Практически всё электроактивное вещество в приэлектродном слое подвергается электропревращению.

Участок C-D. Предельный ток (ток пика). Наблюдается резкий спад силы тока, приэлектродный слой обедняется ионами (веществом), а скорость диффузии недостаточна, чтобы восполнить дефицит вещества (скорость реакции переноса заряда выше, чем скорость диффузии вещества).

При дальнейшем увеличении потенциала ток снижается из-за увеличения толщины обеднённого слоя, его величина определяется скоростью линейной диффузии электроактивного вещества к поверхности электрода.

Ток пика i_p , измеренный в условиях диффузионного контроля описывается уравнением:

$$i_p = 0.4463 \cdot \left(\frac{F^3}{RT} \right)^{1/2} \cdot D^{1/2} \cdot S \cdot n^{3/2} \cdot v^{1/2} \cdot c$$

где D – коэффициент диффузии, $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$; n – число электронов, участвующих в реакции; v – скорость изменения потенциала, В/с; c – концентрация электроактивного вещества, моль/л; S – площадь электрода, см^2 .

Из уравнения следует, что i_p линейно зависит от концентрации c , если S , v и D – постоянные величины.

Потенциал полуволны $E_{1/2}$, как и для классической вольтамперограммы, не зависит от силы тока, а, значит, и концентрации окисляющегося или восстанавливающегося вещества; характеризует природу деполяризатора и непосредственно связан с величиной E^0 данной окислительно-восстановительной системы:

$$E_{1/2} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{D_R \delta_O}{D_O \delta_R}; E_p = E_{1/2} - 1.109 \frac{RT}{nF}.$$

Потенциал максимума на кривой E_{max} является качественной характеристикой, а высота максимума i_p (ток пика) или h_{max} (высота максимума) пропорциональны концентрации вещества.

Электроды с постоянной площадью обладают тем преимуществом, что остаточный ток при их использовании на порядок ниже, чем на ртутном каплющем электроде (полярография). Недостатком электродов с постоянной площадью является, то, что их поверхность может загрязняться продуктами электродной реакции, образующими на поверхности электрода нерастворимый слой, поэтому поверхность электрода обновляют полировкой.

Классификация методов вольтамперометрии

- Прямая вольтамперометрия
- Инверсионная вольтамперометрия
- Косвенная вольтамперометрия (амперометрическое титрование)

Прямая вольтамперометрия. Методы прямой вольтамперометрии используются для качественного и количественного анализа исследуемого объекта.

Качественный анализ. Потенциал полуволны не зависит от концентрации и является качественной характеристикой вещества. Обычно потенциал

полувольты определяют графическим методом. Зависимость $\lg \frac{I}{I_d - I}$ является линейной функцией E . Если построить график зависимости E от $\lg \frac{I}{I_d - I}$, получится прямая, которая пересекает ось абсцисс в точке, где $E = E_{1/2}^0$, т.е. когда $\lg \frac{I}{I_d - I} = 0$.

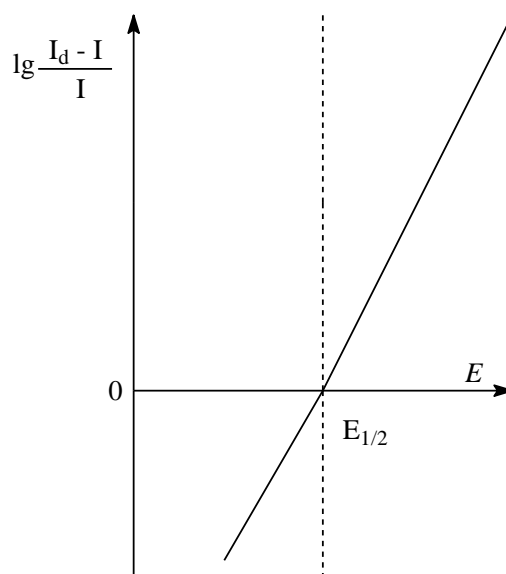


Рисунок 7 - Графическое определение потенциала полувольты

Однако следует учитывать, потенциал полувольты существенно зависит от ряда факторов: природа среды; природа анализируемого вещества; концентрация фонового электролита.

