

**О. В. Зорькина,
А. Н. Вернигора**

ВВЕДЕНИЕ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Учебное пособие



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Пензенский государственный университет» (ПГУ)

О. В. Зорькина, А. Н. Вернигора

Введение в электрохимические методы анализа

Учебное пособие

Пенза
Издательство ПГУ
2018

УДК 543 (076.5)

ББК 24.4

3-40

Р е ц е н з е н т ы :

кандидат химических наук, доцент кафедры «Общая химия»
химического факультета Московского государственного
университета им. М. В. Ломоносова

Э. Ю. Керимов;

кандидат технических наук,
доцент кафедры «Техносферная безопасность»
Пензенского государственного университета

О. Е. Безбородова

Зорькина, О. В.

3-40

Введение в электрохимические методы анализа : учеб. пособие / О. В. Зорькина, А. Н. Вернигора. – Пенза : Изд-во ПГУ, 2018. – 96 с.

ISBN 978-5-907102-77-4

Излагаются общие понятия в электроаналитике; дана классификация электрохимических методов анализа, рассматриваются гальванические ячейки и электродвижущие силы и другие вопросы электрохимических методов анализа.

Издание подготовлено на кафедре «Химия и теория и методика обучения химии» Педагогического института им. В. Г. Белинского Пензенского государственного университета и предназначено для обучающихся по направлению подготовки 04.03.01 «Химия», профиль «Аналитическая химия».

УДК 543 (076.5)

ББК 24.4

ISBN 978-5-907102-77-4

© Пензенский государственный
университет, 2018

СОДЕРЖАНИЕ

Г л а в а I. Общие понятия в электроаналитике	4
Г л а в а II. Классификация электрохимических методов анализа	15
Г л а в а III. Гальванические ячейки и электродвижущие силы. Электроды и электродные потенциалы	19
Г л а в а IV. Характеристика электрохимических методов анализа	43
Библиографический список	94

Г л а в а I

ОБЩИЕ ПОНЯТИЯ В ЭЛЕКТРОАНАЛИТИКЕ

Электрохимическими называют аналитические методы, основанные на проявлении веществами характеристических свойств в процессе переноса электрических зарядов.

Такие процессы осуществляются в растворах или на границах раздела фаз: раствор (расплав) – твердое тело (другая жидкая фаза).

Химические реакции обычно связаны с перегруппировкой заряженных частиц – атомных ядер и электронов, потому химические и электрические явления тесно связаны между собой. Реакции, протекающие за счет подведенной извне электрической энергии или же, наоборот, служащие источником ее получения, составляют специальный класс так называемых электрохимических реакций и изучаются самостоятельной наукой – *электрохимией*.

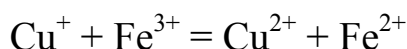
Электрохимия занимается исследованием закономерностей, связанных со взаимным превращением химической и электрической форм энергии.

Электрохимические реакции имеют большое практическое значение. Электролиз используется в металлургии легких и цветных металлов, химической промышленности, гальванотехнике. Широкое распространение получили химические источники тока.

Электрохимические процессы лежат в основе многих современных методов анализа. Новая отрасль – хемотроника – занимается созданием электрохимических преобразователей информации. Одними из задач электрохимии являются изучение процессов, лежащих в основе коррозии, и разработка эффективных методов защиты металлов.

Отличие электрохимических реакций от химических

Для того чтобы составить ясное представление об электрохимических реакциях, необходимо понять их особенности в сравнении с химическими. С этой целью рассмотрим какую-либо химическую реакцию, например



Если данная реакция протекает как химический процесс, то она будет характеризоваться некоторыми особенностями.

Химическая реакция возможна только при столкновении ее участников друг с другом. Следовательно, необходимость контакта реагирующих частиц является первой особенностью химического превращения.

В момент столкновения становится возможным переход электронов с одной частицы на другую – от восстановителя (Cu^+) к окислителю (Fe^{3+}). Путь электрона окажется при этом очень малым, что является второй характерной особенностью химического процесса.

Столкновения могут происходить в любых точках реакционного объема и при любых взаимных положениях реагирующих частиц, поэтому электронные переходы могут совершаться в любых направлениях в пространстве. Хаотичность, беспорядочность столкновений между реагирующими частицами и ненаправленность электронных переходов являются третьей особенностью химической реакции. В результате этих особенностей энергетический эффект химической реакции выражается в форме выделенной или поглощенной теплоты. Чтобы энергетические изменения, соответствующие химическому превращению, проявлялись в виде электрической энергии, т.е. чтобы происходил электрохимический процесс, необходимо создать определенные условия.

В электрохимических процессах переход электронов от одного участника реакции к другому должен совершаться по достаточно длинному пути, поскольку получение или затрата электрической энергии всегда связаны с прохождением электрического тока, представляющего собой поток электронов, перемещающихся по одному и тому же пути. Поэтому для электрохимического процесса обязательно пространственное разделение участников реакции: восстановитель и окислитель должны быть разделены, а электроны должны передаваться от восстановителя к окислителю по одному общему пути перехода.

С этой целью необходимо непосредственный контакт между участниками реакции заменить их контактом с двумя пластинами металла, соединенными между собой каким-либо металлическим проводником. Чтобы поток электронов был непрерывным, нужно обеспечить прохождение электрического тока также и через реакционное пространство, что обычно осуществляется участниками электрохимической реакции (если они присутствуют в виде ионов) и специально добавленными соединениями, обладающими высокой ионной проводимостью.

Таким образом, для осуществления электрохимической реакции необходима некоторая система – *электрохимическая цепь*. Существенными элементами такой системы являются:

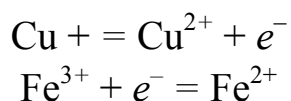
1) два электрода, состоящие из электропроводящих материалов (металла, графита и т.п.), контактирующих с ионными проводниками (электролитами). Они осуществляют обмен электронами с участниками реакции;

2) металлический проводник (проводник I рода), соединяющий электроды и обеспечивающий прохождение электрического тока между ними. Он представляет собой внешнюю цепь;

3) раствор электролита, его расплав или твердый электролит (проводники II рода). Эта часть системы есть внутренняя цепь.

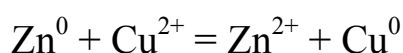
Чтобы осуществить реакцию в п. 1 электрохимическим путем, система должна содержать два отделения, между которыми имеется ионопроницаемая мембрана. В одно отделение нужно налить раствор CuCl_2 , а в другое – FeCl_3 , а затем погрузить в растворы по пластине инертного электрода, например платины, и замкнуть их металлическим проводником.

После замыкания потечет электрический ток, причем электроны будут двигаться от пластины, погруженной в раствор CuCl_2 , к пластине, погруженной в раствор FeCl_3 . Ионы Cu^+ будут отдавать электроны платиновой пластине, превращаясь в ионы Cu^{2+} , а ионы Fe^{3+} будут забирать электроны с платиновой пластины, превращаясь в Fe^{2+} . В итоге химическая реакция в п. 1 разделяется на две полуреакции. Одна из них, сопровождающаяся отщеплением электронов, является реакцией окисления; другая, связанная с поглощением электронов, – восстановлением:

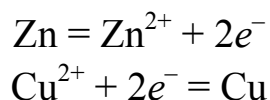


Электрод, на котором происходит окисление, является анодом, а восстановление – катодом.

В качестве еще одного примера приведем хорошо известную реакцию вытеснения металлическим цинком меди из водных растворов:



которая всегда осуществляется по электрохимическому пути, состоящему в окислении цинка и осаждении меди:



Реакции, протекающие на границе *проводник первого рода/проводник второго рода* с участием электронов, и являются *электрохимическими*. Для них важную роль играет строение границы раздела между электродом и раствором. Существенна также направленность потоков окислителя и восстановителя к поверхности электродов, а продуктов реакции от электродов в объем раствора. Важным следствием этих особенностей является то, что большая часть химической энергии при электрохимическом способе проведения реакции превращается в электрическую, тогда как энергия обычной химической реакции выделяется в виде теплоты. К электрохимическим процессам относятся:

1) возникновение разности потенциалов и постоянного электрического тока в результате протекания химической реакции. Устройства, в которых реализуется это явление, называют химическими источниками тока (например, гальванические элементы, аккумуляторы);

2) химические процессы, протекающие при пропускании постоянного электрического тока через электролит.

Это явление называют электролизом, а устройства, в которых оно реализуется, – электролизерами. Электрохимический процесс может быть обратимым, т.е. протекать в одном или другом направлении в зависимости от условий (примером такой обратимости являются разряд и заряд аккумулятора).

Реакции в электрохимических процессах являются гетерогенными, так как протекают на границе раздела фаз (например, металл–вода или металл–раствор соли). При этом происходит перенос заряда и вещества через границу раздела фаз твердое вещество–жидкость.

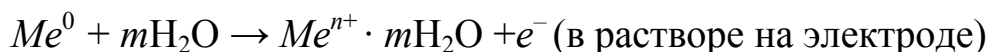
В основе электрохимических процессов лежат окислительно-восстановительные реакции (ОВР), которые в отличие от обычных ОВР характеризуются пространственным разделением участников реакции (окислителя и восстановителя) и направленным движением электронов и ионов. Электрохимические процессы можно охарактеризовать количественно, используя законы Фарадея и понятие «электродный потенциал».

Электрохимическая цепь работает как химический источник тока (гальванический элемент), если в ней электрический ток возникает в результате самопроизвольно идущей реакции, как в рассмотренных выше примерах. С помощью электрохимической цепи и внешнего источника тока можно осуществить различные химические превращения веществ. Такая цепь работает как электролизер.

Образование двойного электрического слоя

При погружении металлической пластины в раствор соли данного металла (электрод или полуэлемент) может происходить один из двух процессов:

1. Если металл является активным восстановителем (т.е. легко теряет электроны), то под действием диполей воды, содержащихся в растворе, некоторая часть атомов металла оставляет свои электроны на электроде и в виде гидратированных ионов переходит в раствор:



или $Me^0 \rightarrow Me^{n+} + e^-$ (без учета гидратации ионов).

В результате этого процесса окисления металлическая пластинка заряжается отрицательно, а катионы металла притягиваются к ней и поэтому прилегающий к пластинке слой раствора заряжается положительно. Таким образом на границе металл–раствор возникает двойной электрический слой (ДЭС), как это показано на рис. 1.

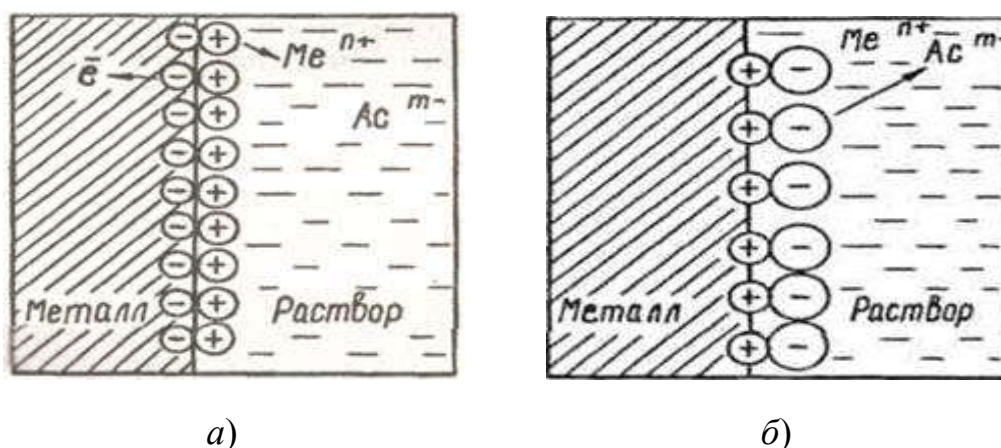


Рис. 1. Образование двойного электрического слоя на границе металл–раствор его соли Me_mAc_n :

а – в результате перехода ионов металла в раствор;
б – в результате перехода ионов металла из раствора

2. Если сам металл является слабым восстановителем, то его ионы, содержащиеся в растворе соли, являются сильными окислителями. Некоторая часть этих ионов подходит к поверхности металлической пластины и восстанавливается за счет имеющихся в ней свободных электронов.

В результате осаждения катионов пластина металла заряжается положительно и притягивает к себе отрицательно заряженные анионы. Поэтому прилегающий к пластине слой раствора заряжается

отрицательно, как это показано на рис. 1,б. Таким образом, и в этом случае возникает ДЭС.

Разность потенциалов, возникающая в ДЭС на границе металл–раствор, называется *электродным потенциалом*.

Непосредственно измерить потенциал отдельного электрода (металла) невозможно. Поэтому электродные потенциалы измеряют относительно стандартного водородного электрода, потенциал которого принимают равным нулю. Потенциал каждого электрода (металла) зависит от природы металла, концентрации его ионов в растворе, температуры.

Водородный электрод представляет собой сосуд с серной кислотой (рис. 2), в который опущена платиновая пластинка, электролитически покрытая губчатой платиной, через которую пропускается водород.

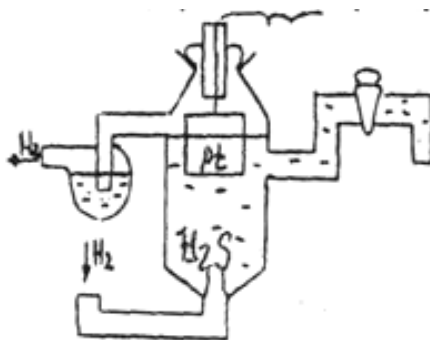


Рис. 2. Стандартный водородный электрод

Водород растворяется в платине и частично переходит в раствор в виде катионов водорода:



Принято считать потенциал водородного электрода равным нулю при условии, что давление в сосуде 10^5 Па, температура 298 К, а концентрация H^+ в растворе серной кислоты – 1 моль/л. Такой электрод называется *стандартным*.

Электрохимические цепи – это системы из электродов, находящихся в одном и том же электролите либо в контактирующих друг с другом различных электролитах. Электрохимические цепи могут быть замкнутыми или разомкнутыми.

Электрохимическую цепь называют правильно разомкнутой, если на концах разомкнутой цепи находятся одинаковые проводники. Последовательность соединения проводников в электрохимических цепях изображают схемой



где M и M'' – металлы; сплошные вертикальные черточки указывают границы раздела фаз, а двойная вертикальная черта указывает на то, что диффузионный потенциал между растворами 1 и 2 отсутствует (элиминирован). Отрицательный электрод располагают слева. Разность потенциалов на концах правильно разомкнутой электрохимической цепи называют электродвижущей силой цепи (ЭДС).

Электрохимические цепи строго равновесны лишь тогда, когда они не содержат границы двух электролитов и когда ЭДС цепи скомпенсирована разностью потенциалов от внешнего источника тока.

Электрохимические цепи обычно различают по наличию или отсутствию в цепи границы двух различных растворов. Это цепи с переносом и цепи без переноса.

Выделяют *физические* электрохимические цепи, которые составлены из химически одинаковых электродов, погруженных в один и тот же электролит, но отличающихся физическим состоянием.

Источником электрической энергии служит различие в физических состояниях электродов, а при работе цепи электрод, находящийся в менее устойчивом состоянии, переходит в более устойчивое.

Выделяют аллотропические, гравитационные и термогальванические электрохимические цепи.

В аллотропической цепи электродами служат различные аллотропические модификации вещества: в результате протекания тока при замыкании цепи происходит переход менее устойчивой модификации в более устойчивую.

В гравитационной цепи два жидких электрода имеют разную высоту, а электродные процессы при замыкании цепи приводят к переносу вещества от электрода с более высоким уровнем к электроду с более низким уровнем, и происходит выравнивание уровней.

В термогальванической цепи электрическая энергия возникает за счет переноса тепла от горячего электрода к холодному.

В *концентрационной* электрохимической цепи электроды совпадают по физическим свойствам, химический составу и природе протекающей на них окислительно-восстановительной реакции. Эти электроды различаются термодинамическими активностями (концентрациями) окисленных и (или) восстановленных форм вещества. Источником электрической энергии служит свободная энергия переноса вещества от электрода, где активность этого вещества больше к электроду, активность вещества меньше. В концентрационной цепи, составленной из двух одинаковых электродов, погруженных в растворы

одинаковых электролитов различной активности, ЭДС возникает при работе переноса электрона из концентрированного раствора в разбавленный.

В *химической* электрохимической цепи источником электрической энергии является свободная энергия протекающей реакции.

Цепь состава

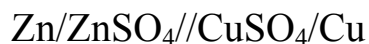


генерирует электрическую энергию за счет реакции между H_2 и O_2 с образованием H_2O . Указанная цепь составляет основу водородно-кислородных топливных элементов.

Важное значение имеет химическая цепь состава:



лежащая в основе стандартного элемента Вестона. К химическому виду электрохимической цепи относятся элемент Даниэля – Якоби



Комбинируя различные окислительно-восстановительные полуреакции, можно построить большое число химических цепей. Разность соответствующих стандартных потенциалов позволяет в первом приближении оценить ЭДС этих цепей. Точное значение ЭДС на концах цепи с переносом рассчитать не удастся из-за невозможности точного определения диффузионного потенциала, так как в уравнении Нернста термодинамические активности отдельных ионов заменяются средними активностями или концентрациями этих ионов.

Растворы и расплавы электролитов являются проводниками второго рода. Процессы, которые в них происходят, характеризуются всеми известными электрическими показателями: разностью потенциалов, электропроводностью, силой тока, количеством электричества и т.д. Все эти показатели непосредственно связаны с концентрацией растворов электролитов, так как электрические параметры зависят от количества переносчиков электрического заряда, в данном случае это ионы. Таким образом, в электрохимических методах аналитическим сигналом может служить любой из перечисленных параметров.

Для измерения электрических сигналов, связанных с концентрацией вещества в растворе, необходимы электрохимические ячейки – специальные устройства, состоящие из двух или более электродов и анализируемого раствора или расплава. Аналит или аналиты могут находиться как в растворе, так и в фазе электрода или на его поверхности.

В физико-химическом смысле под электродом понимают систему, состоящую из двух или более ионо- и электронопроводящих фаз,

на границах которых происходит переход от электронной проводимости к ионной, или наоборот.

В техническом смысле под электродом часто понимают только электронопроводящую часть этой системы.

Электрод, непосредственно реагирующий на изменение концентрации аналита в растворе, называют *индикаторным* (если в процессе измерений не происходит существенного изменения концентрации аналита) или *рабочим* (если концентрация аналита за время измерений изменяется).

Первый термин чаще используется для равновесных методов, второй – для неравновесных.

Электрод, который характеризуется потенциалом, не изменяющимся в процессе выполнения анализа, называется *электродом сравнения*.

Электрохимическая ячейка подключается к измерительному прибору, регистрирующему электрический параметр процесса, который является аналитическим сигналом.

Разделяют гальванические и электролитические электрохимические ячейки.

В гальванических ячейках в условиях электрохимического равновесия происходит полное превращение свободной химической энергии окислительно-восстановительной реакции в электрическую энергию. Электронный проводник в них может служить как переносчиком электронов, так и восстановленной формой в соответствующей полуреакции.

В электролитических ячейках протекание электрохимической реакции обусловлено внешними факторами – наложением внешней разности потенциалов или пропусканием тока от внешнего источника.

На основе электрохимических ячеек можно конструировать более сложные устройства, которые могут преобразовывать информацию о составе контактирующей с ними среды в электрический сигнал. Такие устройства называют *электрохимическими сенсорами*.

В электрохимической ячейке на границе раздела электрод–раствор возникает двойной электрический слой (ДЭС). При наличии на границе раздела фаз пространственно разделенных зарядов между ними возникает разность потенциалов, которая называется скачком потенциала. Параметры ДЭС связаны с изменениями концентрации того или иного компонента на границе раздела фаз.