С учётом перечисленных выше факторов, пользуясь табличными данными можно по значению потенциала полувольты установить наиболее вероятный элемент.

Если в растворе находится несколько веществ, потенциалы полувольт которых различаются на 100 мВ и более, то на вольтамперограмме будет не одна, а несколько волн — по числу восстанавливаемых ионов.

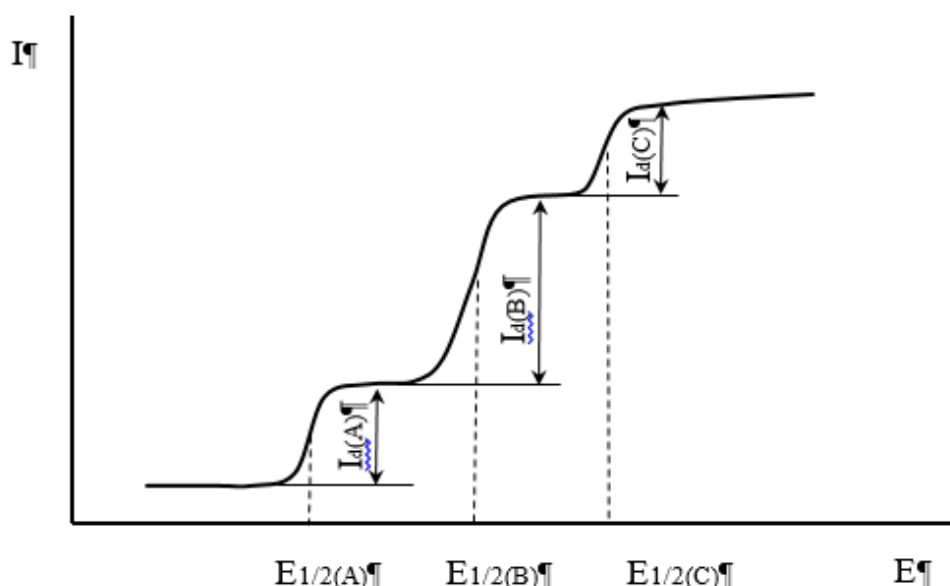


Рисунок 8 - Вольтамперограмма смеси с тремя электроактивными веществами

Для анализа смесей, содержащих ионы или вещества с близкими потенциалами полуволн, применяют методы дифференциальной вольтамперометрии, использующие кривые с зависимостью $\frac{dI}{dE} - E$. При этом потенциал полуволны в данных координатах преобразуется в максимум, а ордината в точке максимума пропорциональна силе диффузионного тока и является, таким образом, мерой концентрации вещества.

$$E_{max} = E_{1/2}$$

$$\left(\frac{dI}{dE}\right)_{max} \sim I_d \sim c \text{ (концентрация вещества)}$$

Дифференциальная вольтамперометрия имеет более высокую разрешающую способность. Это позволяет проводить одновременное определение ионов с близкими значениями потенциалов полуволн в одном растворе.

Например, у таллия и свинца значения потенциалов полуволны различаются на 60 мВ. На интегральной вольтамперограмме оба иона образуют одну общую волну, а на дифференциальных кривых чётко видны два максимума.

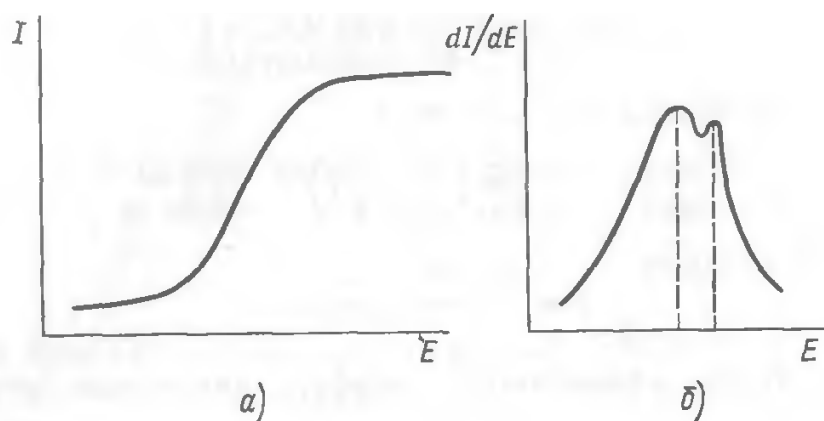


Рисунок 9 - Полярограмма раствора, содержащего Pb^{2+} и Tl^{+} на фоне 2 М KNO_3

Кроме того, методы дифференциальной вольтамперометрии более точны, так как фиксировать положение максимума и измерять его высоту можно с более высокой точностью, чем определять аналогичные характеристики интегральной вольтамперограммы.

Количественный анализ. Методы количественного анализа в вольтамперометрии основаны на прямой зависимости силы тока (предельного диффузионного I_d при использовании вращающегося электрода и тока пика i_p в случае стационарного невращающегося электрода) от концентрации.

$$I_d \sim c; i_p \sim c$$

В вольтамперометрии при количественном анализе объекта используют один из трёх методов (способов): метод градуировочного графика; метод стандартных растворов; метод добавок.

Инверсионная вольтамперометрия (ИВА). Сущность метода состоит в предварительном накоплении (выделении) анализируемого вещества на индикаторном электроде электролизом с его последующим анодным электрохимическим растворением при линейно изменяющемся потенциале.

Электролитическое накопление вещества из раствора проводится в течение определенного времени при постоянном потенциале, который выбирается таким образом, чтобы требуемая электродная реакция протекала на предельном токе, а количество компонента, накопившегося за определенное время, было прямо пропорционально его исходной концентрации в растворе. Раствор

во время электролиза перемешивается, как правило, с использованием установки с вращающимся дисковым электродом, чтобы улучшить эффективность стадии накопления. Никаких измерений в течение стадии накопления не проводится. По окончании стадии предварительного накопления перед стадией электрохимического растворения выделенного вещества перемешивание раствора прекращают для успокоения раствора. Стадию растворения накопленного вещества осуществляют в неперемешиваемом электролите одним из вольтамперометрических способов, например, вольтамперометрией с линейной разверткой напряжения. Получаемые при этом вольтамперные кривые имеют пик, положение которого характеризует природу вещества, а его высота пропорциональна концентрации вещества в растворе.

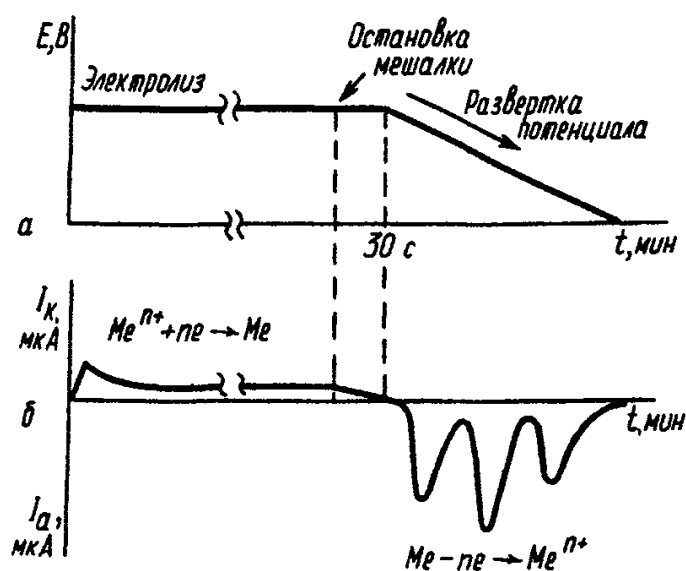


Рисунок 10 - Развёртка потенциала (а) и изменение тока при регистрации вольтамперограммы на стационарном ртутном электроде.

Метод инверсионной вольтамперометрии чрезвычайно удобен для анализа смеси веществ. Если в результате электролиза многокомпонентного раствора образуется сложная гомогенная амальгама, то ионизация металлов происходит при потенциалах, соответствующих потенциалам ионизации однокомпонентных амальгам.