Характеристические свойства аналиты проявляют за счет электродных реакций. На аноде протекают реакции окисления, на катоде –

реакции восстановления. Эти реакции являются взаимодополняющими в едином окислительно-восстановительном процессе и называются полуреакциями.

Полуреакции, отвечающие окислению или восстановлению вещества, являются следствием непрерывного переноса заряда, т.е. протекания электрического тока. При изменении потенциала равновесие смещается, т.е. скорость одной из полуреакций начинает увеличиваться. Если изменение потенциала электрода происходит в отрицательную (катодную) область, то увеличивается скорость катодной полуреакции, на электроде протекает реакция электрохимического восстановления (катодная реакция). При сдвиге потенциала в анодную сторону происходит электрохимическое окисление вещества (анодная реакция). Разность между потенциалом электрода при протекании той или иной реакции и потенциалом электрода при токе, равном нулю, в одном и том же растворе называют *поляризацией*. Поляризация может быть анодная и катодная.

По мере увеличения поляризации и ускорения реакции окисления или восстановления происходит изменение концентрации участвующего в электрохимическом процессе вещества. Концентрацию в приграничном с электродом слое называют *граничной*.

Электрохимическое превращение окисленных и восстановленных форм на поверхности электрода приводит к возникновению разности концентраций и химического или электрохимического потенциала между объемом раствора и приэлектродным слоем. Если возникновение поляризации связано с изменением концентрации, ее поляризацию называют *концентрационной*.

Процессы, протекание которых связано с переносом электрического заряда через границу электрод–раствор, называют *фарадеевскими*, а ток, возникающий в результате этих процессов, – *фарадеевским*. Процессы, приводящие к протеканию электрического тока в результате перераспределения заряда в ДЭС, не связанные с переносом заряда через границу раздела, называют *нефарадеевскими*.

Заряженные частицы (ионы) в растворе могут передвигаться под действием не только разности химических потенциалов, но и разности потенциалов электрических. Направленное движение ионов под действием электрического поля называют *электромиграцией*. Электромиграция, как и диффузия, является одним из видов массопереноса. Миграционный ток может служить аналитическим сигналом, так как его величина непосредственно связана с количеством частиц, участвующих в процессе массопереноса.

Существует третий вид массопереноса, который называется *конвекцией* – перемещение растворенного вещества вместе с объемным перемещением раствора. Конвекция может быть естественной. Она возникает в результате неравномерного разогрева слоев жидкости, вибрации, изменения плотности раствора в приэлектродном слое при протекании электрохимической реакции. Механическое перемешивание раствора приводит к принудительной конвекции. Конвекция не дает прямой аналитической информации и используется для создания определенных гидродинамических условий при проведении измерений.

Эффективность тока показывает величина *выход по току* (ВТ) – отношение количества теоретически необходимого для получения того или иного количества электричества (по закону Фарадея) к практически затраченному количеству электричества. С целью уменьшения затрат электроэнергии на побочные электрохимические реакции и повышения по току стремятся проводить электролиз в таких условиях, при которых затруднено разложение растворителя, т.е. велика поляризация при окислении или восстановлении растворителя (например перенапряжение кислорода или водорода). Это достигается повышением плотности тока, изменением температуры электролита, подбором материала электролита и т.д. Выход по току оценивает ту часть количества пропущенного электричества, которая приходится на долю данной электродной реакции:

$$\text{ВТ} = \frac{Q_i}{\Sigma Q_i} 100 \%,$$

где Q_i – количество электричества, расходуемого на данную реакцию; ΣQ_i – общее количество пропущенного электричества.

Выход по току можно определить как отношение количества полученного в результате электрохимических реакций продукта ($m_{\text{прак}}$) к тому количеству, которое должно образоваться теоретически ($m_{\text{теор}}$), если бы все количество электричества расходовалось только на данную реакцию:

$$\text{ВТ} = \frac{m_{\text{прак}}}{m_{\text{теор}}} 100 \%.$$

Глава II

КЛАССИФИКАЦИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

Электрохимические методы анализа различают по групповой и индивидуальной классификации.

С точки зрения групповой классификации электрохимические методы подразделяют на *равновесные* (потенцеометрические) и *неравновесные* (кондуктометрические, вольтамперометрические и кулонометрические).

Классификация основана на том, какими электрохимическими процессами инициируется проявление характерных свойств аналитов, и на том, какие параметры у этих процессов используют в качестве аналитических сигналов.

В равновесных методах аналитическим сигналом является электродный потенциал индикаторного электрода, когда сила тока в электрохимической цепи практически равна нулю.

Потенциал индикаторного электрода изменяется обратимо при изменении активности (концентрации) определяемого вещества в растворе.

Электрод сравнения не должен изменять потенциал при варьировании состава контактирующего с электродом раствора.

В неравновесных методах характеристические свойства аналитов связаны с электродными реакциями.

Кондуктометрический анализ основан на измерении электрической проводимости растворов как функции их концентрации.

Вольтамперометрический анализ основан на измерении тока как функции, приложенной к известной разности потенциалов и концентрации раствора.

Кулонометрический анализ основан на измерении количества электричества, прошедшего через раствор, как функции его концентрации.

Электрогравиметрический анализ основан на измерении массы продукта электрохимической реакции.

По способу применения электрохимических методов различают прямые и косвенные методы.

Прямые методы измеряют электрохимический параметр как известную функцию концентрации раствора и по показанию соответствующего измерительного прибора находят содержание определяемого вещества в растворе.

Косвенные методы – это методы титрования, в которых окончание титрования фиксируют на основании измерения электрических параметров системы.

Индивидуальная классификация электрохимических методов не учитывает принципа их разделения на равновесные и неравновесные.

Эта классификация основана на представлениях о факторе возбуждения, который инициирует протекание электрохимических процессов.

Фактор возбуждения – это внешнее воздействие на систему, которое вызывает проявление ее свойств в форме аналитических сигналов, являющихся измеряемыми параметрами происходящих электрохимических процессов. Фактором возбуждения может быть постоянный и переменный ток или напряжение. Фактор возбуждения во многом определяет природу процессов, протекающих на границе раздела электрод/раствор, и форму аналитического сигнала.

IUPAC предложила классификацию электроаналитических методов, учитывающую природу процессов, протекающих в электрохимической ячейке.

Первая группа электроаналитических методов. Эта группа включает методы, для которых свойства аналитов не связаны ни с процессами, протекающими в ДЭС, ни с электродными реакциями. Они основаны на измерении электропроводности растворов и называются кондуктометрией. Выделяют постояннотокową и высокочастотную кондуктометрию. В постояннотоковой кондуктометрии фактором возбуждения служит переменное напряжение частотой $\nu < 0,1$ МГц, в высокочастотной – частотой $\nu > 0,1$ МГц.

Вторая группа электроаналитических методов. К этой группе относятся методы, основанные на свойствах аналитов, проявляющихся в процессах, происходящих в ДЭС. Эти свойства обусловлены явлениями только в ДЭС; при этом не принимают во внимание протекание каких-либо электродных реакций. Методы этой группы подразумевают отсутствие переноса заряда через границу электрод/раствор. В ходе анализа проводят измерение емкости ДЭС. Данные методы основаны на регистрации зависимости емкости ДЭС от концентрации аналита.

Третья группа электроаналитических методов. Эта группа наиболее многочисленна. К ней относятся методы, основанные на характеристических свойствах аналитов, которые проявляются в электродных реакциях. Эта группа подразделяется на две большие подгруппы.

I. Методы, в которых электродные реакции инициируются постоянными факторами возбуждения.

Эти методы разделяются по характеру фактора возбуждения.

1. Фактор возбуждения – это постоянный ток, равный нулю ($I = 0$). В этом случае индикаторный электрод в электрохимической ячейке находится в равновесии с раствором, а аналитическим сигналом служит разность потенциалов между индикаторным электродом и электродом сравнения (в групповой классификации – равновесные электрохимические методы). К этим методам относится потенциометрия – прямая и косвенная (потенциометрическое титрование).

2. Фактор возбуждения – это постоянный ток, не равный нулю ($I \neq 0$).

Эти методы очень многочисленны благодаря разнообразию характеристических свойств, проявляемых в данных условиях. Если характеристическим свойством является зависимость потенциала от концентрации аналита, то это потенциометрия с контролируемым током. Если характеристическим свойством является функция потенциала индикаторного электрода от времени, то метод называют хронопотенциометрией. Если постоянный ток (фактор возбуждения) воздействует на раствор долго (рис. 3), то за время измерений произойдет значительное изменение концентрации аналита. Свойства аналита проявляются в виде зависимости потенциала рабочего электрода или другого параметра, являющегося функцией концентрации аналита (оптическая плотность, электропроводность и т.д.), от времени. Такой вариант называют кулонометрическим титрованием, или кулонометрией с контролируемым током.

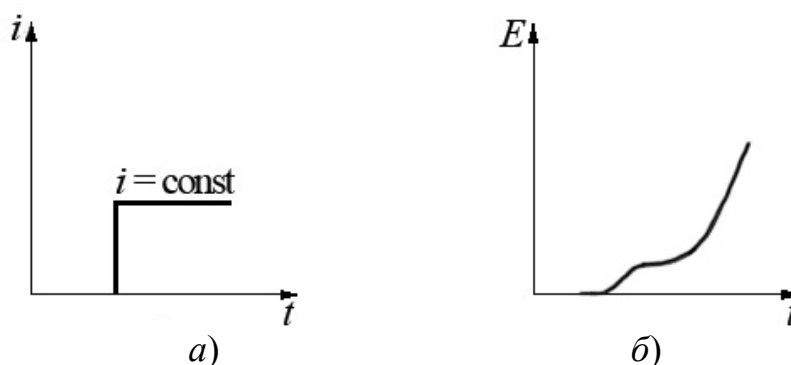


Рис. 3. Хронопотенциометрический метод:
а – фактор возбуждения (сила тока $i = \text{const} \neq 0$);
б – зависимость потенциала электрода от времени

3. Фактор возбуждения – это постоянное напряжение. В данном случае индикаторный или рабочий электрод поляризуется постоянным напряжением. Если аналитическим сигналом служит ток,

протекающий через электрохимическую ячейку с одним или двумя индикаторными электродами, то такой метод называют амперометрией.

При регистрации функции тока, проходящего через электролитическую ячейку, от времени метод называют хроноамперометрией, если регистрируют зависимость количества электричества от времени, то – хронокулонометрией.

II. Методы, в которых электродные реакции инициируются переменными факторами возбуждения.

В зависимости от амплитуды фактора возбуждения выделяют две группы методов.

1. Методы, основанные на электродных реакциях, которые инициируются факторами возбуждения большой амплитуды. Важнейшим и наиболее распространенным является метод вольтамперометрия.

Разновидностью вольтамперометрии является полярография – метод, когда в качестве индикаторного используют ртутный капающий электрод.

2. Методы, основанные на электродных реакциях, которые инициируются факторами возбуждения малой амплитуды. В каждом случае название метода будет определяться типом индикаторного электрода и фактором возбуждения.

Г л а в а III

ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЯЧЕЙКИ И ЭЛЕКТРОДВИЖУЩИЕ СИЛЫ. ЭЛЕКТРОДЫ И ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

Для регистрации аналитического сигнала является наличие гальванической ячейки устройства, осуществляющего преобразование химической работы в электрическую. При этом создаются условия для максимально полного превращения энергии химической реакции в электрическую энергию.

При этих условиях возникает разность потенциалов электродов ячейки, которая называется электродвижущей силой (ЭДС, E) ячейки.

Электродвижущую силу ячейки можно выразить уравнением

$$E = E^0 + \frac{\theta}{n} \lg \frac{a_L^l a_M^m}{a_A^a a_B^b},$$

где E^0 – стандартный потенциал, соответствующий условиям, когда активности (a) всех участников электрохимической реакции равны 1 моль/л. Стандартный потенциал рассчитывается по уравнению

$$E^0 = -\frac{\Delta G}{nF} = \frac{\theta}{n} \lg K,$$

где ΔG – стандартная энергия Гиббса; $\theta = 2,303RT/F$; K – константа равновесия реакции.

Если какие-либо из исходных веществ или продуктов реакции составляют однокомпонентную твердую фазу (металл электрода), их активности приравнивают к единице. Уравнение приобретает измененный вид:

$$E = E^0 + \frac{\theta}{n} \lg \frac{a_L^l}{a_B^b}.$$

Такие уравнения называются уравнениями Нернста.

Стандартный водородный электрод. Электродные потенциалы

Для создания единой шкалы электродных потенциалов в качестве стандартной редокс-системы для водных растворов выбрана

система: ионы водорода/газообразный водород, адсорбированный на платине (H_2^+/H_2 , Pt).

Потенциал водородного электрода равен

$$\Delta\phi \frac{H^+}{H_2} = \Delta\phi^0 \frac{H^+}{H_2} = E^0 \frac{H^+}{H_2} = 0 \text{ В.}$$

Электрод, удовлетворяющий этим условиям, называют *стандартным водородным электродом*. Шкала стандартных электродных потенциалов (электрохимический ряд напряжений) построена на основе показания стандартного водородного для различных редокс-пар и электродов. Электродные потенциалы обозначают буквой E , индексом обозначают окислительно-восстановительную пару.

На основании рекомендации IUPAC *электродным потенциалом* отдельного электрода называют ЭДС гальванической ячейки, которая включает определяемый электрод и стандартный водородный электрод.

Классификация электродов

По свойствам веществ, участвующих в потенциалоопределяющих процессах, принята следующая классификация электродов: электроды первого и второго рода, газовые, окислительно-восстановительные (редокс-электроды) и ионообменные.

К *электродам первого рода* относятся: металлические электроды, обратимые относительно катионов, и неметаллические, обратимые относительно анионов, а также газовые и амальгамные электроды:

1) металлические электроды (металл, погруженный в раствор, содержащий ионы этого металла);

2) неметаллические электроды (неметалл, погруженный в раствор, содержащий ионы этого неметалла (например, $Se | Se^{2-}$)).

Электродный потенциал таких электродов определяется по формуле

$$E_{A^{n-}|A} = E_{A^{n-}|A}^0 - \frac{RT}{nF} \ln a_{A^{n-}}. \quad (2)$$

3. Газовые электроды $H^+ | H_2$, Pt.

4. Амальгамные электроды (амальгама – раствор металла в ртути) M^{n+}/M (Hg)

$$E = E_{M^{n+}|M}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{M^{n+}}}{a_{M(Hg)}}, \quad (3)$$

где $a_{M/M(Hg)}$ – активность металла в амальгаме.

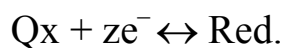
Электроды второго рода состоят из металла, покрытого слоем труднорастворимого соединения этого металла (хлоридами, оксидами, гидроксидами и др.) и погруженного в раствор, содержащий тот же анион, что и труднорастворимое соединение электродного металла: $A^{n-}/MeA, Me$.

Электродный потенциал такого электродного потенциала электрода второго рода рассчитывают по формуле

$$E_{A^{n-}|A} = E_{A^{n-}|MA, Me}^0 - \frac{RT}{nF} \ln a_{A^{n-}}. \quad (4)$$

Как пример электродов второго рода можно привести хлорсеребряный электрод $Cl^-|AgCl, Ag$; каломельный электрод $Cl^-|Hg_2Cl_2, Hg$. Электроды второго рода часто используются в лабораторной практике как электроды сравнения; это связано с надежностью их работы, хорошей воспроизводимостью потенциала и простотой изготовления.

Окислительно-восстановительные электроды. Окислитель и восстановитель, как правило, находятся в растворе, а электрод выполнен из инертного материала (например Pt), который выступает в качестве контакта:



Примеры:



Ионоселективные электроды. Ионоселективные электроды обратимы относительно некоторых специфичных ионов, находящихся в растворе. Наибольшее применение в практике получили фторселективный и стеклянный электроды. Стеклянный электрод изготавливается из специальных сортов стекла. Потенциал стеклянного электрода зависит от активности ионов водорода:

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} = E^0 - \frac{RT \ln 10}{F} pH.$$

Обычно $RT \ln 10 / F$ объединяют в специальную переменную b .

На использовании стеклянного электрода основан метод pH-метрии.

Ионоселективные электроды

В потенциометрических методах анализа часто применяют *ионоселективные электроды (ИСЭ)*. Использование ионоселективных электродов расширяет область применения потенциометрии. Ионоселективными (мембранными, ионообменными) электродами называют электроды, на межфазных границах которых протекают ионообменные процессы. Работа ионообменных электродов определяется равновесным обменом ионов между мембраной и раствором, разностью потенциалов, возникающей на границе раздела фаз, а не электрохимической реакцией с переносом электронов. Важной характеристикой ИСЭ является *коэффициент селективности*, показывающий, во сколько раз электрод более чувствителен к определенным ионам, чем к посторонним (мешающим). Выбрав подходящий материал, можно создать мембранный электрод, обратимо функционирующий относительно любого типа ионов, как катионов (катионометрия), так и анионов (анионометрия).

Важнейшей составной частью ионообменных электродов является полупроницаемая мембрана, которая представляет собой тонкую пленку, отделяющую внутреннюю часть электрода (где находится вспомогательный, внутренний раствор) от анализируемого раствора. Мембрана называется полупроницаемой, потому что обеспечивает прохождение через нее ионов одного знака (катионов или анионов), и ионов одного сорта в присутствии других ионов с тем же знаком заряда. Это обеспечивает достаточно высокую селективность мембраны.

Внутренний раствор мембранного электрода должен содержать в постоянной концентрации ионы (т.е. определяемые ионы), по отношению к которым мембрана селективна, а также ионы, обеспечивающие устойчивый потенциал вспомогательного токоотводящего электрода сравнения в этом растворе.

Если полупроницаемую мембрану поместить между двумя растворами с разными концентрациями определяемого катиона (K_1^+), то на внешней и внутренней поверхностях мембраны будет происходить обмен этими катионами как в прямом, так и в обратном направлениях, т.е. катионы из раствора будут проникать в фазу мембраны и обратно (для других катионов (K_2^+) и анионов A^- мембрана непроницаема, рис. 4.

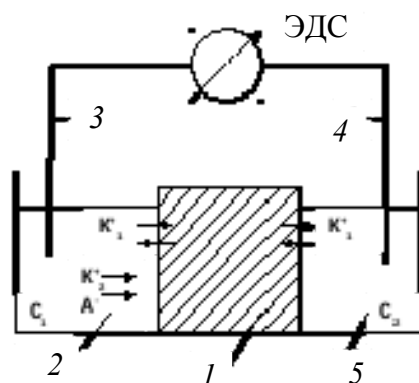


Рис. 4. Схематическое изображение мембранной ячейки:

1 – мембрана; 2 – внешний (анализируемый) раствор;

3, 4 – внешний и внутренний электроды сравнения;

5 – внутренний (стандартный) раствор

Скорость обмена (переноса ионов) определяется различием в концентрации ионов (K_1^+) в обоих растворах. Если один из растворов – анализируемый (или внешний) – имеет концентрацию C_1 катиона K_1^+ , а другой раствор – стандартный (или внутренний) – C_2 , то из-за различия в концентрациях ионов в растворе и в фазе мембраны возникают потенциалы на обеих поверхностях мембраны:

$$E_1 = E_1^0 + \frac{0,058}{n} \lg C_1;$$

$$E_2 = E_2^0 + \frac{0,058}{n} \lg C_2.$$

Через небольшой промежуток времени после начала контакта мембраны с растворами устанавливается динамическое равновесие, характеризующееся равенством скоростей переноса ионов и определенной разностью потенциалов, препятствующей дальнейшему перемещению ионов. Концентрация катионов K_1^+ во внутреннем растворе постоянна ($C_2 = \text{const}$), следовательно возникшая разность потенциалов (потенциал мембранного электрода E_m) будет зависеть только от концентрации C_1 катиона K_1^+ в анализируемом растворе. Эта разность потенциалов (ΔE) может быть измерена относительно стандартного электрода, погруженного в тот же раствор, т.е. в соответствии с уравнением Нернста:

$$\Delta E = E_1 - E_2 = E_m = E_1^0 + \frac{0,058}{n} \lg C_1. \quad (27)$$

Ионоселективные электроды изготавливают из разнообразных неорганических и органических веществ и материалов.