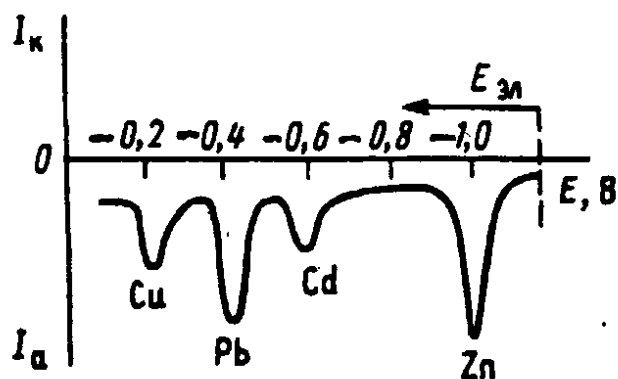


Рисунок 11 - Анодная инверсионная вольтамперограмма образца речной воды, содержащей 0.5 мкг/л кадмия, 5 мкг/л меди и по 15 мкг/л цинка и свинца (предварительный электролиз проводили при -1.2 В на плёночном ртутно-графитовом электроде в течение 5 минут)

Например, на ртутном электроде удобно проводить определение концентрации смеси катионов некоторых металлов, которые обратимо восстанавливаются в определенной области потенциалов (от потенциала окисления ртути до потенциалов восстановления фоновых катионов) и образуют с ртутью амальгамы.

Накопление определяемых компонентов на электроде необходимо проводить при значении потенциала электрода в более отрицательной области, чем потенциал восстановления самого электроотрицательного металла анализируемой смеси. При этих условиях все анализируемые компоненты восстанавливаются на предельном токе. На анодной вольтамперной кривой растворения накопленных при катодной поляризации компонентов будут представлены пики, отвечающие всем анализируемым компонентам. Причем, в случае протекания обратимых электродных процессов потенциалы пиков растворения каждого металла будут близки к их соответствующим равновесным потенциалам.

Для концентрирования вещества на поверхности электрода могут быть использованы различные способы. К числу основных способов концентрирования можно отнести следующие способы:

- Электроосаждение металлов в виде амальгамы (на поверхности ртутного электрода или на инертной подложке при одновременном соосаждении атомов ртути) с последующей регистрацией токов анодного растворения металлов.
- Электроосаждение атомов металла на поверхности подходящего инертного электрода.
- Адсорбционное концентрирование определяемого вещества.
- Образование малорастворимого соединения на поверхности электрода.
- Концентрирование в слое ионообменной мембраны или электроактивного полимера на поверхности электрода.

Стадия предварительного концентрирования элемента и последующая стадия регистрации аналитического сигнала проводятся в одном и том же растворе, что является одним из главных преимуществ инверсионной вольтамперометрии. Кроме этого к несомненным достоинствам метода следует отнести:

- возможность определения значительного числа (более 40) химических элементов и многих органических соединений;
- низкие пределы обнаружения, достигающие для некоторых элементов (например, Cd, Bi, Tl, Pb, Sb, Ni) и органических соединений уровня $10^{-9} - 10^{-10}$ моль/л;
- высокая селективность и хорошие метрологические характеристики;
- легкость компьютеризации и автоматизации аналитических определений;

Электроды для инверсионного вольтамперометрического анализа

Аналитический сигнал при проведении ИВА анализа формируется за счет процессов, протекающих на поверхности электрода, поэтому очень важен выбор материала электрода и способ обработки его поверхности.

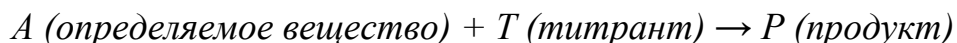
Стационарный ртутный капельный электрод - один из самых популярных электродов в инверсионной вольтамперометрии. Такой электрод состоит из капилляра, соединенного с резервуаром, ртутная капля выдавливается из капилляра и стабилизируется у его устья. Недостаток: с ртутными капельными электродами можно применять только невысокие скорости перемешивания

раствора, чтобы избежать сброса капли. Наряду с использованием стационарной ртутной капли нашел применение и вариант *ртутного пленочного электрода*. Тонкий слой ртути наносят на поверхность подходящей подложки (золото, серебро, графит). Сокращение объема ртути на электроде без уменьшения его поверхности, позволяет получить за короткий промежуток времени предэлектроднолиз амальгаму с более высокой концентрацией металла, а, значит, и понизить на 1-2 порядка предел обнаружения.

Твердые электроды. Использование твердых электродов также получило широкое применение в аналитической практике в тех случаях, когда требуется работа в области положительных потенциалов (где ртутные и ртутно-пленочные электроды не могут использоваться из-за растворения ртути), если металл не образует амальгаму или его растворимость в ртути невелика. Однако при работе с твердыми электродами получение воспроизводимой поверхности часто является основной проблемой для получения воспроизводимых результатов. Среди наиболее часто

используемых в практике электроанализа твердых электродов следует назвать платину, золото, электроды из углеродных материалов (графит, углесталл, стеклоуглерод). Диапазон рабочих потенциалов для таких электродов обычно зависит от применяемого растворителя, pH раствора и других компонентов.

Амперометрическое титрование. Метод амперометрического титрования основан на регистрации изменения тока восстановления (окисления) какого-либо из участников химической реакции в ходе титрования:



На электроде устанавливают потенциал предельного тока восстановления (окисления) электроактивного участника реакции: А, Т или Р.

Кривая титрования состоит из двух линейных участков и по положению точки их пересечения находят объём титранта, израсходованный на реакцию с определяемым веществом. Вид кривой титрования зависит от

того, какой из участников реакции (А, Т или Р) электроактивен при потенциале титрования.

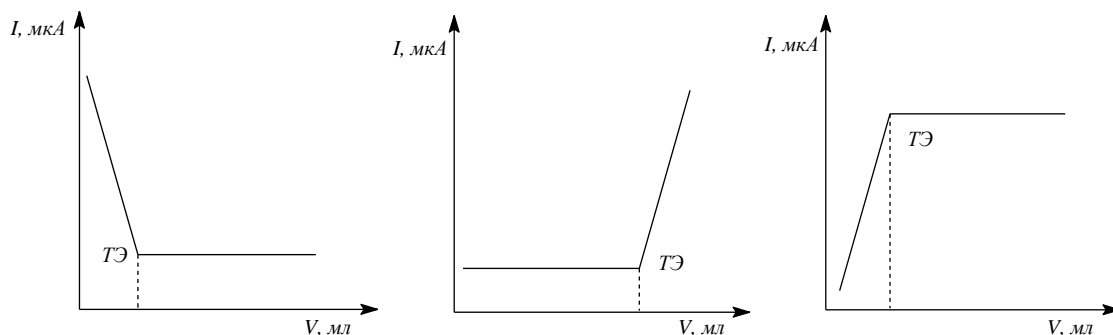


Рисунок 11 - Возможные формы кривых амперометрического титрования: электроактивно определяемое вещество X (1), титрант Т (2), продукт реакции Р (3).

В амперометрическом титровании могут быть использованы реакции: окисления-восстановления; комплексообразования; осаждения

Для выполнения амперометрического титрования в настоящее время в качестве индикаторного электрода используют: платиновый электрод; графитовый электрод

Электрод сравнения – каломельный или хлоридсеребряный электрод.

Преимущества амперометрического титрования:

- Амперометрическое титрование характеризуется более высокой точностью и более высокой чувствительностью, чем методы прямой вольтамперометрии.
- Метод более универсален, так как определяемое вещество не обязательно должно быть электроактивным соединением.
- Несложное аппаратное оформление. Достаточно иметь миллиамперметр, делитель и источник постоянного напряжения на 1,5-2 В.

Практическое применение Вольтамперометрический метод используют для определения целого ряда металлов. Кадмий, кобальт, медь, свинец, марганец, олово, цинк, железо, висмут, уран, ванадий, таллий и другие металлы можно определить в природных и технических объектах при помощи метода вольтамперометрии. При различиях в потенциалах полуволны $\Delta E_{1/2}^0 \geq$

0.1 В возможно количественное определение элементов без их предварительного разделения.