Ионоселективные электроды.

Мембранные электроды. Уравнение Никольского

Ионоселективные электроды (ИСЭ) чаще всего отождествляют с мембранными электродами, которые широко применяются с 1960-х гг. Прообразом всех мембранных ионоселективных электродов (рис. 5) и наиболее распространенным из них является стеклянный электрод (М. Кремер, 1906; Ф. Габер, 1909).

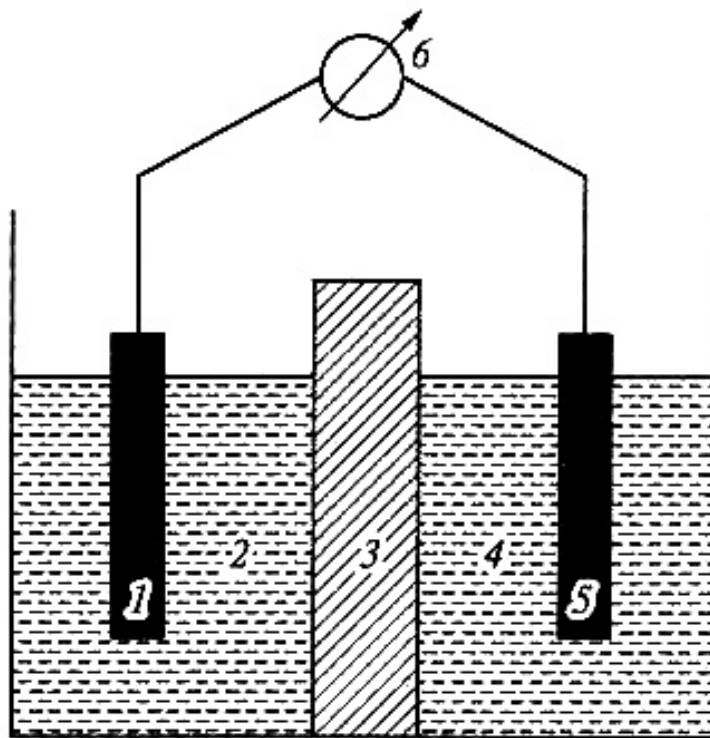


Рис. 5. Схема мембранного ионоселективного электрода:

1, 5 – электроды сравнения; 2 – анализируемый раствор;
3 – мембрана; 4 – раствор электролита с известной концентрацией
потенциалопределяющего иона; 6 – высокоомный милливольтметр

Главной частью ячейки является мембрана (3), разделяющая растворы (2) и (4), которые содержат потенциалопределяющие ионы. Мембрана содержит электродно-активное вещество или состоит из него. Электродно-активное вещество придает ячейке ионную (катионную или анионную) проводимость и обуславливает электродную функцию потенциалопределяющего иона, т.е. способность отвечать изменением потенциала на границе мембрана/раствор на изменение активности этого иона согласно уравнению Нернста.

Важнейшей характеристикой ионоселективных электродов является селективность. *Селективность* – это мера относительной чувствительности электрода к потенциалоопределяющим ионам по отношению к любым другим присутствующим в растворе ионам.

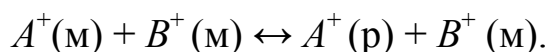
Если в растворе, контактирующем с мембраной, наряду с потенциалоопределяющими ионами *A* будут присутствовать ионы *B*, также влияющие на потенциал мембраны, то ЭДС ячейки и потенциал мембранного ионоселективного электрода описывается уравнением

$$E = E^0 + \theta \lg(a_A + K_{A/B}^{\text{сел}} a_B).$$

Уравнения такого типа называют *уравнениями Никольского*. Они представляют собой расширенное уравнение Нернста, где второй член в скобках выражает степень влияния второго (мешающего, постороннего) иона *B* на нернстовскую функцию потенциалоопределяющего иона *A*. Величину $K_{A/B}^{\text{сел}}$ называют *потенциометрическим коэффициентом селективности*:

$$K_{A/B}^{\text{сел}} = \frac{u_B}{u_A} \cdot K_{A/B}^{\text{обм}}.$$

Здесь $K_{A/B}^{\text{обм}}$ – константа гетерогенного равновесия реакции обмена ионов между мембраной и раствором:



Символом (м) обозначено состояние соответствующих ионов в мембране.

ИСЭ классифицируются по агрегатному состоянию мембраны: твердые, жидкие и газочувствительные. Но независимо от того, какие мембраны, – принцип действия всех ионоселективных электродов имеет общие закономерности.

1. Электроды с твердой мембраной. Электроды содержат мембрану из малорастворимого кристаллического вещества с ионным характером проводимости. Перенос заряда происходит за счет дефектов кристаллической решетки (ионных вакансий, «дырок»). Селективность твердых кристаллических мембранных электродов обусловлена вакансионным механизмом переноса заряда. Вакансии заполняются только определенными подвижными ионами в соответствии с их характеристиками (форма, размер, распределение заряда вакансии).

Распространенными электродами с твердыми мембранами в аналитическом контроле являются следующие электроды: *фторидный электрод* – один из важнейших, специфических электродов. Мембрана состоит из пластинки монокристалла фторида лантана LaF_3 с добавкой европия Eu(II) (EuF_2) для повышения электропроводности мембраны. Селективность такой мембраны обеспечивается строением кристаллической решетки. В мембране из монокристалла LaF_3 ионы F^- обладают высокой подвижностью, передвигаясь в кристаллической решетке согласно схеме



Таким образом, добавление EuF_2 увеличивает количество вакансий и, следовательно, электропроводность мембраны. В результате этого гораздо быстрее устанавливается равновесие в системе электрод–раствор.

Типичным представителем ионоселективных электродов со стеклянными мембранами является стеклянный электрод – прообраз всех мембранных электродов. За 100 лет своего существования (с 1906 г.) стеклянный электрод стал наиболее востребованным инструментом в потенциометрии.

Чаще всего стеклянный электрод (рис. 6) представляет собой трубку с мембраной в форме шарика из специального натриево- или литиевосиликатного стекла, выдуваемого на конце трубки. Трубку выполняют из стекла с гораздо большим (не менее чем на 3 порядка) удельным сопротивлением, чем стекло шарика. Внутри помещают раствор и электрод сравнения; систему герметизируют. Известны варианты конструкций стеклянного электрода: вместо шарика – плоская мембрана (для измерений pH плоских объектов – кожи, бумаги или малых объемов растворов), копьё (для измерений pH внутри объектов – в почве, овощах, мясе и т.п.). Специально для анализа в потоке предложена конструкция тонкостенного капилляра из электродного стекла (исследуемый раствор протекает внутри, система сравнения расположена снаружи).

В последнее время ведущие приборостроительные фирмы выпускают комбинированные стеклянные электроды, совмещающие в одном корпусе индикаторный электрод и электрод сравнения.

Решением проблемы перехода от ионной проводимости в стекле к электронной проводимости металлических токоотводов явилось создание для литий- и натрийсодержащих стекол обратимых твердых контактов.

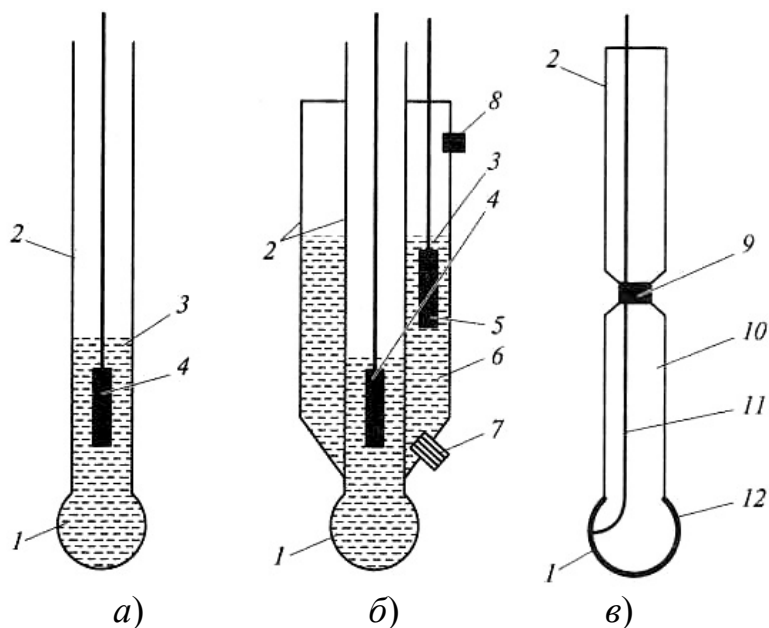


Рис. 6. Схемы стеклянных электродов для измерения pH:

а – классический; *б* – комбинированный;

в – с обратимым твердым контактом на основе сплава;

1 – стеклянная чувствительная к pH мембрана (шарик); *2* – корпус (горловина) из изолирующего стекла; *3* – внутренний буферный раствор, содержащий ионы (например Cl^-), потенциалопределяющие для внутреннего электрода сравнения; *4* – внутренний электрод сравнения; *5* – внешний электрод сравнения; *6* – раствор электролита; *7* – пористая диафрагма; *8* – отверстие с пробкой для пополнения расходуемого раствора равнопроводящего электролита; *9* – вакуумплотный спай; *10* – вакуум; *11* – электронный проводник; *12* – сплав на основе сплавов щелочного металла M , одноименного с ионом металла M^+ в стекле, с нещелочным металлом: сплавы $\text{Li}(\text{Ga})$, $\text{Li}(\text{Sn})$, $\text{Na}(\text{Sn})$

Стеклянные электроды с твердым контактом характеризуются рядом преимуществ по сравнению с «обычными» стеклянными электродами с жидкостным контактом, а именно: высокой воспроизводимостью потенциалов и стабильностью значений E° и 0 внутри одной партии электродов; увеличением времени службы; более широкой температурной областью применения: ниже точки заморозки и выше точки кипения водных растворов; возможностью стерилизации при высоких температурах в случае медицинского использования; более коротким временем релаксации после скачка температуры; большей механической прочностью; возможностью работать в любом положении и в невесомости; отсутствием потребности в драгоценных металлах. Твердый контакт определяет и недостатки стеклянных электродов: некоторое увеличение электрического сопротивления; высокие значения E° , не вписывающиеся в шкалы стандартных измерительных приборов. Эти недостатки легко устранимы и компенсируются достоинствами электродов с твердым контактом.

На начальном этапе все стеклянные мембраны делали очень тонкостенными из-за высокого удельного сопротивления применяющегося в то время повсеместно электродного стекла, что ограничивало их применение в лабораторных условиях. С прогрессом в электронике и разработке составов электродных стекол стало возможным делать более прочные мембраны, и тогда стеклянные электроды стали широко применять для контроля и измерения рН в промышленности. Мембраны современных стеклянных электродов с Н⁺-функцией делают из литиевосиликатных стекол, обладающих меньшим удельным сопротивлением.

Мембраны из кристаллических материалов для ионоселективных электродов делятся на *гомогенные* и *гетерогенные*. Гомогенные мембраны изготавливают из монокристаллов или однородной смеси поликристаллов. Материал гомогенных мембран фактически и является электродно-активным веществом. Гетерогенные мембраны дополнительно содержат связующий материал, обеспечивающий технологическую возможность изготовления мембран в форме пластин. Выбор кристаллического материала для изготовления мембраны определяется его способностью реагировать на изменение концентрации входящих в состав материала ионов в контактирующем с ним растворе. Наряду с этим необходимым является наличие сравнительно высокой ионной проводимости и низкой растворимости в водных растворах при сравнительно больших скоростях (токах) обмена одноименными ионами на границе мембрана/раствор.

Гомогенные мембраны могут быть монокристаллическими и поликристаллическими. Из ионоселективных электродов с монокристаллическими мембранами наиболее широкое применение нашли Р-селективные электроды с мембранами из LaF₃ с небольшими (–2 %) добавками фторида EuF₂ или CaF₂ для повышения проводимости мембраны по ионам F[–].

Лантанфторидные электроды являются наиболее селективными из всех известных электродов с кристаллическими мембранами. Единственным мешающим ионом является OH[–]. Верхняя граница диапазона рН растворов, в которых они могут применяться, составляет 8–9. Оптимальным является диапазон рН 5,0–5,5.

Чаще всего изготавливают ионоселективные электроды с мембраной из поликристаллических материалов. В частности, по электродным характеристикам лантанфторидным электродам с монокристаллическими мембранами практически не уступают их поликристаллические аналоги, которые благодаря меньшей себестоимости изготовления практически вытеснили первые. Из других электродов этого типа наибольшее

распространение получили электроды с мембранами из монокристаллического или поликристаллического Ag_2S , обратимые по отношению как к ионам S^{2-} , так и к ионам Ag^+ в широком диапазоне их концентраций.

Ионоселективный электрод с мембранной из сульфида серебра применяют для измерения концентрации ионов Ag^+ и S^{2-} . На основе сульфида серебра изготавливают различные галогенидные и металлочувствительные электроды. Для этого в сульфид серебра вводят галогениды серебра или сульфиды меди, кадмия, свинца и некоторых других металлов. Электроды на основе сульфида серебра с добавкой соответствующего галогенида серебра (галогенидные электроды) чувствительны к ионам Cl^- , Br^- , I^- , CN^- и др. Введение в сульфид серебра других металлов позволяет получить электрод, чувствительный к ионам этих металлов (металлочувствительные электроды), внесенных со вторым сульфидом (Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} и др.).

Гетерогенные мембраны в качестве электродно-активного вещества содержат практически те же поликристаллы, что и гомогенные мембраны. В качестве инертной матрицы в разное время использовали парафин, полистирол, силиконовую резину, эпоксидную смолу, поливинилхлорид. Добавка инертного связующего упрощает технологию изготовления мембран, но в результате увеличивается их электрическое сопротивление и ухудшается стабильность электродных характеристик. В настоящее время более распространены электроды с твердыми гомогенными мембранами, чем с гетерогенными. Последние создают в тех случаях, когда отсутствует возможность изготовления их гомогенных аналогов.

2. Жидкостные мембранные электроды. Жидкая мембрана – это слой жидкого органического вещества, которое не должно растворяться в исследуемом растворе. Устойчивость мембраны повышается, если органическая жидкость обладает еще и высокой вязкостью.

Общее свойство всех этих органических веществ – способность селективно связывать некоторые ионы небольшого размера. При этом образуются нейтральные ионогенные группы с ионами противоположного знака заряда (в жидком ионообменнике) или заряженные комплексы с нейтральными группами органической природы. Селективность электрода зависит от избирательности этого ионного процесса. К электродам с жидкими мембранами относятся электроды на основе жидких катионитов и жидких анионитов. В качестве жидких катионитов применяют соли с крупными органическими анионами (например диалкилфосфаты), а жидких анионитов соли – с крупными гидрофобными катионами (например тетраалкиламмонийные соли).

Пластифицированные полимерные мембраны (ППМ) являются частным случаем жидких мембран, представляющих собой раствор электродно-активного вещества в несмешивающемся с водой органическом растворителе. Они представляют собой полимерную пленку (чаще всего поливинилхлоридную), набухшую в растворе электродно-активного вещества. В этой системе полимер выполняет функцию твердофазного носителя электродно-активного материала мембраны, не оказывающего влияния на его электродные свойства. Необходимость в таком носителе обусловлена техническими проблемами реализации гальванической ячейки с жидкой мембраной. Повышенный интерес к ППМ объясняется практически неограниченными: выбором жидких электродно-активных веществ. Выделяют два основных электродно-активных вещества, применяемых для изготовления ППМ: жидкие ионообменники (катиониты и аниониты); нейтральные переносчики (ионофоры). Электродно-активные вещества – ионофоры обладают широкими возможностями для создания мембранных электродов, обратимых по отношению к катионам различного типа. Селективность электродов с мембранами, содержащими ионофоры, по отношению к одинаковым потенциалопределяющим ионам выше, чем электродов с мембранами, содержащими жидкие иониты, благодаря высокой селективности комплексообразования.

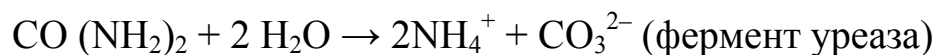
Одним из лучших жидких электродов является К (калий)-селективный электрод с мембраной на основе валиномицина (органическое вещество). Этот электрод пригоден для решения сложной аналитической задачи – определения калия в присутствии 10^4 -кратного избытка натрия.

3. Газовые (газочувствительные) электроды. Занимают особое место в потенциометрических методах анализа. Системы газового электрода применяются для определения газов (NH_3 , SO_2 , NO_2 , CO_2 , H_2S , различных газообразных органических веществ), растворенных в жидкостях. Система газового электрода включает ионоселективный электрод и электрод сравнения, контактирующие с небольшим объемом вспомогательного (приэлектродного) раствора. Этот раствор отделен от исследуемого раствора прослойкой или гидрофобной газопроницаемой мембраной. Вспомогательный (приэлектродный) раствор взаимодействует с определяемым видом газов, при этом изменяется какой-либо его параметр, что фиксирует ионоселективный электрод. Отклик ионоселективного электрода пропорционален парциальному давлению определяемого компонента в анализируемом газе. Отклонения от линейности в области концентрированных по потенциалопределяющему иону растворах, как правило, вызваны

проникновением в мембрану (аниона). На подобных экспериментальных зависимостях такие отклонения наблюдаются при построении графиков по концентрациям потенциалопределяющих ионов вместо активностей. Отклонения в области разбавленных растворов обусловлены несколькими причинами. Среди них основной является влияние собственных ионов, образующихся в результате растворения (выщелачивания) мембраны. Существенным оказывается также влияние сопутствующих примесей, ионов H^+ (или ионов OH^- в случае анионной функции ионоселективного электрода), всегда присутствующих в водных растворах, ионов фонового электролита. В разбавленных растворах эти факторы становятся соизмеримыми с влиянием потенциалопределяющих ионов A^+ или B^{2+} . Промышленное производство газовых сенсоров различного типа в мире достигает миллиардов штук в год в связи с необходимостью контроля процесса сгорания топлива в автомобилях, газовых и мазутных печах, в металлургии и т.п. Из них на первом месте находятся кислородные сенсоры, в которых твердым электролитом является диоксид циркония, стабилизированный добавками оксида иттрия. В качестве электродов чаще всего выступает платина, нанесенная на твердый электролит. Разрабатываются различные варианты как твердых электролитов, так и электродов. Среди последних не только металлы, но и оксиды с электронной проводимостью и металлическим токоотводом.

4. Ферментные электроды. Ферментный (энзимный) электрод – это сенсор, в котором мембрана ионоселективного электрода покрыта слоем гидрофильной среды; в ней иммобилизован раствор фермента, реагирующего с органическим или неорганическим веществом (субстратом). В растворе появляется потенциал, определяющий для данного электрода ион. Если в результате этой реакции выделяется газ, для которого имеется газочувствительный электрод, то его и используют вместо простого ионоселективного электрода, что дополнительно повышает специфичность ферментного электрода.

Примером ферментативной реакции, используемой в ферментных электродах, служит реакция гидролиза мочевины с помощью фермента уреазы:



В этом случае для определения продуктов реакции в ферментном электроде можно применить ионоселективные электроды с NH_4^+ или CO_3^{2-} -функцией в варианте регистрации соответствующих ионов, или превратить их в газообразные формы NH_3 и CO_2 и применить соответствующие газочувствительные электроды.

Система фермент–субстрат обратима: можно покрыть мембрану электрода известным количеством субстрата и по времени его полного превращения судить об активности фермента, а также его активатора или ингибитора.

Ферментные электроды принадлежат к классу потенциометрических биосенсоров. В них возможно использование не только предварительно выделенных ферментов, но и ферментов, содержащихся в культурах бактерий, биологических тканях (срезы печени, мышцы, кишки, части растения и т.п.). Кроме ферментативных реакций можно использовать реакции с участием гормонов, а также потенциометрический контроль реакций антитело/антиген, лежащих в основе иммуноанализа (иммуносенсоры).

В качестве рабочего диапазона активностей (концентраций) принимают область линейности электродной функции ионоселективного электрода. Нижняя граница этого диапазона соответствует абсциссе точки пересечения экстраполированного нернстовского участка электродной функции и экстраполированного плато, проявляющегося на кривой при полной потере чувствительности электрода к ионам A^+ или B^{2+} (рис. 7).

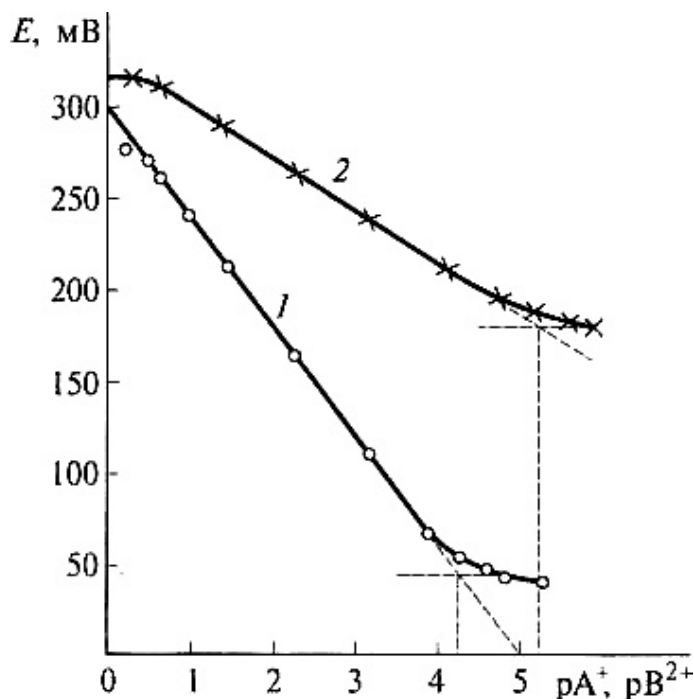


Рис. 7. Выполнение уравнения Нернста для однозарядных A^+ (1) и двухзарядных B^{2+} (2) катионов. Диапазон ионоселективного электрода может захватывать и часть нелинейного участка кривой до этой границы (погрешность определения в этой области существенно увеличивается)

Оценка селективности ионоселективных электродов

Способность проявлять, например, A^+ -функцию в присутствии ионов B^+ количественно характеризуют потенциометрическим коэффициентом селективности $K_{A/B}^{сел}$; его значение обычно приводят в сертификате к любому серийно выпускаемому ионоселективному электроду.

Для определения значения $K_{A/B}^{\text{сел}}$ IUPAC рекомендует два метода: метод постоянной активности мешающего иона (*fixed interference method*); здесь активность ионов B^+ постоянная; активность ионов A^+ определенным образом меняется; метод отдельных растворов (*separate solution method*).

Метод постоянной активности мешающего иона. На рис. 8 штрих-пунктирная линия 4 отвечает предполагаемой нернстовской зависимости $E = f(pa_A)$ в интервале pa_A от 0 до 5. Сплошные линии 1, 2 рассчитаны по уравнению Никольского с заданным значением $K_{A/B}^{\text{сел}} = 10^{-2}$. В области высоких значений aA электрод не реагирует на присутствие ионов B^+ . При определенном соотношении активностей aA и aB наблюдаются отклонения от A^+ -функции, вызванные присутствием в растворе ионов B^+ .

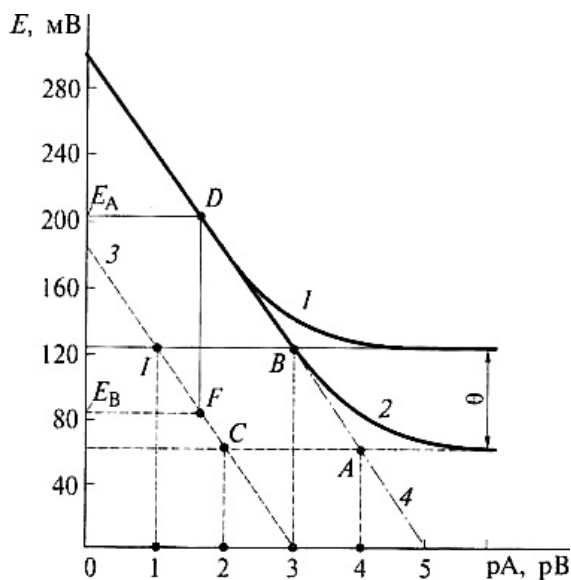


Рис. 8. Методы оценки коэффициентов селективности

Далее кривые выходят на плато, ординаты которых отвечают B^+ -функции электрода (плато отстоят друг от друга по ординате

на величину θ ($\lg(10^{-1}/10^{-2})$). Плато экстраполированы к оси ординат. В точках A и B пересечения линий, продолжающих плато сплошных кривых 1 и 2 соответственно, со штрих-пунктирной нернстовской прямой оба члена в скобках в уравнении вносят одинаковый вклад в ЭДС, т.е. абсциссы точек A и B пересечения соответствуют значению pa_A , при котором $a_A = K_{A/B}^{\text{сел}} a_B$. В точках пересечения $pa_A - pa_B = K_{A/B}^{\text{сел}}$ (здесь $4 - 2 = 3 - 1 = 2$, т.е. $K_{A/B}^{\text{сел}} = 10^{-2}$, что соответствует начальным условиям).

Метод отдельных растворов. Этот метод рекомендован в двух вариантах. Согласно первому варианту поочередно измеряют ЭДС ячейки с мембранным ионоселективным электродом в растворе, содержащем ионы A^+ и не содержащем ионы B^+ (ордината EA для точки D на кривой 1), и в растворе, содержащем ионы B^+ и не содержащем ионы A^+ (ордината EB для точки F на пунктирной линии 3 , отвечающей нернстовской функции для иона B^+), при условии $a_A = a_B$. Тогда получим

$$pK_{A/B}^{\text{сел}} = \frac{E_A - E_B}{\theta}.$$

Согласно второму варианту метода также измеряют ЭДС в «чистых» растворах, содержащих ионы A^+ и B^+ соответственно, но с различными активностями, так чтобы получить линейные участки графиков зависимостей $E = f(pa_A)$, $E = f(pa_B)$ (градуировочные кривые); по ним находят значения pa_A и pa_B , при которых $E_A - E_B$, при этом

$$pK_{A/B}^{\text{сел}} = pa_A - pa_B.$$

Оба рекомендованных метода относятся к идеализированным случаям, когда зависимости $E = f(pa_i)$ для всех ионов подчиняются уравнению Нернста с теоретическим коэффициентом наклона θ/z_i , т.е. когда выполняется уравнение Никольского. Соответствие уравнению Нернста основного потенциалопределяющего иона не означает, что та же зависимость имеет место и для мешающего иона. Все это ограничивает область применения описанных методов оценки $K_{A/B}^{\text{сел}}$ и значимость самого этого показателя.

В качестве альтернативной более реалистичной характеристики селективности ионоселективных электродов рекомендуем указывать отношения концентраций основного и мешающего ионов, при которых начинают наблюдаться отклонения от функции основного иона с заданным значением отклонений.

Важнейшими характеристиками ионоселективных электродов, определяющими возможность получения с их помощью аналитической информации, наряду с диапазонами линейности электродной функции и коэффициентами селективности, являются время отклика, диапазон рабочих температур, дрейф потенциала и время жизни.

Время отклика ионоселективного электрода. Время отклика (*response time*) – это время, за которое потенциал ионоселективного электрода приобретает новое равновесное или стационарное значение после резкого изменения концентрации определяемого иона. Время отклика зависит от типа ионоселективного электрода, наличия мешающих ионов, температуры, разности концентраций, для которых фиксируют скачок потенциала, и направления изменения концентрации. Как правило, в более концентрированных растворах и при переходе от разбавленного к концентрированному раствору время отклика меньше, чем в противоположных случаях. На время отклика влияют также условия предварительной обработки электрода и перемешивание (течение) раствора. Для характеристики времени отклика всегда необходимо указывать, при каком концентрационном скачке и в каких условиях измерений получено то или иное его значение.

Обычно при средних и высоких концентрациях время отклика электродов с твердыми мембранами составляет несколько секунд, а для электродов с ППМ – десятки секунд, достигая нескольких минут в сильно разбавленных растворах. Дополнительным условием определения времени отклика является значение потенциала после скачка концентрации, которое принимают за стационарное, например изменяющееся не более чем на 1 мВ за 2 минуты.

Для работы в проточных системах, при серийных анализах большого числа проб с использованием автоматизированных и компьютеризированных приборов (например современных титраторов или иономеров) нужно знать эмпирическую либо теоретическую зависимость потенциала от времени. Теоретическая зависимость может быть получена при изучении механизма функционирования электрода с тем или иным типом мембраны. При выводе теоретической зависимости рассматривают последовательность процессов, протекающих во времени, и их характеристики: диффузия потенциалопределяющего иона через неподвижный (неперемешиваемый, диффузионный) слой жидкости вблизи мембраны; скорость процесса переноса заряда через границу мембрана/раствор (заряджение двойного слоя); скорость обмена определяемого и мешающих ионов (если такие присутствуют);

диффузия определяемого иона в мембране или ионная взаимодиффузия в мембране, приводящая к возникновению внутримембранного диффузионного потенциала.

Каждый из упомянутых процессов определяется своим характеристическим временем (t).

Для большинства ионоселективных электродов максимальный вклад в скачок потенциала после смены раствора вносит первый процесс, имеющий экспоненциальный характер.

Другие процессы, оказывающие влияние на время отклика, труднее поддаются теоретическому анализу, поэтому чаще предпочтение отдают эмпирическим зависимостям. Суммарный процесс изменения электродного потенциала во времени описывается полуэмпирическим уравнением

$$E(t) = E_n + (E_k - E_n) \exp(-kt),$$

где E_k , E_n – соответственно конечное и начальное значения потенциала (ЭДС); k – эмпирическая постоянная, равная $1/t$ (t – некоторое усредненное характеристическое время).

Используя эти закономерности, с помощью компьютера можно по начальному ходу зависимости $E(t)$ вычислить значение E_k , не дожидаясь его установления.

Диапазон рабочих температур. Стеклянные электроды и электроды с твердыми мембранами можно применять в достаточно широком диапазоне температур – от 0 до 100 °С. Особенно велик этот диапазон у стеклянных электродов с твердым контактом – от 0 до 250 °С. Области применения электродов с ППМ ограничены интервалом от 0 до 50. Ограничения связаны с термической неустойчивостью полимерной матрицы корпуса ионоселективного электрода, а также с испарением растворителя и электродно-активного вещества.

Стеклянные электроды для измерения рН характеризуются так называемой изопотенциальной точкой (или изопотенциальной областью); ее указывают в сертификате. Если градуировочные прямые регистрировать при разных температурах, будет получен пучок таких прямых (изотерм), пересекающихся приблизительно в одной точке. Это и есть изопотенциальная точка. Удобно, когда значение $pH_{\text{изо}}$ лежит в области рН, в которой проводят измерения. В этом случае ошибка, связанная с различием температур рабочих и градуировочных растворов, будет наименьшая.

Дрейф потенциала и время жизни ионоселективных электродов. При проведении измерений в одних и тех же условиях наблюдается изменение ЭДС – дрейф, обусловленный изменением состояния поверхности мембраны, вызванным вымыванием электродно-активного вещества. С этим же фактором в основном связано и время жизни ионоселективных электродов. Для электродов с ППМ оно составляет от нескольких месяцев до года в зависимости от коэффициента распределения электродно-активного вещества между водой и пластификатором и давления паров органического растворителя электродно-активного вещества. Время жизни ионоселективных электродов со стеклянными и другими твердыми мембранами существенно больше, но у некоторых из них приходится периодически обновлять поверхность мембраны путем травления или мягкого шлифования. Во всех случаях важным фактором являются условия хранения ионоселективных электродов. Их желательно хранить без контакта с растворами, электроды с ППМ – в герметичной упаковке.

Детектирующие устройства на основе ионоселективных электродов

Ионоселективные электроды являются наиболее доступным и удобным для практического применения первичным преобразователем сигнала об изменениях в химическом составе анализируемой среды в электрический сигнал. В простейшем случае детектирующими устройствами на основе ионоселективных электродов являются проточные потенциометрические ячейки. Они находят применение в качестве проточных детекторов в жидкостных хроматографах, в автоматизированных системах непрерывного контроля жидких сред.

На основе ионоселективных электродов разработаны специальные детектирующие устройства, ориентированные на специфические объекты анализа. К их числу принадлежат газочувствительные и ферментные (энзимные) электроды. Общим для них является наличие системы фазовых и химических превращений аналитов, чтобы в конечном итоге перейти к регистрации изменений концентрации потенциалоопределяющего иона в водных растворах с помощью обычных ионоселективных электродов.

Своеобразными детектирующими устройствами, использующими ионоселективные свойства мембран, являются ионоселективные полевые транзисторы (ИСПТ). Известны так называемые МОП-системы – металл/оксид/полупроводник (например система Au/SiO₂/Si). Оксид является изолятором, но в нем при наложении внешнего

напряжения возникает канал электронной проводимости. Плотность носителей заряда (ток) как в полупроводнике, так и в проводящем канале регулируется внешним электрическим полем (отсюда термин – «полевой транзистор»).

Электроактивный слой может быть создан гидролизом изолятора (оксид SiO_2 ; иногда на него дополнительно наносят слой Si_3N_4 или Ta_2O_5 , или Al_2O_3). На поверхности появляются ОН-группы, связанные с атомами кремния (или таллия, или алюминия), придающие слою чувствительность к H^+ -ионам (ИСПТ с H^+ -функцией). В качестве электроактивного слоя может также выступать любая ионоселективная мембрана. Наиболее перспективными областями их применения являются медицина и биология.

Вращающийся дисковый электрод

Метод вращающегося дискового электрода в настоящее время стал одним из основных методов экспериментальной электрохимии. Электрод в форме диска, вращающегося в жидкости, отличается важной особенностью: его поверхность является равнодоступной в диффузионном отношении. Это свойство вращающегося диска делает его уникальным инструментом для исследования электрохимических реакций на твердых электродах. Среди электрохимических методов определения коэффициентов диффузии метод вращающегося дискового электрода выделяется сравнительной простотой эксперимента и высокой точностью. Благодаря наличию строгого решения диффузионной задачи и возможности использовать твердые электроды этот метод выгодно отличается, например, от обычного полярографического метода, в котором используется приближенное уравнение Ильковича с введением различных полуэмпирических поправок.

Вращающийся дисковый электрод нашел применение при исследовании процессов электроосаждения металлов и сплавов. Экспериментальные работы по этому вопросу можно разделить на две группы:

- 1) исследование природы поляризации при электроосаждении металлов;
- 2) исследование механизма действия поверхностно-активных добавок.

При изучении процессов анодного растворения металлов и электрополировки метод позволяет количественно определить, происходит процесс в диффузионном или кинетическом режиме по зависимости предельного тока анодного растворения металла от скорости вращения ω электрода.

Метод вращающегося дискового электрода оказался весьма эффективным и при исследовании коррозии металлов. В этом случае скорость суммарного коррозионного процесса определяют неэлектрическим путем: по убыли образца в весе либо по изменению состава раствора, а сопряженные парциальные реакции анодного растворения металла и катодного восстановления деполяризатора исследуют на вращающемся дисковом электроде с наложением внешнего тока.

Теория рассматривает движение жидкости вблизи твердой непроницаемой поверхности. Частицы вязкой жидкости прилипают к поверхности. Таким образом, скорость прилегающих к стенке слоев жидкости равна скорости твердой поверхности.

Толщина диффузионного пограничного слоя на вращающемся диске

$$\delta_d = 1,61 D^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2}.$$

Согласно теории Нернста вся жидкость может быть разделена на две части:

- тонкий неподвижный слой (δ_n) у поверхности;
- остальная часть раствора (интенсивное перемешивание, концентрация постоянная и равна объемной).

Теория Нернста может использоваться для качественной интерпретации процессов переноса вещества.

Если гетерогенные превращения на границе раздела фаз, частным случаем которых являются электрохимические процессы, лимитируются не диффузией, а скоростью собственно гетерогенного превращения, то в этом случае процесс протекает в режиме химической кинетики. Однако часто гетерогенные превращения протекают в режиме смешанной кинетики, когда скорость массопереноса и скорость гетерогенного превращения сравнимы между собой.

В соответствии с теорией Левича плотность предельного диффузионного тока

$$I_d = 0,6 n F S D^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{1/2} C.$$

С увеличением скорости перемешивания электролита толщина диффузионного слоя уменьшается и предельный ток диффузии растет. Предельный ток реакции от перемешивания не зависит. При проведении исследования на вращающемся дисковом электроде можно распознать по пропорциональному возрастанию предельной плотности тока с ростом величины m (m – число оборотов диска в секунду).

Поскольку скорость диффузии зависит от толщины диффузионного слоя, а скорость собственно электрохимического акта определяется перенапряжением, то можно, подбирая перенапряжение и интенсивность размешивания, перевести процесс в режим смешанной кинетики. Следует отметить, что преимущество метода вращающегося дискового электрода перед нестационарными (переменноточковыми) методами заключается в том, что здесь не требуется учитывать или исключать релаксационные и емкостные свойства двойного электрического слоя.

В зависимости от цели исследования для проведения исследования на вращающемся дисковом электроде, соответственно собирается и поляризующая цепь. На рис. 9 показана схема дискового электрода. Дисковый электрод работает только своей нижней торцевой поверхностью. Боковая поверхность диска изолируется покрытием. В качестве покрытия чаще всего используется фторопласт.

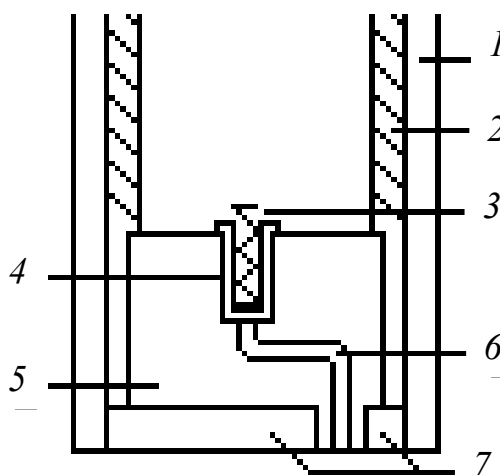


Рис. 9. Схема дискового электрода
с цилиндрическим отверстием:

1 – тефлоновая оболочка; 2 – медная токопроводящая оболочка дискового электрода; 3 – пружинный контакт проволочного электрода; 4 – медная токопроводящая оболочка проволочного электрода; 5 – тефлоновая оболочка; 6 – Pt-проволока; 7 – Pt-диск

Для обеспечения хорошей работы дискового электрода необходимо выполнение следующих условий (рис. 10):

1) идеально гладкая поверхность электрода, достаточно большие его размеры. На практике используются электроды с диаметром от 1–2 мм до нескольких сантиметров;

2) необходима хорошая центровка, колебания диска должны быть минимальными;

3) при наложении меняющегося во времени потенциала на электрод скорость развертки его не должна быть большой, особенно при малых скоростях вращения электрода.