Существенное практическое применение имеет вольтамперометрическое определение анионов (хромат-ионы, иодат-ионы, молибдат-ионы...).

Многие легко окисляющиеся или восстанавливающиеся органические соединения (альдегиды, кетоны, азо- и нитросоединения) также являются объектами анализа вольтамперометрии.

5. Импедансная спектроскопия

Метод спектроскопии электрохимического импеданса основан на исследовании электрохимической системы при ее возбуждении сигналом в виде синусоидальной волны и наблюдении за поведением системы в ответ на это возмущение. При использовании синусоидального тока формы кривых напряжений и токов на всех участках сложной линейной цепи сохраняются неизменными.

Синусоидальные токи и напряжения изображают в нескольких видах: графически; при помощи уравнений с тригонометрическими функциями; в виде векторов на декартовой плоскости или комплексными числами.

Принцип измерения импеданса прост. На электрохимическую систему, находящуюся в равновесии, оказывается воздействие малым сигналом и измеряется отклик системы. Сигнал может быть в виде одной синусоидальной волны, либо представлять собой суперпозицию волн с различными амплитудами, частотами и фазами.

Если к электрохимической ячейке (рис. 12) приложить переменное напряжение, изменяющееся по синусоидальному закону $E_m \sin \omega t$ и имеющее малую амплитуду, то через систему идет ток синусоидальной формы $I_m \sin(\omega t + \varphi)$.

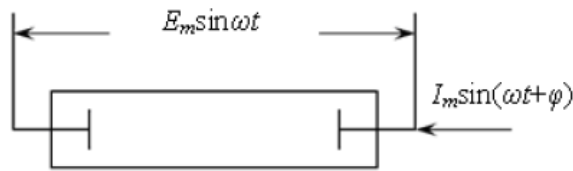


Рисунок 12 – Схема двухконтактной электрохимической ячейки

Импеданс (Z) определяют, как общее сопротивление исследуемого объекта протеканию переменного тока на заданной частоте и представляют в виде комплексного числа.

Импеданс (полное комплексное сопротивление) Z^* определяется в соответствии с законом Ома

$$Z^* = Z \cos \varphi - jZ \sin \varphi$$

Графическое представление импеданса на комплексной плоскости (в координатах Найквиста) показано на рис. 13.

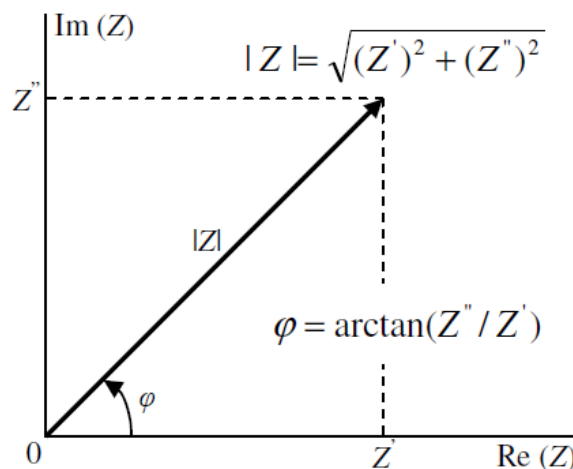


Рисунок 13 – Изображение импеданса на комплексной плоскости

Представление отклика линейной стационарной динамической системы на изменение частоты возмущения в виде графика в комплексных координатах называется амплитудно-фазовой частотной характеристикой (график или диаграмма Найквиста). На таком графике фаза и амплитуда отклика системы на заданной частоте представляются углом и длиной радиус-вектора каждой точки характеристики.

Для эквивалентной цепи, состоящей из параллельно соединенных емкости и сопротивления, график Найквиста имеет вид, показанный на рис. 14.