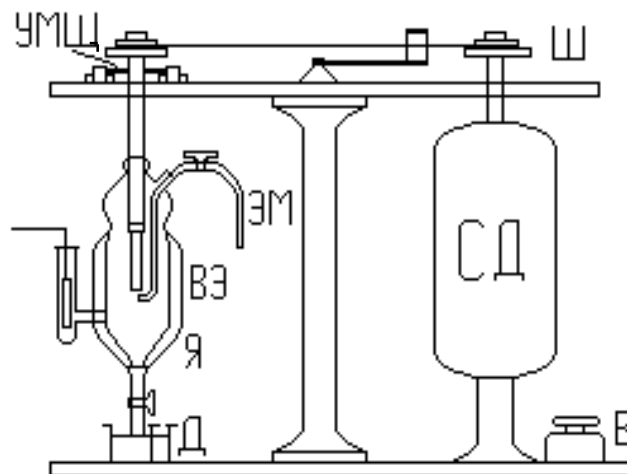


Рис. 10. Схема установки вращающегося дискового электрода:

СД – синхронный двигатель; Я – стеклянная ячейка;
ВЭ – вращающийся электрод; ЭМ – электролитический мостик;
УМЩ – угольно-медная щетка; Ш – шкив; В – выключатель;
Д – держатель ячейки; П – противэлектрод

В методе вращающегося диска нижний предел скорости вращения электрода не должен быть слишком малым. Верхний предел скорости вращения электрода ограничен не трудностью создания соответствующей механической установки, а возможностью появления турбулентного течения вместо ламинарного. Ламинарное течение легче получить с электродом малого радиуса (учитывая размеры не только рабочего электрода, но и окружающего его диэлектрика). Ламинарное течение сохраняется при скоростях вращения электрода ω до 10^4 рад/с, при этом размер электрода не должен быть слишком мал, чтобы не сказались значительные краевые эффекты. Для приведения диска во вращение служит синхронный двигатель мощностью 75 Вт со скоростью вращения 2800 об/мин. Через систему шкивов посредством капроновой нити вращение от двигателя передается вращающемуся дисковому электроду. Токоотвод от вращающегося дискового электрода, проходящий внутри вала, припаивается к медному

коллектору, который при вращении соединяется со щеткой из угольно-медной пасты. Щетка подсоединяется в схему для поляризации электрода. При работе с вращающимся дисковым электродом, как и со всеми электрическими приборами, необходимо соблюдать технику безопасности (ТБ). На рабочем месте необходимо пройти инструктаж по электробезопасности и соблюдать также правила ТБ при работе с химическими реактивами и пожарной безопасности.

Г л а в а IV

ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

Потенциометрические методы анализа. Общая характеристика

В наиболее общем случае потенциометрические методы анализа основаны на измерении ЭДС потенциометрической ячейки, состоящей из индикаторного электрода, равновесный потенциал которого функционально связан уравнением Нернста с активностью определяемых ионов, и электрода сравнения, потенциал которого в условиях выполнения анализа остается неизменным.

В зависимости от природы электродной реакции на индикаторном электроде в рамках потенциометрических методов выделяют два параллельно развивающихся направления: ионометрию и редоксиметрию.

В том и в другом случае потенциометрические методы анализа подразделяют на прямые и косвенные. В прямой потенциометрии аналитическим сигналом, по величине которого определяют концентрацию исследуемого раствора, служит потенциал индикаторного электрода (ЭДС потенциометрической ячейки). В косвенной потенциометрии (потенциометрическом титровании) измеряемый потенциал индикаторного электрода позволяет отслеживать изменение концентрации аналита или титранта и фиксировать конечную точку титрования, а в результате определять аналитический сигнал в титриметрии в размерности объема титранта. Это, как и в случае других вариантов косвенных методов, объясняет термин «косвенная» по отношению к данному варианту потенциометрии.

Прямая потенциометрия

Для определения аналитов используют стандартные аналитические процедуры построения градуировочного графика или процедуры метода добавок.

Градуировочный график в этом случае строят в координатах $E = f(pC_i)$. В пределах выполнимости уравнения Нернста этот график представляет собой прямую линию с угловым коэффициентом $S = \theta/z_i$. Функция считается нернстовской, если коэффициент S отличается от теоретического значения в пределах 1–2 мВ. В противном

случае говорят о субнернстовской или гипернернстовской функции. Если коэффициент S устойчиво воспроизводится, такой ионоселективный электрод можно использовать в прямой потенциометрии.

Измерение ЭДС в прямой потенциометрии с точностью, большей чем 1 мВ, без принятия специальных мер предосторожности (термостатирование, экранирование от электростатических влияний) не имеет смысла. Изменение температуры на 1 градус вызывает изменение коэффициента θ на $-0,2$ мВ. В то же время точность измерения ЭДС определяет точность результатов прямого потенциометрического анализа.

Прямая потенциометрия не представляет интереса как метод лабораторного анализа, когда предъявляются повышенные требования к точности результатов. При этом она является наилучшим методом для создания систем непрерывного контроля состава жидких и газообразных сред, когда важно оперативно зафиксировать факт и масштаб концентрационных изменений в контролируемой среде. При необходимости уточнения результата может быть отобрана специальная контрольная проба и выполнен ее анализ другим, более точным методом или также потенциометрически, но с созданием специальных условий для измерений ЭДС.

Наиболее известной и часто применяемой разновидностью прямой потенциометрии является рН-метрия – измерение, контроль и регулирование рН в водных средах.

Водородный показатель (*pondus hydrogenii*, рН) введен С. П. Л. Зёренсеном (S. P. L Sorensen, 1909) как $-\lg_{\text{CH}^+}$, позднее (1924) как $-\lg_{\text{aH}^+}$. Согласно рекомендациям ГОРАС (2002)

$$\text{pH} = -\lg \frac{m_{\text{H}^+} y_{\text{H}^+}}{m},$$

где m_{H^+} , y_{H^+} – соответственно моляльная концентрация (моль/кг) и коэффициент активности ионов водорода (ионов гидроксония H_3O^+) в водных растворах.

При потенциометрическом определении рН в качестве индикаторного на ион H^+ (H_3O^+) электрода используют: водородный, стеклянный, хингидронный или металлоксидный электроды, потенциалы которых линейно зависят от рН раствора (в пределах выполнения их H^+ -функции). В повседневной аналитической практике предпочтение отдают стеклянным электродам. Значение рН анализируемого раствора (рН) связано с составляющими ЭДС потенциометрической ячейки уравнением

$$\text{pH} = \frac{E_{\text{H}^+} - E_x - E_{\text{ср}} + \Delta\phi_D}{\theta},$$

где E_x – измеряемая ЭДС ячейки в растворе с pH_x ; E_{H^+} – стандартный потенциал индикаторного на ионы H^+ электрода; $E_{\text{ср}}$ – потенциал электрода сравнения.

Потенциометрическое титрование

Как аналитический метод потенциометрическое титрование имеет преимущества перед прямой потенциометрией, так как позволяет определить именно концентрацию, а не активность аналита, и при этом, как все титриметрические методы, обеспечивает большую точность получаемых результатов и не требует предварительного построения градуировочного графика. Часто ионоселективные электроды, не пригодные для прямой потенциометрии, с успехом используются для потенциометрического титрования. При достаточной селективности электрода по отношению к какому-либо иону возможно определение его концентрации в присутствии мешающих ионов.

Все виды титрования – кислотно-основное, комплексонометрическое, редоксометрическое, осадительное – могут осуществляться в потенциометрическом анализе.

Применяют те же способы потенциометрического титрования – прямое, обратное и заместительное (косвенное). Для кислотно-основного потенциометрического титрования используют электроды, индикаторные на ионы H^+ , – стеклянный, металл оксидные; для редоксометрического потенциометрического титрования – инертные (индифферентные): платина, золото, стеклоуглерод и др. Для комплексонометрического и осадительного потенциометрического титрования в настоящее время используют мембранные электроды, индикаторные для ионов, участвующие в реакции титрования.

При осуществлении потенциометрического титрования можно измерить потенциал и рассчитать активность (концентрацию) потенциалоопределяющего иона в любой точке кривой титрования – как до точки эквивалентности, так и после нее.

Потенциометрическое титрование относится к косвенным методам анализа и основано на установлении точки эквивалентности по резкому изменению потенциала индикаторного электрода. Для нахождения конечной точки титрования используют зависимость равновесного потенциала индикаторного электрода от состава раствора. Измеряя потенциал электрода после добавления каждой порции раствора титранта, можно проследить за протеканием химической реакции

в процессе титрования и по полученной кривой титрования найти конечную точку титрования.

Реакции потенциометрического титрования должны протекать строго стехиометрически, иметь высокую скорость и идти до конца. С помощью потенциометрического титрования могут решаться как аналитические, так и физико-химические задачи: определение концентрации одного или нескольких веществ, присутствующих в растворе; определение кажущихся констант диссоциации слабых кислот и оснований; определение константы нестойкости комплексных ионов; определение произведения растворимости; определение нормальных окислительно-восстановительных потенциалов.

По типу реакций, протекающих в растворе, потенциометрическое титрование можно подразделить на следующие виды:

- титрование окислительно-восстановительных систем;
- титрование с образованием малорастворимых соединений;
- титрование кислот, щелочей, солей, подвергающихся гидролизу;
- титрование с образованием комплексных соединений.

Для проведения потенциометрического титрования собирают установку, которая включает источник тока, потенциометр (или рН-метр), гальваническую цепь из двух электродов – сравнительного и индикаторного (например хлорсеребряного и стеклянного), магнитную мешалку, бюретку со стандартным раствором и стакан с исследуемым раствором.

Современные потенциометры дают возможность проводить отсчет ЭДС в милливольты или непосредственно определять значение рН. Единице рН соответствует при комнатной температуре 59 мВ.

В соответствии с инструкцией потенциометр приводят в рабочее состояние, бюретку заполняют исследуемым раствором и включают мешалку. После каждого прибавления стандартного раствора фиксируют ЭДС или рН.

Результаты титрования представляют в виде таблицы или же выражают графически.

Классифицируют методы потенциометрического титрования так же, как обычные титриметрические методы: по характеру лежащих в основе титрования химических реакций. Различают следующие методы: кислотно-основное титрование; методы окисления-восстановления; методы осаждения и комплексообразования.

Кислотно-основное титрование. В качестве индикаторного здесь обычно используют стеклянный электрод, как правило, входящий в комплект серийно выпускаемых промышленностью рН-метров. Потенциометрический метод позволяет провести количественное

определение компонентов в смеси кислот, если константы диссоциации различаются не менее чем на три порядка.

Широкие возможности анализа многокомпонентных смесей без разделения открывает применение неводных растворителей. Например, определение содержания соляной и монохлоруксусной кислот в смеси титрованием водного раствора является сложной задачей в связи с трудностью обнаружения двух скачков титрования. При титровании в ацетоне оба скачка выражены достаточно четко и содержание каждой кислоты в смеси может быть рассчитано.

Комплексонометрическое титрование. Потенциометрическое титрование катионов комплексоном III (ЭДТА) можно проводить с использованием в качестве индикаторного электрода соответствующего металла: титрование солей меди с медным электродом, солей цинка с цинковым и т.д. или подходящего ионоселективного электрода. Однако многие металлические индикаторные электроды необратимы, а число ионоселективных электродов невелико. Для комплексонометрических титрований может быть использован универсальный электрод:



где $\text{Au}(\text{Hg})$ – амальгамированное золото; HgY^{2-} – комплекс ртути с анионом этилендиаминтетрауксусной кислоты.

С помощью ртутного электрода этого типа могут быть оттитрованы любые ионы, которые образуют с Y^{4-} комплексы с константой устойчивости, не превышающей константу устойчивости ртутного комплекса. Это, например, ионы магния Mg^{2+} , кальция Ca^{2+} , кобальта Co^{2+} , никеля Ni^{2+} , меди Cu^{2+} , цинка Zn^{2+} и др.

Титрование по методу осаждения. Индикаторными электродами в методах потенциометрического титрования, использующих реакции осаждения, служат металлические или мембранные электроды, чувствительные к определяемому иону или иону-осадителю. Практически по методу осаждения могут быть определены катионы серебра, ртути, цинка, свинца, анионы хлора, брома, йода и некоторые другие. Смесь галогенидов, например I^- и Cl^- , может быть оттитрована без разделения нитратом серебра.

Серебряный электрод позволяет фиксировать два скачка в ходе такого титрования. Первый скачок свидетельствует об оттитровывании иодид-иона и может быть использован для расчета содержания этого иона, второй скачок относится к окончанию осаждения хлорид-иона. По второму скачку можно рассчитать суммарное содержание галогенидов или концентрацию хлорид-иона, если концентрация иодид-иона будет известна из данных по титрованию до первого скачка.

Окислительно-восстановительное титрование. Кривые окислительно-восстановительного титрования могут быть построены в координатах $E - V$ (титранта). Кривые такого типа имеют более общее значение, так как любое окислительно-восстановительное титрование может быть проведено по измерению E с использованием индикаторного электрода из благородного металла, чаще всего платины.

Способы определения точки эквивалентности

В точке эквивалентности происходит резкое изменение концентрации титруемых ионов, активность которых в растворе определяет потенциал рабочего электрода; следовательно, изменяется и ЭДС элемента. Зависимость ЭДС от количества прибавляемого титранта представляет потенциометрическую кривую титрования. Результаты определения методом потенциометрического титрования более точны, чем при использовании прямой потенциометрии, так как в этом случае вблизи точки эквивалентности небольшому изменению концентрации соответствует большое изменение потенциала индикаторного электрода. Для определения конечной точки потенциометрического титрования можно использовать различные способы (рис. 11).

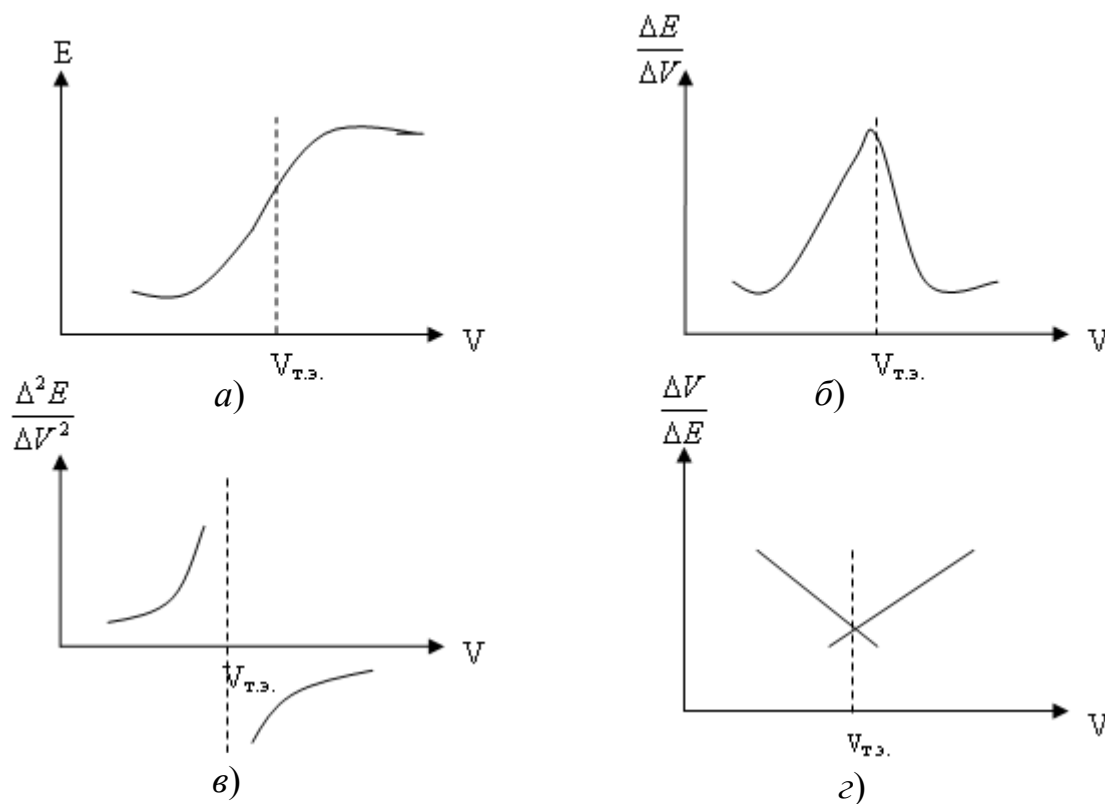


Рис. 11. Кривые потенциометрического титрования:
 а – интегральная кривая; б – дифференциальная кривая;
 в – кривая титрования второй производной; з – кривая Грана

Кривые потенциала (E) или pH-объем титрованного раствора – V (см³). Интегральная кривая титрования является классической кривой. На рис. 11,а представлена кривая титрования соляной кислоты (HCl) гидроксидом натрия (NaOH). Она почти точно воспроизводит теоретическую кривую титрования сильной кислоты сильным основанием. Как видно, в точке эквивалентности происходит резкий скачок ЭДС, вызванный резким изменением потенциала индикаторного электрода. По этому скачку можно определить точку эквивалентности и потом рассчитать содержание соляной кислоты.

Дифференциальные кривые – $\Delta E/\Delta V - V$. Для нахождения точки эквивалентности часто строят дифференциальную кривую в координатах V (рис. 11,б). На точку эквивалентности указывает максимум полученной кривой, а отсчет по оси абсцисс, соответствующий этому максимуму, дает объем титранта, израсходованного на титрование до точки эквивалентности. Определение точки эквивалентности по дифференциальной кривой значительно точнее, чем по простой зависимости $E - V$.

Кривые титрования второй производной $\Delta^2 E/\Delta V^2 - V$. Поскольку производная функции, имеющей максимум, в точке максимума равна нулю, вторая производная потенциала по объему $\Delta^2 E/\Delta V^2$ в точке эквивалентности будет равна нулю. Это свойство также используется для нахождения точки эквивалентности (рис. 11,в).

Метод Грана $\Delta V/\Delta E - V$. В простом и удобном методе Грана точка эквивалентности определяется по графику в координатах $\Delta V/\Delta E - V$. Перед точкой эквивалентности и после нее кривая Грана линейна, а сама точка эквивалентности находится как точка пересечения этих прямых (рис. 11,г).

Достоинства и удобства метода Грана особенно заметны при анализе разбавленных растворов, позволяя определить точку эквивалентности с достаточной точностью вследствие линейности графика.

Графические методы позволяют получить точное значение $V_{\text{экв}}$, не содержащее систематической погрешности, для симметричных кривых титрования, когда определяемый ион и титрант взаимодействуют в соотношении 1:1, а отклик индикаторного электрода к этим ионам характеризуется одинаковой крутизной наклона электродной функции. Надежность фиксирования КТТ тем выше, чем больше различие в потенциалах в точке эквивалентности и вблизи нее. Максимальный скачок потенциала в КТТ наблюдается при использовании индикаторных электродов, обратимых к обоим ионам титруемой системы.

Достоинства и недостатки потенциометрического метода.

Основными достоинствами потенциометрического метода являются: высокая точность; высокая чувствительность; возможность проводить титрования в более разбавленных растворах, чем это позволяют визуальные индикаторные методы; быстрота и простота проведения измерений; возможность автоматизировать процесс титрования. Промышленность выпускает несколько типов автотитраторов, использующих потенциометрические датчики.

Необходимо отметить также возможности определения этим методом нескольких веществ в одном растворе без предварительного разделения и титрования в мутных и окрашенных средах.

Значительно расширяется область практического применения потенциометрического титрования при использовании неводных растворителей. Они позволяют, например, найти содержание компонентов, которые в водном растворе отдельно не титруются, провести анализ веществ, не растворимых или разлагающихся в воде, и т.д.