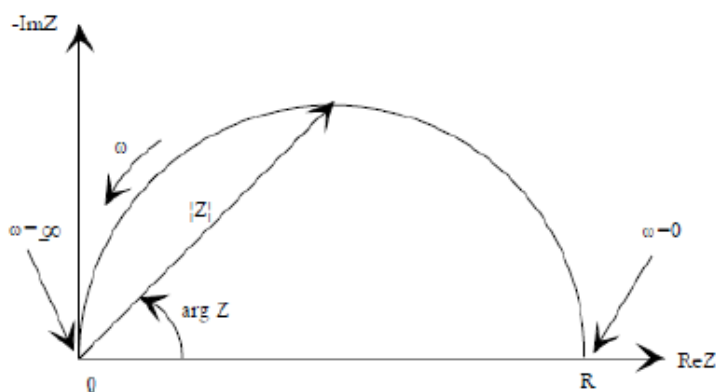


Рисунок 14 – Диаграмма Найквиста для вектора импеданса

На диаграмме Найквиста импеданс представлен вектором длиной $|Z|$, угол между которым и осью X равен φ . Такой график объединяет на одной плоскости амплитудно-частотную и фазо-частотную характеристики исследуемого объекта.

На этом графике по оси Y отложены отрицательные значения. Каждая точка графика Найквиста представляет импеданс на одной частоте. Низкочастотные значения импеданса расположены на правой стороне графика, а высокочастотные – на левой стороне. У графика Найквиста есть один главный недостаток – неизвестно, к какой частоте относятся точки кривой.

Другой способ представления импеданса – *логарифмическая амплитудно-фазовая частотная характеристика* – представление частотного отклика линейной стационарной системы в логарифмическом масштабе. Логарифмическая амплитудно-фазовая частотная характеристика строится в виде двух графиков: логарифмической амплитудно-частотной характеристики и логарифмической фазо-частотной характеристики, которые обычно располагаются друг под другом. Для такого способа представления импеданса в западной литературе используется название диаграмма Боде или график Боде.

По оси X откладывается логарифм частоты, а по оси Y для логарифмической амплитудно-частотной характеристики откладывается модуль импеданса ($|Z|=Z_0$) и для логарифмической фазо-частотной характеристики откладывается фазовый сдвиг. В отличие от графика Найквиста, график Боде несет частотную информацию.

После построения диаграммы Найквиста (годографа импеданса) анализируется соответствие вида годографа изучаемого образца годографу определенной комбинации простейших электрических элементов (эквивалентной схеме). При этом каждый элемент этой схемы характеризует тот или иной протекающий в системе физический, химический или электрохимический процесс.

Основными структурными элементами в импедансных моделях являются – сопротивление, емкость, индуктивность и импеданс Варбурга.

Любую электрохимическую ячейку можно представить в виде эквивалентной электрической схемы, содержащей комбинацию структурных элементов.

Выбор эквивалентной электрической схемы – наиболее сложный момент при использовании метода импедансной спектроскопии. Одному виду годографа импеданса могут соответствовать несколько эквивалентных электрических схем с различными значениями входящих в них элементов. Такая неоднозначность несколько снижает значение информации, получаемой в ходе обработки экспериментальных данных.

Рассмотрим несколько типовых эквивалентных электрических схем, их годографы импеданса и адмиттанса, а также физическую интерпретацию структурных элементов.

Для расчета импеданса и адмиттанса цепей, представляющих комбинацию нескольких элементов, используют законы Кирхгофа: при последовательном соединении элементов цепи складываются их сопротивления, а при параллельном – их проводимости.

Истинные, эффективные и измеряемые значения импеданса

Для того чтобы определить импеданс, необходимо измерить как минимум две величины, так как он является комплексной величиной. Многие современные устройства по измерению импеданса измеряют действительную и мнимую части вектора импеданса и затем преобразуют их в желаемые параметры, например, модуль импеданса $|Z|$, модуль адмиттанса $|Y|$, сопротивление R , реактивность X , действительная часть адмиттанса G , мнимая часть адмиттанса B . При выполнении любых измерений на переменном токе учитывают ряд обстоятельств:

1) Не существует чистых R , C или L элементов. Любой компонент любой цепи не является чисто активным или чисто реактивным, он всегда является комбинацией этих элементов импеданса. В результате все реальные устройства имеют паразитные составляющие – паразитную емкость в резисторах, паразитное сопротивление в конденсаторах, паразитную емкость в катушках индуктивности и т.д.