Потенциометрические измерения относят к группе неразрушающих способов контроля, и анализируемый раствор может быть использован для дальнейших исследований. Погрешность определения при прямом потенциометрическом измерении составляет 2–10 %, при проведении потенциометрического титрования – 0,5–1,0 %.

К недостаткам метода следует отнести невозможность его применения для непрерывного контроля, а также то, что в ряде случаев им нельзя определять малые концентрации.

Электрогравиметрический метод анализа.

Общая характеристика метода

Электрогравиметрический метод анализа относится к физико-химическим методам анализа. В то же время он представляет собой разновидность гравиметрического анализа. Характерной особенностью его является осаждение определяемого элемента путем электролиза на взвешенном электроде.

Этот метод применяется почти исключительно для определения металлов, которые присутствуют в растворах в виде катионов, при электролизе перемещающиеся к катоду и, разряжаясь, осаждающиеся на нем в виде металлов. О количестве выделенного металла судят по увеличению массы катода.

Только очень немногие металлы осаждаются при электролизе на аноде. К ним относятся, например, марганец и свинец, окисляющиеся в процессе электролиза до MnO_2 и PbO_2 .

Полученные на катоде осадки металлов в большинстве случаев вполне удовлетворяют требованиям, предъявляемым и к осаждаемой, и к весовой формам, поэтому электролиз дает возможность очень точно определять содержание некоторых металлов в растворах их солей, а применение соответствующей аппаратуры и проверенных методик позволяет выполнять определения сравнительно быстро. Электрогравиметрический анализ весьма широко применяется на практике, особенно при исследовании цветных металлов и сплавов.

Приборы для выполнения электрогравиметрических измерений

Для поддержания постоянной разности потенциалов в процессе электролиза применяют реостаты различных конструкций. Разность потенциалов обычно измеряют с помощью вольтметров, включенных параллельно электродам в цепь источника постоянного тока.

В качестве источников постоянного тока в электроанализе используют свинцовые или щелочные аккумуляторы. Для преобразования переменного тока в постоянный применяют выпрямители. Силу тока, протекающего через раствор, измеряют с помощью амперметров, включенных в цепь последовательно.

Электролиз сильно ускоряется при перемешивании и подогревании раствора. Перемешивание раствора можно проводить, пропуская через него воздух или азот, а также с помощью мешалок различных конструкций.

В электрогравиметрическом анализе чаще всего применяют платиновые электроды. Для увеличения скорости выполнения анализа им придают, возможно, более развитую поверхность. В большинстве случаев электроды изготавливают в виде сетчатых цилиндров, вставляемых один в другой. Иногда применяют сетчатый катод и свернутый в спираль анод, а также некоторые другие типы электродов. Они употребляются потому, что платина лучше всего удовлетворяет требованиям, предъявляемым к материалу электродов в электрогравиметрическом анализе:

- электроды не должны растворяться ни в процессе электролиза, ни в результате химического взаимодействия с веществами, присутствующими в растворе, в частности с кислотами;
- образующийся при электролизе осадок должен плотно удерживаться на электроде;
- электрод не должен изменяться при хранении на воздухе.

Вследствие высокой стоимости платины часто приходится вместо платиновых электродов применять электроды из менее ценных металлов и сплавов. Однако анод всегда делают из платины, так как в процессе электролиза анод из других металлов может растворяться. Следует все же заметить, что найти равноценный платине по свойствам материал для электродов до сих пор не удалось. Электроды из меди сравнительно легко окисляются кислородом воздуха, что сопряжено с изменением их массы и понижением точности определения.

Некоторые металлы, например цинк, образуют при электролизе соединения с платиной. В результате электрод сильно портится, когда с него удаляют осадок. Чтобы избежать этого, необходимо сначала покрыть платиновый электрод металлом, не действующим на платину, например медью, и вести осаждение определяемого элемента на таком омедненном катоде.

Электрод, на котором происходит осаждение определяемых металлов, должен иметь возможно большую поверхность и возможно меньшую массу, а также не должен препятствовать перемешиванию жидкости. Всем этим требованиям лучше всего удовлетворяют сетчатые электроды. Анодом в большинстве случаев служит платиновая проволока, согнутая спиралью.

Установка для электролиза показана на рис. 12. Катодом служит платиновая сетка 1, натянутая на каркас из толстой платиновой проволоки, а анодом – платиновая спираль 2.

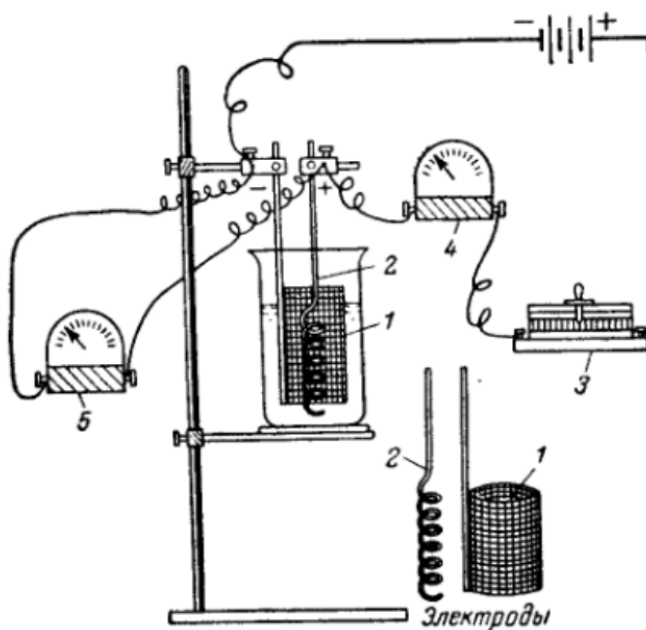


Рис. 12. Установка для электрогравиметрического анализа и ее отдельные части

Приступая к подготовке прибора, нужно помнить, что с электродами необходимо обращаться бережно и осторожно. Не разрешается касаться рабочей части электродов руками, так как при этом электроды загрязняются жиром, а на загрязненной поверхности катода металл не осаждается. Вследствие этого плотность тока на других участках поверхности может возрасти выше допустимой величины. Брать электроды следует за самый верх их стержней. Нельзя также при закреплении стержней в клеммах слишком сильно завинчивать винты.

Прежде чем приступать к сборке прибора, необходимо тщательно очистить электроды от металла, который может частично остаться от предыдущего определения и от других загрязнений. Для этого электроды погружают на некоторое время в горячую разбавленную (1:1) азотную кислоту. После окончания этой операции электроды вынимают из раствора кислоты, и, когда последние капли стекут, тщательно промывают сначала водопроводной, а затем дистиллированной водой. Раствор азотной кислоты выливать не следует, так как им можно пользоваться для работы много раз.

Подготовка анода на этом заканчивается. Что касается катода, то его необходимо перед взвешиванием тщательно высушить. Для ускорения высушивания катод погружают в этиловый спирт, а затем для удаления спирта – в диэтиловый эфир (Осторожно! Огнеопасен, поблизости не должно быть зажженных горелок). Диэтиловый эфир – весьма летучая жидкость (температура кипения 35 °С), для удаления его следует подержать электрод несколько минут достаточно высоко над электроплиткой или над нагретой асбестовой сеткой. После этого катод переносят в весовую комнату и, выдержав его 2–3 мин около весов, точно взвешивают.

В качестве источника тока лучше пользоваться свинцовым аккумулятором с напряжением около 2 В. Пользуются и другими источниками тока, например щелочными аккумуляторами, сухими батареями или сетью постоянного тока, но тогда нужное напряжение 2 В устанавливают по вольтметру 5 с помощью включенного в цепь реостата 3 (см. рис. 12). Можно также пользоваться переменным током, но в этом случае применяют выпрямители (например селеновые). При обычной площади катода (около 100 см²) и указанных ниже количествах реактивов при напряжении ~2,0 В создается необходимая для нормального течения процесса плотность тока.

Условия выполнения электрогравиметрических измерений

Для проведения электролиза необходимо приложить к электродам напряжение, превышающее ЭДС поляризации. Наименьшее напряжение, которое необходимо приложить к электродам для того, чтобы вызвать непрерывный электролиз данного электролита, называется его напряжением разложения.

При электролизе нужно учитывать силу тока в цепи. Чем больше сила тока, тем больше плотность тока и тем больше в единицу времени на поверхности электрода выделится определяемый металл. Следовательно, тем быстрее закончится электролиз и анализ в целом.

Однако при слишком большой величине плотности тока осадок получается рыхлым (губчатым), непрочным связанным с электродом. Причина этого в том, что при слишком большой плотности тока скорость разрядки ионов определяемого металла становится больше скорости их подвода к электроду. Поэтому раствор около катода начинает настолько обедняться ионами, что на катоде начинает восстанавливаться водород, пузырьки которого разрыхляют осадок. Введение комплексообразующих компонентов предотвращает выделение водорода и способствует получению прочных однородных осадков металлов.

Многие металлы, например Zn, Sn, Pb, при низких плотностях тока выделяются в виде непрочного слоя. Основной причиной этого является присутствие в электролите растворенного кислорода и примесей окислителя. При малых плотностях тока процесс электроосаждения протекает медленно и сопровождается нежелательным явлением дендритообразования (ветвистых кристаллов). По этим причинам количественные электрогравиметрические определения обычно проводят при относительно средних плотностях тока, практически это 0,01–0,02 А/см².

Условия электролиза должны быть выбраны так, чтобы происходило выделение только одного металла, а не их смеси, и чтобы выход по току составлял 100 %.

По условиям проведения различают электрогравиметрический анализ с внешним и внутренним электролизом.

Метод внешнего электролиза. Электрогравиметрический анализ с внешним электролизом выполняют, налагая на электроды напряжение от внешнего источника стабилизированного постоянного напряжения, обеспечивающего на электродах потенциал, равный или близкий к потенциалу выделения определяемого металла.

Ионы более электроотрицательных металлов, чем определяемый, не осаждаются на электроде при этом значении потенциала из анализируемого раствора.

Ионы более электроположительных металлов, которые тоже могут выделяться при этом значении потенциала, удаляют из анализируемого раствора или перед анализом (например осаждением) или устраняют их мешающее влияние (например, комплексообразованием). В закомплексованном состоянии такие ионы имеют потенциал электроосаждения ниже потенциала осаждения определяемого иона металла, поэтому несоосаждаются вместе с ними и не влияют на массу электрода.

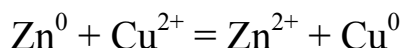
Метод внутреннего электролиза. Электрогравиметрический анализ иногда можно выполнить в накоротко замкнутом гальваническом элементе. При этом не требуется внешнего источника тока, так как осадок выделяется за счет энергии гальванического элемента.

Если в раствор соли анализируемого металла опустить две пластинки (электроды) – одну платиновую, а другую – из какого-либо более электроотрицательного металла, чем определяемый, и замкнуть их вне раствора металлическим проводником, то по цепи начнет протекать электрический ток. Находящиеся в растворе ионы металла разряжаются на катоде (платине), образуя осадок металла. Процесс начинается с выделения более электроположительного металла из находящихся в растворе металлов.

При наличии в растворе катионов нескольких металлов, подобрав соответствующие аноды (алюминий, цинк, кадмий, железо, свинец), удастся точно отделить некоторые элементы друг от друга.

Например, отделение меди от цинка можно проводить в нейтральной среде, применив в качестве анода никель, или в аммиачной среде в присутствии тартрата аммония, используя в качестве анода алюминий.

Например, ионы меди будут количественно выделяться из раствора на платиновом катоде, если этот электрод соединить с цинковым анодом, погруженным в раствор соли цинка. Реакцию в элементе можно представить следующим образом:



Если реакция протекает до установления равновесия, то практически все ионы меди будут удалены из раствора. Этот способ носит название внутреннего или самопроизвольного электролиза.

Приборы для анализа внутреннего электролиза могут иметь различное устройство. В приборах одного типа оба электрода непосредственно погружены в анализируемый раствор. В приборах другого

типа имеется пористая диафрагма, отделяющая анодное пространство от катодного. Катодное пространство заполняют анализируемым раствором, а анодное – каким-либо другим подходящим электролитом.

Метод внутреннего электролиза применяют главным образом при анализе цветных металлов, преимущественно для определения малых количеств посторонних примесей.

Помимо простоты установки преимущество метода внутреннего электролиза перед обычным электролизом состоит в относительно высокой селективности. Правильный выбор анода позволяет устранить совместное осаждение многих элементов. Например, использование свинцовой пластинки в качестве анода позволяет предотвратить мешающее влияние всех металлов с более отрицательным потенциалом, чем у пары ион свинца–металлический свинец.

Электрогравиметрический метод находится на стыке электрохимического и гравиметрического методов анализа. Основными преимуществами электрогравиметрического метода являются: простота, достаточная точность (погрешность определения составляет 0,1–0,2 %) и экспрессность метода, позволяющие применить этот метод к анализу цветных металлов и их сплавов; метод исключает фильтрование осадка (в гравиметрии – самый длительный и утомительный процесс); возможность анализа многокомпонентных смесей путем подбора электролита или потенциала электрода.

Ограничением метода являются его применимость к относительно небольшому числу элементов, необходимость сравнительно больших содержаний определяемых веществ, а также длительность анализа.

Кондуктометрический метод анализа.

Общая характеристика

Кондуктометрия является старейшим, самым простым и наименее селективным из электрохимических методов анализа. Метод возник в 1885 г., когда Кольрауш выяснил зависимость электропроводности от концентрации. В 1923 г. метод вошел в практику аналитических лабораторий (Кольтгоф), а в 60-е гг. XX в. появились первые кондуктометрические детекторы в жидкостной хроматографии. Кондуктометрический метод анализа основан на измерении электропроводности раствора:

$$W = 1/R,$$

где W – электропроводность раствора; R – сопротивление раствора. Аналитическим сигналом могут служить либо электропроводность

раствора, либо его сопротивление. Сигнал формируется в межэлектродном пространстве и возникает за счет диссоциации молекул на ионы и миграции ионов под действием внешнего источника напряжения. По этой причине методом кондуктометрии можно анализировать только растворы электролитов. По способу выполнения различают *прямую кондуктометрию* и косвенную (кондуктометрическое титрование). В кондуктометрии используется *кондуктометрическая ячейка* – это стеклянный сосуд с двумя идентичными электродами, выполняющими одинаковые функции, между которыми находится раствор электролита. Геометрическая форма сосуда влияет на измеряемую величину, так как растворы являются трехмерными проводниками. Важнейшая характеристика кондуктометрической ячейки – это *константа ячейки* (сосуда):

$$k = l / S,$$

где l – расстояние между электродами; S – площадь поверхности электродов. Электроды изготавливают из платины, платинированной платины (платина, покрытая платиновой чернью) или нержавеющей стали. Они должны быть одинаковыми, инертными, параллельно расположенными, жестко закрепленными ($l = \text{const}$), с одинаковой площадью поверхности ($S = \text{const}$). В качестве измерительных приборов используют *кондуктометры* (для измерения электропроводности) или *мосты переменного тока* (для измерения сопротивления). В зависимости от частоты переменного тока различают *низкочастотную* (50 Гц) и *высокочастотную* (>1 МГц) кондуктометрию.

Удельная электропроводность (χ) – это электропроводность 1 см^3 раствора, находящегося между электродами с площадью $S = 1 \text{ см}^2$ и расстоянием между ними $l = 1 \text{ см}$. Единица измерения – См/см. χ – аддитивная величина, она определяется наличием всех ионов в растворе:

$$\chi = \alpha C (z^+_{\lambda^+} + z^-_{\lambda^-}),$$

где α – степень диссоциации; C – концентрация, моль экв/см³; z^+ и z^- – заряды ионов; λ^+ и λ^- – подвижности ионов. Таким образом, аналитический сигнал не избирателен, поэтому по величине χ нельзя получить информацию о качественном составе раствора; определить содержание вещества в смеси. Величину χ измеряют непосредственно (кондуктометром) или рассчитывают по результатам измерения сопротивления R (мост переменного тока):

$$\chi = k/R,$$

где k – константа ячейки. Факторы, влияющие на аналитический сигнал: природа электролита; степень диссоциации (α) – чем больше α ,

тем больше χ ; подвижность ионов электролита (λ^+ и λ^-): чем больше λ , тем больше χ ; природа растворителя; диэлектрическая проницаемость; вязкость (η): чем больше η , тем меньше χ (так как уменьшаются подвижности ионов λ); температура (t): чем больше t , тем больше χ (так как увеличиваются скорость теплового движения и степень диссоциации α , а также уменьшается η , следовательно, измерения надо проводить при *постоянной температуре*; концентрация электролита (C): · в разбавленных растворах зависимость $\chi = f(C)$ – линейная; в концентрированных – наблюдаются отклонения от линейности (рис. 13). Причины отклонений от линейности в области больших концентраций: уменьшение скорости движения ионов из-за усиления межйонных взаимодействий; для сильных электролитов – усиление тормозящих эффектов (*электрофоретического* и *релаксационного*); увеличение вязкости; · ассоциация ионов в ионные пары, которые не проводят ток.

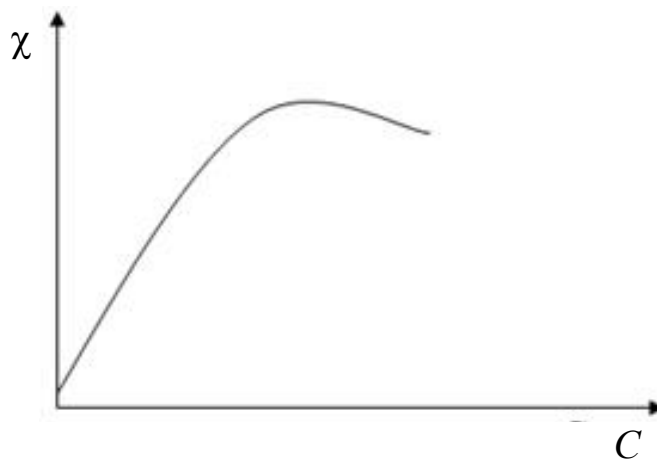


Рис. 13. Зависимость удельной электропроводности от концентрации

Следовательно, измерения надо проводить в разбавленных растворах.

Эквивалентная электропроводность (λ) – это электропроводность раствора, содержащего 1 моль эквивалент электролита, измеренная при расстоянии между электродами $l = 1$ см. Единица измерения λ – $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}/\text{моль экв.}$ Эквивалентную электропроводность нельзя измерить, ее рассчитывают по формуле

$$\lambda = 1000 \chi / C,$$

где C – молярная концентрация эквивалента. Фактор, влияющий на эквивалентную электропроводность – природа электролита:

$$\lambda = \alpha (\lambda^+ + \lambda^-),$$

где α – степень диссоциации, λ^+ и λ^- – подвижности ионов,

здесь $\lambda^+ = F U,$

где F – число Фарадея; U – скорости движения ионов.

В разбавленных растворах при $C = 0$ степень диссоциации $\alpha = 1$, следовательно: $\lambda_0 = \lambda_{+0} + \lambda_{-0}$ (закон независимого движения ионов, уравнение Кольрауша).

Аппаратура для проведения метода

Ячейка для измерения электропроводности состоит из двух платиновых электродов \mathcal{E}_1 и \mathcal{E}_2 , впаянных в стеклянный сосуд, в который помещают анализируемый раствор (рис. 14).

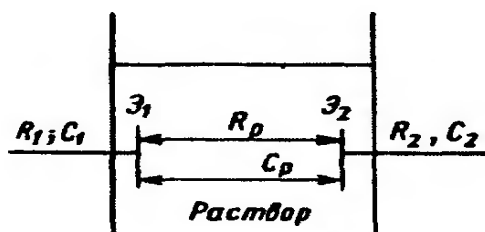


Рис. 14. Ячейка для кондуктометрических измерений

Электрический эквивалент этой ячейки (рис. 15) состоит из активного сопротивления раствора между электродами R_p , сопротивлений проводников R_1 и R_2 , а также параллельно включенных емкостей двойного слоя на электродах C_1 и C_2 и межэлектродной емкости C_p .