Если рассматривать элемент как комбинацию своего номинального значения и паразитных составляющих, его можно представить в виде комбинации различных электрических элементов.

2) При проведении измерений необходимо учитывать взаимосвязь и соотношение между истинными, эффективными и измеряемыми значениями величин.

Истинное значение – это значение компонента электрической цепи (резистора, катушки индуктивности или конденсатора), не включая паразитные составляющие. В большинстве случаев истинное значение можно определить как математическое соотношение, включающее физический состав компонента. В реальных условиях истинные значения имеют лишь теоретический смысл.

Эффективное значение включает в себя паразитные составляющие. Является алгебраической суммой действительного и реактивного векторов компонента и, следовательно, оно является частотно зависимым.

Измеряемая величина – значение, получаемое с помощью измерительного устройства. Оно включает в себя кроме описанных выше составляющих также неустранимые потери и неточности измерителя. Измеряемые величины всегда содержат дополнительные ошибки по сравнению с истинными и эффективными значениями. Кроме того, они часто не воспроизводятся, при этом разница значений зависит от числа учитываемых факторов. Сравнение степени близости измеряемого и эффективного значения при определенном наборе условий измерения позволяет судить о качестве измерений.

Эффективное значение измеряемой величины – это то, что нам необходимо определить, и цель измерений заключается в том, чтобы измеренное значение было как можно ближе к эффективному.

3) Благодаря наличию паразитных составляющих для любых реальных объектов характерна частотная зависимость. Доля паразитных составляющих будет неодинакова в зависимости от истинного значения импеданса.

4) Условие линейности достигается путем возмущения системы достаточно малым синусоидальным сигналом на входе. При этом используется такой тип измерительного инструмента, который имеет свойство анализировать только линейный компонент сигнала на выходе. Условие малости сигнала следует распространить как на потенциал и ток, так и на количество электричества, протекающего в одном направлении за один полупериод. Последнее требование является особенно важным при исследовании в области инфранизких частот.

5) Требование стационарности распространяется на весь диапазон частот измерения. Простым практическим способом проверки стационарности является проведение двух последовательных импедансных измерений при абсолютно одинаковых частотных и прочих условиях.

6) Сигналы на входе и выходе находятся в полной причинно-следственной связи, т.е. сигнал на выходе является результатом только сигнала на входе и отсутствует до подачи этого сигнала.

7) Требование отсутствия эффекта памяти означает, что объект «не запоминает» историю эксперимента. Другими словами, полученный результат не должен зависеть от последовательности измерения.

8) Система должна иметь только один вход и один выход (одномерность). Чтобы достичь этого, необходимо поддерживать постоянные значения всех остальных параметров (температуру, концентрацию, pH и др.).

Список рекомендуемых источников

1. Дамаскин, Б.Б. Электрохимия / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Г.А. Цирлина. – СПб.: Лань, 2015 (http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_id=58166)
2. Павлов, А.И. Физико-химические методы анализа. – СПб.: СПбГАСУ, 2014 (<http://www.iprbookshop.ru/30016.html>)
3. Микилева, Г.Н. Аналитическая химия. Электрохимические методы анализа / Г.Н. Микилева, Г.Г. Мельченко, Н.В. Юнникова. – Кемерово: КТИПП, 2010 (<http://www.iprbookshop.ru/14357.html>)
4. Ярышев, Н.Г. Физические методы исследования и их практическое применение в химическом анализе / Н.Г. Ярышев и др. – М.: Прометей, 2012 (<http://www.iprbookshop.ru/18633.html>)
5. Никулина, А.В. Кривые титрования / А.В. Никулина, Т.А. Кучменко. – Воронеж: ВГУИТ, 2011 (<http://www.iprbookshop.ru/27316.html>)

Содержание

1. Кондуктометрия	2
2. Потенциометрия	7
3. Кулонометрия	18
4. Вольтамперометрия	23
5. Импедансная спектроскопия	37
Список рекомендуемых источников	44