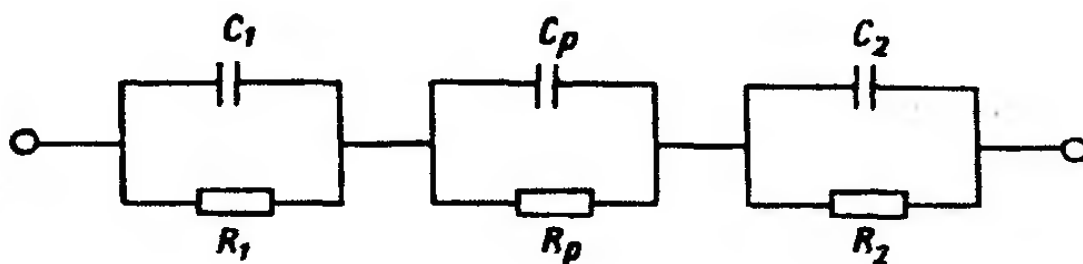


Рис. 15. Электрический эквивалент двухэлектродной ячейки

Ячейку подключают к источнику переменного тока частотой порядка 1000 Гц. Постоянный ток нежелателен, так как вызывает электролиз раствора. При достаточно большой площади поверхности электродов (для этого их платинируют, т.е. покрывают платиновой чернью) заметного изменения концентрации не происходит и поэтому

сопротивлениями R_1 и R_2 можно пренебречь. Так как площадь поверхности электродов A велика, а расстояние между обкладками молекулярного конденсатора l мало (порядка радиуса нона), то из соотношений

$$C \sim A/l \text{ и } R_c = l/(\omega C),$$

где C – емкость; ω – частота переменного тока, следует, что емкость C большая, R_c мало. Поэтому можно пренебречь и емкостями C_1 и C_2 . Если сопротивление раствора не очень велико, электроды можно расположить на значительном расстоянии друг от друга. В этом случае емкость C_p будет мала, а сопротивление этого конденсатора R_c будет велико по сравнению с сопротивлением раствора R_p . Поэтому ток будет проходить только через R_p и при таких условиях ячейка пригодна для измерения активного сопротивления раствора, следовательно, его удельной электропроводности.

Активное сопротивление R_p можно измерить с помощью моста Уитстона (рис. 16).

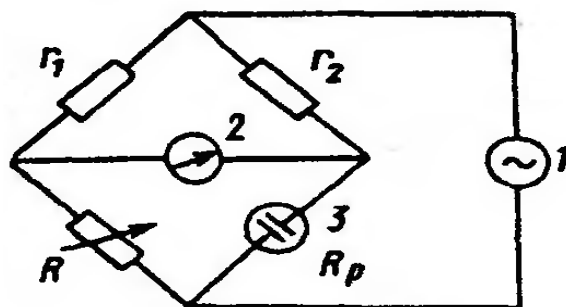


Рис. 16. Мост Уитстона:

I – источник переменного тока; 2 – индикатор тока; 3 – ячейка

Он состоит из четырех сопротивлений: измеряемого сопротивления R_p , калиброванного магазина сопротивления R и двух сопротивлений на концах проволочного реохорда r_1 и r_2 . Величины сопротивлений R , r_1 и r_2 можно подобрать такими, чтобы индикатор тока показал отсутствие тока в диагонали моста. Сопротивления r_1 и r_2 берут постоянными, а R подбирают в процессе измерения. В простейшем случае индикатором тока могут служить телефонные наушники. Можно использовать гальванометр переменного тока или (после выпрямления) гальванометр постоянного тока или осциллограф. Для компенсации реактивного сопротивления параллельно сопротивлению R включают емкость C . Звуковой генератор служит для питания моста переменным током с частотой порядка 1000 Гц.

Конструкции измерительных ячеек весьма разнообразны. В прямой кондуктометрии обычно применяют ячейки с жестко закрепленными в них электродами. В методах кондуктометрического титрования наряду с ячейкой этого типа часто используют так называемые погружные электроды, позволяющие проводить титрование в любых сосудах, в которых можно разместить электроды.

Прямая кондуктометрия

Методы прямой кондуктометрии основаны на том, что в области разбавленных и умеренно концентрированных растворов электропроводность растет с увеличением концентрации электролита. Здесь непосредственно определяют концентрацию электролита по электропроводности раствора (если между этими величинами имеется линейная зависимость). В практической работе обычно используют заранее построенную градуировочную кривую зависимости электропроводности раствора от концентрации тех или иных электролитов. В связи с относительно близкими значениями подвижностей ионов кондуктометрические измерения дают информацию главным образом лишь об общей концентрации ионов в растворе. Малая селективность кондуктометрического метода является одним из его существенных ограничений. Поэтому прямая кондуктометрия мало применяется в аналитической химии. Причина этого заключается в том, что электропроводность является величиной аддитивной и определяется присутствием всех ионов в растворе.

В настоящее время кондуктометрические измерения довольно широко используют для расчета констант равновесия, в частности, констант диссоциации кислот и оснований. Данные по электропроводности растворов применяют также для определения растворимости малорастворимых соединений. Кондуктометрическим методом можно исследовать кинетику химических реакций, когда участниками или продуктами реакции являются ионы. Прямые кондуктометрические измерения используют для контроля качества воды, применяемой в химической лаборатории, и современные установки для перегонки или деминерализации воды снабжаются кондуктометрическими датчиками – кондуктометрами для измерения удельной электропроводности растворов. Детекторы по электропроводности применяются в ионной хроматографии.

Кондуктометрическое титрование

Измерения электропроводности растворов широко применяют в титриметрическом анализе для определения точки эквивалентности

(кондуктометрическое титрование). В методах кондуктометрического титрования измеряют электропроводность раствора после добавления небольших определенных порций титранта и находят точку эквивалентности графическим методом с помощью кривой в координатах $\kappa - V$ (титранта).

Для кондуктометрического титрования пригодны кислотно-основные или осадительные реакции, сопровождающиеся заметным изменением электропроводности вследствие образования малодиссоциирующих или малорастворимых соединений.

В методе хронокондуктометрического титрования титрант подается в анализируемый раствор непрерывно или небольшими одинаковыми дозами через строго определенные промежутки времени. Одновременно на диаграммной ленте самописца производится соответственно непрерывная или точечная запись кондуктометрической кривой в координатах показание прибора–время. Показания прибора пропорциональны электропроводности. Концентрация вещества в этом методе рассчитывается по времени, затраченному на титрование. Так как скорость подачи рабочего раствора постоянна и точно известна, время титрования прямо пропорционально объему реактива, израсходованному на титрование. Идея хронокондуктометрического титрования используется в конструкции различных автотитрантов, выпускаемых промышленностью.

К достоинствам метода кондуктометрического титрования относится возможность высокоточных измерений даже в очень разбавленных растворах. В термостатированной ячейке погрешность для $1 \cdot 10^{-4}$ М растворов не превышает 2 %. В отличие от титриметрии с визуальными индикаторами кондуктометрическое титрование пригодно для анализа окрашенных или мутных растворов. Графический способ нахождения конечной точки титрования позволяет избежать трудностей, возникающих из-за замедления реакции вблизи конца титрования и снижающих точность фиксирования конечной точки. Иногда с помощью кондуктометрического титрования можно проводить последовательное определение компонентов смеси, например, можно титровать кислоты с различающимися константами.

Высокочастотное титрование

Методы высокочастотного титрования основаны на использовании токов высокой частоты – от нескольких до десятков МГц. Установки для высокочастотного титрования во многом отличаются от установок обычной низкочастотной кондуктометрии. Ячейка с анализируемым раствором при высокочастотном титровании помещается

или между пластинками конденсатора, или внутри индукционной катушки (рис. 17).

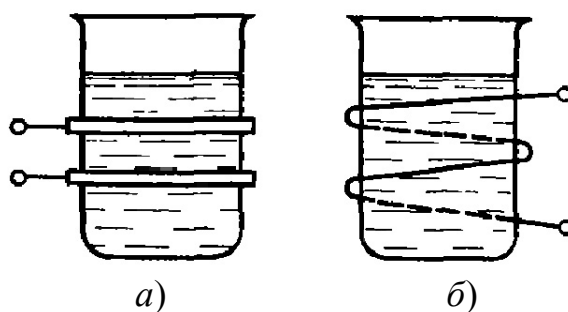


Рис. 17. Ячейка для высокочастотного титрования:
a – емкостная (*C*-ячейка); или *б* – индуктивная (*L*-ячейка)

Соответственно этому в первом случае ячейку называют конденсаторной, или емкостной, или *C*-ячейкой, а во втором – индуктивной, или *L*-ячейкой. При высокочастотном титровании исследуемый раствор помещают в высокочастотное электромагнитное поле измерительного прибора, в котором частота циклов в 1 с достигает более миллиона. Затем в титруемый раствор постепенно приливают стандартный раствор титранта, реагирующего с определяемым веществом. В ячейках высокочастотного титрования электроды не соприкасаются с исследуемым раствором, что является одним из существенных достоинств метода. Изменения в ячейке, происходящие в результате реакции титрования, вызывают изменения в режиме работы высокочастотного генератора. Индуктивная *L*-ячейка с анализируемым раствором включается в цепь колебательного контура (помещается внутрь катушки индукции). Изменение состава раствора при титровании в такой ячейке вызывает изменение индуктивности, что легко фиксируется микроамперметром через несложную схему. В конденсаторных *C*-ячейках при титровании раствора вследствие изменения диэлектрической проницаемости происходит сдвиг рабочей частоты генератора, что устанавливается с помощью измерительного конденсатора. При построении кривой титрования показания прибора откладывают как функцию объема добавленного титранта. Промышленно выпускаются стандартные высокочастотные титраторы.

Электрическая и электрическая эквивалентная схемы измерительной ячейки емкостного типа изображены на рис. 18.

Основным достоинством метода высокочастотного титрования является возможность анализа любых агрессивных сред, так как электроды с анализируемым раствором не соприкасаются.

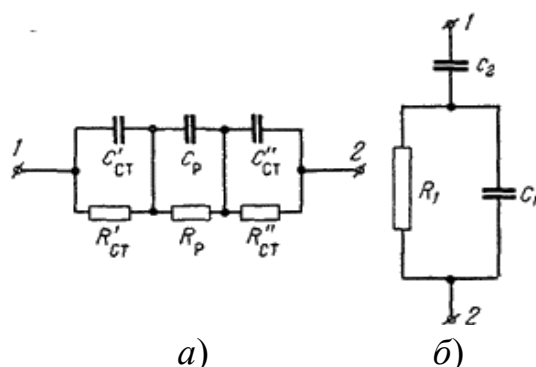


Рис. 18. Электрическая (а) и электрическая эквивалентная (б) схемы измерительной ячейки емкостного типа

Электроды можно поместить, например, с наружной стороны трубопровода, по которому протекает жидкость, и получать таким образом информацию о составе раствора в любой момент времени. Методом высокочастотного титрования с успехом могут быть проанализированы различного рода мутные растворы, взвеси, эмульсии, окрашенные растворы и т.д. Кривые высокочастотного титрования имеют такой же вид, как и кривые обычного кондуктометрического титрования.

Практическое применение метода

Прямое измерение электропроводности является наиболее эффективным методом контроля качества дистиллированной воды в лабораториях, технической воды в так называемых тонких химических или фармацевтических производствах, в технологии водоочистки и оценке загрязненности сточных вод, теплотехнике (питание котлов) и т.д. Кондуктометрические датчики с успехом применяются в автоматизированных схемах контроля производства в некоторых отраслях химической, текстильной и пищевой промышленности, гидроэлектromеталлургии и т.д. Методом кондуктометрии осуществляют контроль операций промывки осадков и регенерации ионитов. Используя экстракцию дистиллированной водой, определяют чистоту малорастворимых осадков или органических препаратов. На методе прямой кондуктометрии основаны конструкции солемеров и других кондуктометрических устройств, позволяющих определять олеум, а также различные соли в минеральной, речной и морской водах, физиологических жидкостях и др. Определение электропроводности — один из методов контроля качества пищевых продуктов: молока, вин, напитков и т.д. Прямая кондуктометрия применяется и для определения влажности органических растворителей, газов, твердых солей, текстильных материалов, бумаги, зерна и т.д. Часто анализируемые образцы предварительно сжигают, а выделяющиеся газы поглощают подходящими растворами. По электропроводности поглотителей

определяют количество газов (в частности CO_2 , NO_2 , SO_2), следовательно, содержание соответствующих элементов, например С, N, S, в металлах, сплавах и органических соединениях.

Обширную область применения имеет кондуктометрическое титрование. Сильные минеральные кислоты (хлорная, соляная, азотная и др.) титруются щелочью при больших и достаточно малых концентрациях (рис. 19).

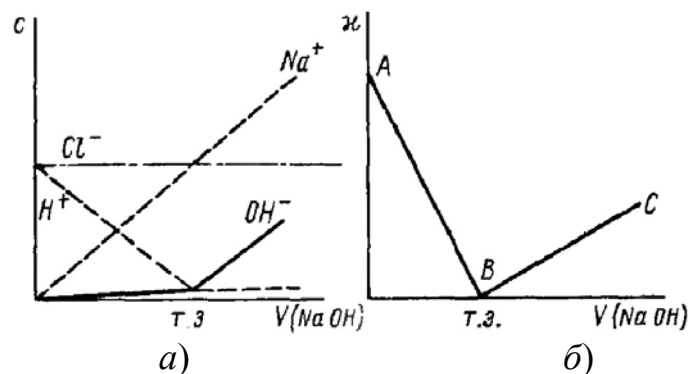


Рис. 19. Кондуктометрическое титрование сильной кислоты:
а – изменение концентрации ионов при титровании; б – изменение удельной электропроводности (ТЭ – точка эквивалентности)

Так же титруются сильные основания (гидроксиды натрия и калия) сильными кислотами. Легко титруются муравьиная, уксусная и другие кислоты средней силы. Кривые кондуктометрического титрования ряда органических кислот (янтарной, адипиновой и др.) при титровании слабым основанием имеют более резко выраженный излом в точке эквивалентности, чем кривые титрования сильным основанием. Эти кислоты титруют раствором аммиака, причем в реакцию вступают оба протона. Слабые основания могут титроваться сильными и слабыми кислотами. Легко титруются, например, этаноламины растворами уксусной кислоты. Аминокислоты (глицин, аланин, валин и др.) титруются сильными основаниями (рис. 20).

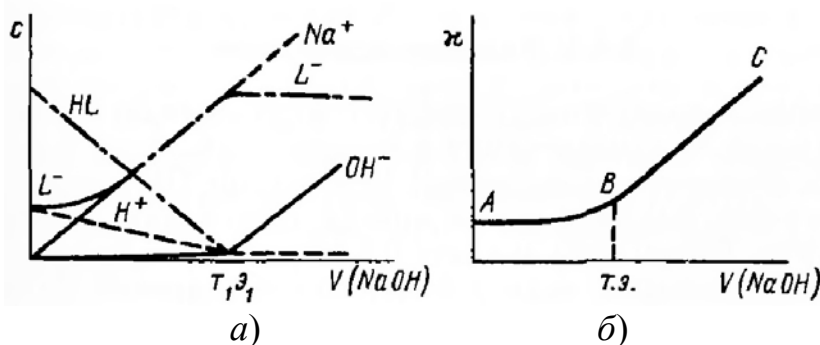


Рис. 20. Кондуктометрическое титрование слабой кислоты:
а – изменение концентрации частиц; б – изменение удельной электропроводности при титровании

Особенно широкие возможности титрования различных электролитов и их смесей открывает применение органических и водно-органических растворителей: водно-диоксанового, водно-ацетонового, водно-спиртовых, ледяной уксусной кислоты и др. В этих растворах анализируются трех-, четырех- и пятикомпонентные смеси (например, смеси $\text{HCl} + \text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$; $\text{NaOH} + \text{NaBO}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{CH}_3\text{COONa} + \text{NaNO}_2$ и др.).

Кондуктометрически могут быть оттитрованы смеси слабых кислот, смеси слабых оснований, смеси сильной и слабой кислот, а также смеси кислот или оснований с солями слабых кислот или слабых оснований (рис. 21).

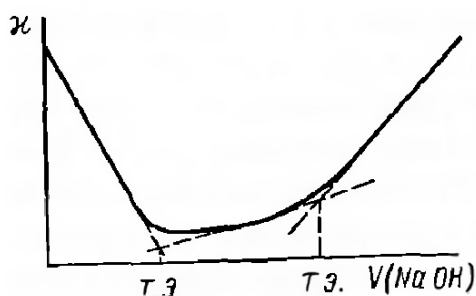


Рис. 21. Кривая кондуктометрического титрования смеси сильной и слабой кислот

Методом кондуктометрического титрования определяют многие катионы и анионы. Нитратом серебра титруют хлорид, бромид, йодид, цианид, тиоцианат, оксалат, ванадат, тартрат, салицилат и некоторые другие анионы. Титрование ацетатом или хлоридом бария применяют для определения сульфата, хромата, карбоната, оксалата, цитрата и других анионов обычно при добавлении в анализируемый раствор спирта. Сульфаты таким методом определяют в природных водах и аналогичных объектах.

Кондуктометрическое титрование раствором ЭДТА применяется для определения Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} и других катионов. Кондуктометрическим титрованием можно определить общую жесткость воды.

Широкие возможности для развития новых методов анализа открывает использование неводных растворителей. Высокочастотное титрование проводят в ледяной уксусной кислоте, диметилформамидах, смесях диоксан–вода, ацетон–вода и других смешанных растворителях. В ледяной уксусной кислоте методом высокочастотного титрования можно определять хлорную кислоту в присутствии азотной кислоты по взаимодействию с раствором пиридина, серную кислоту

можно титровать в присутствии 20-кратного количества фосфорной, что представляет практический интерес в производстве фосфатов. В ледяной уксусной кислоте титруют также алкалоиды, антибиотики и другие продукты фармацевтической промышленности.

Образование малорастворимых сульфатов бария, галогенидов серебра и других осадков составляет основу определения анионов в природных водах и промышленных стоках методом высокочастотного титрования.

Более широкое применение получили кондуктометрические методы, в которых измеряются электропроводность пленки гигроскопичного вещества в зависимости от количества поглощенной влаги. В качестве таких пленок особенно часто используют хлорид лития, а также окислы алюминия, селена и некоторых других элементов.

Метрологическая характеристика метода

Кондуктометрические методы характеризуются высокой экспрессностью, простотой и доступностью измерительных приборов, удобством работы и достаточной точностью. Ценной особенностью кондуктометрических методов является возможность автоматического и дистанционного анализа. Прямые кондуктометрические измерения имеют погрешность 1–2 %, при соблюдении специальных условий она снижается до 0,2 %.

Погрешность кондуктометрического титрования без термостатирования растворов обычно оценивается величиной примерно в $\pm(2+3)$ %. Термостатирование растворов существенно увеличивает точность метода. Чувствительность метода высокочастотного титрования составляет 10^{-3} М.

Полярографический метод анализа. Общая характеристика метода

Классический полярографический метод с применением ртутного капаящего электрода был разработан и предложен в 1922 г. чешским ученым Ярославом Гейровским. Отличительными особенностями полярографического метода анализа являются: быстрота аналитического определения, не превышающая нескольких минут; большая чувствительность, позволяющая вести аналитические определения очень малых количеств исследуемого вещества; независимость результатов определений от индивидуальных особенностей экспериментатора, так как о них судят по объективным показаниям чувствительного гальванометра; возможность одновременно вести определение нескольких

элементов, не прибегая к предварительному их разделению. Полярнографическим методом можно определять как неорганические, так и органические вещества, способные восстанавливаться или окисляться на поверхности электродов при прохождении постоянного электрического тока. Полярнографический метод дает возможность определять примеси металлов, содержащиеся в технических образцах в количестве порядка 0,001 %, с точностью в среднем до 1 %

Принцип полярнографического метода

Полярнографический метод анализа основан на использовании концентрационной поляризации, возникающей в процессе электролиза, на электроде с малой поверхностью. По характерной кривой, показывающей изменение силы тока в процессе электролиза в зависимости от приложенного напряжения, можно определить качественный и количественный состав анализируемого вещества. Кривая силы тока в момент восстановления анализируемого иона поднимается резко вверх, образуя полярнографическую волну. По расположению этой волны можно судить о качественном составе электролита; по высоте волны – о концентрации восстанавливающегося иона [1].

Общие теоретические основания метода

Если приложить разность потенциалов к электродам, опущенным в раствор электролита, и постепенно увеличивать эту разность потенциалов, то вначале ток через раствор протекать почти не будет. При увеличении разности потенциалов до величины, достаточной для разложения электролита, сила тока резко возрастает. Эту величину разности потенциалов называют потенциалом разложения. Если взять один из электродов с малой поверхностью, другой – с большой поверхностью, то при пропускании через раствор постоянного электрического тока основное изменение концентрации будет наблюдаться у электрода с малой поверхностью. Такое явление обусловлено высокой плотностью тока на электроде. По мере повышения разности потенциалов между электродами увеличивается сила тока, протекающего через раствор, и плотность тока на малом электроде. Постепенное повышение напряжения и связанное с этим возрастание плотности тока на малом электроде приводит в конечном итоге к такому моменту, когда все движущиеся к катоду ионы успевают разрядиться. Приэлектродный слой пополняется ионами из раствора медленнее, чем протекает процесс разрядки на поверхности электрода. В этом случае дальнейшее повышение разности потенциалов не вызывает заметного возрастания силы тока, протекающего через раствор.

Уравнение Ильковича для величины диффузионного тока

При установившемся подвижном равновесии, когда количество восстановленных ионов становится равным количеству ионов, продиффундировавших к ртутному катоду, сила тока становится постоянной. Такую силу тока, при которой достигается полный разряд всех ионов анализируемого вещества, поступающих в приэлектродное пространство за счет диффузии, называют предельным или диффузионным током. Скорость диффузии вещества из раствора более высокой концентрации в раствор более низкой концентрации пропорциональна разности концентраций обоих растворов. Поэтому диффузионный ток пропорционален концентрации определяемого иона в растворе. Зависимость силы диффузионного тока от концентрации выражается уравнением, выведенным Ильковичем:

$$Id = 0,627nFD^{1/2}m^{2/3}\tau^{1/6}C,$$

где Id – сила тока; n – число электронов, принимаемых ионом при восстановлении; D – коэффициент диффузии иона; m – масса ртути, вытекающей из капилляра в 1 с; τ – период капания; C – концентрация определяемого иона.

Капельный ртутный катод. Ближе всего соответствует требованиям, предъявляемым к микроэлектроду для полярографии, капельный ртутный катод. Такой электрод представляет собой ртуть, вытекающую по каплям из капилляра с определенной скоростью. Поверхность капельного ртутного катода по составу и размерам остается постоянной. Ртуть непрерывно обновляется. Вследствие этого потенциал восстановления каждого иона сохраняется на определенном уровне. Образование амальгамы при выделении катионов металла на поверхности ртутного капельного катода и стекание ее на дно электролизера, а также постоянное обновление поверхности его за счет вытекания ртути и замены одной капли другой способствует приближению условий проведения анализа на капельном электроде к идеальным.

Полярографический фон. Если в растворе присутствуют только ионы анализируемой соли, то перенос тока от одного электрода к другому осуществляется ионами растворенной соли. Эти ионы под действием электрического тока передвигаются: к катоду – катионы и к аноду – анионы. Скорость движения ионов под действием электрического тока зависит от многих факторов: разности потенциалов между электродами, диаметра и заряда анализируемого иона, его концентрации в растворе и ряда других причин. Поэтому перенос ионов

под действием электрического тока искажает процесс полярографического определения и сильно затрудняет проведение анализа. Однако если в анализируемый раствор добавлена другая соль, разложение которой наступает при большей разности потенциалов, чем это требуется для определяемого вещества, то катионы фона также движутся к катоду, но они не разряжаются при заданном потенциале. Таким образом, доля участия ионов определяемого вещества в переносе тока уменьшается. Если концентрация добавленной соли велика по сравнению с концентрацией анализируемого вещества, то практически весь ток переносится ионами добавленной соли. В этом случае скорость движения ионов анализируемого вещества под действием электрического тока приближается к нулю и им можно пренебречь. Индифферентную соль, добавляемую для устранения движения ионов анализируемого вещества под действием электрического тока, называют полярографическим фоном или просто фоном. Для того чтобы постоянный электрический ток, протекающий через раствор, не вызывал заметного движения ионов анализируемого вещества, концентрация фона должна в 100–1000 раз превышать концентрацию определяемой соли. Поэтому полярографические определения применимы для анализа незначительных примесей вещества в растворе.

Полярографическая кривая. Кривая зависимости силы тока от напряжения показана на рис. 22. По оси абсцисс отложена разность потенциалов между электродами, по оси ординат – значения силы тока, протекающего через раствор. На участке кривой от нуля до А электролиз не протекает. Соответственно по мере возрастания напряжения не происходит практически изменения силы тока в цепи. Сила протекающего тока весьма невелика. Ток в этом месте вызывается заряджением ртутной капли и восстановлением примесей. На этом участке кривой потенциал разложения анализируемого вещества не достигается.

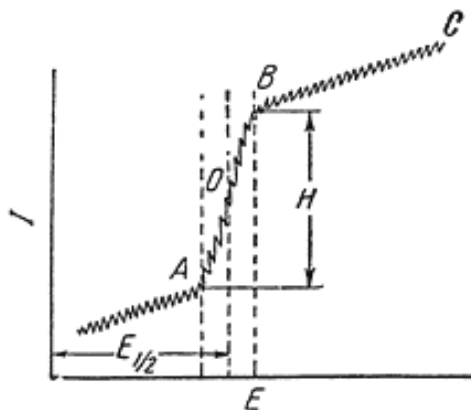


Рис. 22. Вольтамперная кривая

На участке от A до B незначительное повышение разности потенциалов вызывает резкое возрастание силы протекающего через раствор тока. Этот участок характеризует собой нормальное прохождение процесса электролиза, сопровождающегося все более интенсивным обеднением приэлектродного слоя. Участок от B до C характеризует собой процесс, когда все находящиеся в приэлектродном слое ионы анализируемого вещества успевают разрядиться. Скорость диффузии меньше скорости выделения ионов. Этот участок характеризуется неизменностью тока в цепи при постепенном повышении разности потенциалов между электродами. Изображенную на рис. 23 кривую зависимости силы тока, протекающего через раствор, от напряжения между электродами называют вольтамперной, или полярографической, кривой, или полярографической волной. Полярографическая волна характеризует собой как количество анализируемого вещества, так и его характер.

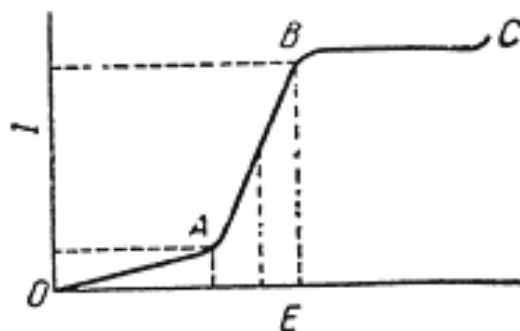


Рис. 23. Определение потенциала полуволны и высоты полярографической волны:

E – потенциал полуволны; H – высота полярографической волны

Высота волны H характеризует предельный ток и дает, таким образом, возможность определить концентрацию анализируемого вещества. Если расстояние от точки A до точки B разделить пополам и из полученной точки опустить перпендикуляр на ось абсцисс, то он отсечет на ней определенный отрезок, характеризующий потенциал, необходимый для достижения половины предельного тока. Потенциал середины полярографической волны называют потенциалом полуволны $E^{1/2}$. Потенциал полуволны не зависит от концентрации растворенного вещества, а только от природы восстанавливаемого иона. Поэтому потенциал полуволны служит качественной характеристикой присутствующего в растворе иона.

Методика анализа. Для анализа какого-либо вещества полярографическим методом его прежде всего переводят в раствор. Затем

создают необходимую среду и удаляют мешающие полярографическому определению примеси. Большие неудобства для полярографирования создают вещества с потенциалами, близкими к потенциалу восстановления определяемого элемента или более низкими. Заметно мешает определению и растворенный кислород. Для удаления мешающих веществ широко применяют осаждение, комплексообразование, окисление – восстановление и т.п. Для удаления растворенного кислорода, восстанавливающегося на катоде, через раствор пропускают водород, в щелочные растворы добавляют Na_2SO_3 . Подготовленный к анализу раствор, свободный от посторонних примесей, помещают в электролизер (рис. 24). Включают постоянный электрический ток и постепенно повышают напряжение.

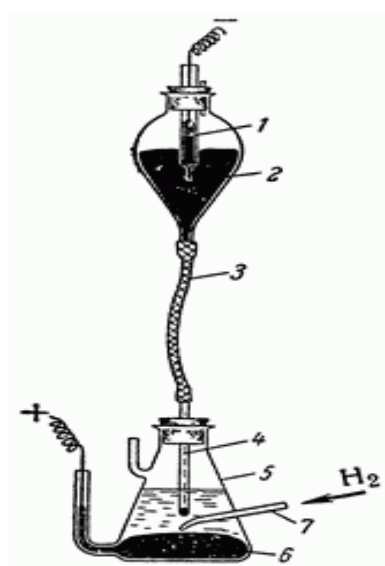


Рис. 24. Схема простейшего капельного ртутного катода:

1 – трубка с ртутью и платиновым контактом; 2 – резервуар со ртутью, питающей капельный ртутный катод; 3 – резиновая трубка, соединяющая резервуар со стеклянным капилляром; 4 – стеклянный капилляр, через который поступает ртуть (ртутный катод); 5 – электролизер; 6 – слой ртути, соединенный с платиновым контактом (ртутный анод); 7 – боковая трубка для пропускания водорода или азота с целью вытеснения кислорода

По мере непрерывного увеличения напряжения регистрируют происходящее при этом изменение силы тока в зависимости от напряжения. На основании полученных данных строят полярографическую кривую. Для количественных определений в полярографии применяют метод калибровочных кривых, метод стандарта или метод добавок.

При применении метода калибровочных кривых снимают несколько полярограмм стандартных образцов. По высоте волны h и концентрации C строят калибровочную кривую. По высоте волны неизвестного образца определяют его концентрацию по калибровочной кривой. Для анализа методом добавок наливают определенный объем анализируемого вещества и получают волну определяемого вещества h_A . Затем добавляют к раствору 1–3 мл стандартного раствора определяемого вещества и снова снимают полярограмму. Получают суммарную волну $h_{\text{общ}}$.

Полярографы. Для полярографического анализа применяют приборы, называемые полярографами (рис. 25). Они бывают визуальные и автоматические. Последние позволяют отсчитывать силу тока и напряжение по кривой зависимости силы тока от напряжения, автоматически записываемой специальным прибором.

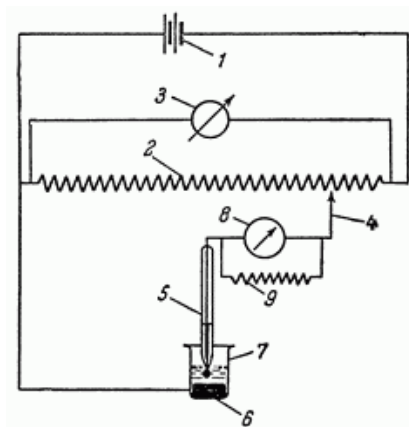


Рис. 25. Схема полярографической установки:

- 1 – батарея аккумуляторов; 2 – реохорд; 3 – вольтметр;
4 – подвижной контакт; 5, 6 – электроды; 7 – электролизер;
8 – гальванометр; 9 – сопротивление

С помощью внешнего источника тока I напряжение подается на реохорд 2. Напряжение на реохорде измеряется вольтметром 3. Постепенным передвижением подвижного контакта 4 дают все увеличивающееся напряжение на электроды 5, 6. Сила тока, возникающего при этом в цепи, измеряется посредством чувствительного гальванометра 8. Так как при одной и той же чувствительности гальванометра нельзя снимать полярограммы в растворах различных концентраций, то параллельно гальванометру подключают градуированное сопротивление (шунт) 9.

Полярография – это электрохимический метод анализа с использованием ртутного капающего электрода, основанный на зависимости

силы тока от напряжения. Полярография широко используется в металлургии, фармацевтической промышленности, геологии, органической химии, медицине, электрохимии для определения ряда ионов, в санитарно-химическом анализе для исследования пищевых продуктов на содержание солей тяжелых металлов, а также поверхностных вод на содержание солей хрома, свинца, цинка, меди. Несмотря на широкое применение, данный метод имеет ряд недостатков: токсичность ртути, ее довольно легкая окисляемость в присутствии веществ-окислителей, относительная сложность используемой аппаратуры.

Методы анализа, основанные на расшифровке поляризационных кривых (вольтамперограмм), полученных в электролитической ячейке с поляризующимся индикаторным электродом и неполяризующимся электродом сравнения, называют вольтамперометрическими. Анализ вольтамперограмм позволяет получить качественную и количественную информацию о веществах, восстанавливающихся или окисляющихся на микроэлектроде (деполяризаторах), а также о характере электродного процесса.

Для регистрации вольтамперограмм применяют двух- и трех-электродные ячейки. Двухэлектродная ячейка состоит из индикаторного электрода и электрода сравнения. Особенностью ячейки является очень большое различие площадей поверхности электродов. Поскольку площадь поверхности микроэлектрода значительно меньше площади поверхности электрода сравнения, плотность тока на микроэлектроде во много раз (десятки тысяч) больше, чем на электроде сравнения. Поэтому налагаемое извне напряжение заметно влияет на микроэлектрод и он поляризуется. Плотность тока на электроде сравнения значительно ниже и обычно полагают, что он не поляризуется (потенциал его остается постоянным). Однако при регистрации вольтамперограмм может протекать довольно заметный ток, поэтому в исследовательских работах, особенно если целью является измерение потенциала полуволны, рекомендуется применять трех-электродную ячейку.

Кроме указанных электродов она содержит еще вспомогательный электрод (платиновая проволочка или пластинка, слой ртути на дне ячейки), служащий токоотводом от индикаторного электрода. В этом случае ток через электрод сравнения не протекает, и он сохраняет потенциал постоянным.

В качестве электродов сравнения в вольтамперометрии применяют чаще других насыщенный каломельный (табулированные величины потенциалов обычно дают относительно этого электрода), а также хлоридсеребряный.

Индикаторными электродами служат микроэлектроды из ртути, платины и токопроводящих углеродных материалов (графит, стекло-углерод).

Индикаторные электроды, изготовленные из платины или графита, отличаются от капающего ртутного электрода, во-первых, тем, что они имеют другой интервал поляризации, и, во-вторых, что их поверхность во время регистрации вольтамперограммы не возобновляется.

Если к электродам, опущенным в раствор электролита, приложить разность потенциалов от внешнего источника ЭДС, то потенциалы электродов отклоняются от равновесных значений, рассчитываемых по уравнению Нернста. Через границу раздела электрод-электролит потечет ток, и электрод будет поляризован. На таком электроде при определенном потенциале его относительно раствора будет проходить электрохимическая реакция: при отрицательной поляризации (т.е. на катоде) ионы будут восстанавливаться, получая электроны от катода, либо до свободных атомов, либо с понижением степени окисления.

Если электрод поляризован положительно (анод), то при подходе к нему ионы будут отдавать электроны и окисляться. При этих процессах во внешней цепи, соединяющей электроды, течет ток. Ионы, подходящие к поляризованному электроду, отдавая ему (или получая от него, если электрод – катод) электроны, действуют деполяризующе на этот электрод, т.е. снимают поляризацию, вызванную приложенной извне разностью потенциалов, поэтому их называют ионами-деполяризаторами.

Если взять один из электродов с малой поверхностью (ртутный капельный или твердый микроэлектрод – материал Pt, графит), а другой – с большой поверхностью, то поляризоваться будет электрод с малой поверхностью, а потенциал другого электрода при приложении внешней ЭДС практически остается постоянным. В качестве электрода с постоянным потенциалом используется либо донная ртуть (если поляризуемый электрод ртутно-капельный), либо насыщенный каломельный электрод. В таком случае приложенное к электродам напряжение от внешнего источника будет практически целиком определять потенциал электрода с малой поверхностью. Сопротивление раствора не принимают во внимание, так как в раствор специально вводится полностью диссоциированный фоновый электролит.

Рассмотрим процессы, происходящие на твердом микроэлектроде (Pt).

Пусть в растворе присутствуют ионы, способные восстанавливаться на Pt-электроде. (Pt-электрод в этом случае играет роль катода). Процесс восстановления ионов начинается при достижении определенной величины потенциала на электроде (так называемого потенциала разряда) (рис. 26).

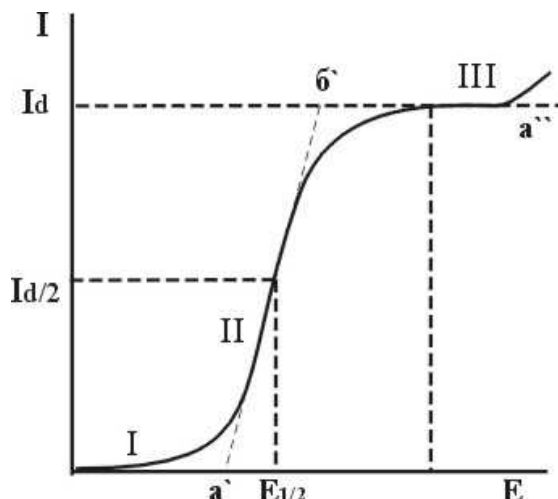


Рис. 26. Вольт-амперная кривая (волна)

Если поданный извне потенциал меньше потенциала разряда ионов, находящихся в растворе, то электрохимического процесса восстановления не происходит, и такой электрод, находящийся под потенциалом, отличающимся от равновесного, называется идеально поляризованным (участок I на рис. 26).

При этом ток через границу раздела электрод–раствор и во внешней цепи или не течет, или очень мал (остаточный ток).

Когда при повышении разности потенциалов (напряжения) между электродами на катоде будет достигнут потенциал восстановления (точка a'), ионы начнут разряжаться на катоде и сила тока в цепи начнет возрастать.

Дальнейшее повышение потенциала будет приводить к росту тока, так как электрохимический процесс на электроде будет протекать интенсивнее (участок II на рис. 26). По мере разрядки концентрация ионов у поверхности электрода уменьшается, рост тока при увеличении потенциала замедляется и, наконец, прекращается (точка b'). Далее сила тока остается практически постоянной, т.е. процесс разрядки ионов лимитируется скоростью диффузии ионов из объема раствора в приэлектродное пространство.

Продиффундировавшие к электроду ионы тотчас разряжаются, и постоянство тока определяется постоянством скорости диффузии.

Такой ток (участок III на рис. 26) называется предельным диффузионным током (I_d) и его величина определяется концентрацией ионов-деполяризаторов в объеме раствора (C_0). Точка а" соответствует потенциалу разряда другого иона.

Рассмотрим некоторые закономерности, лежащие в основе количественных определений.

Скорость диффузии W при стационарных условиях выражается соотношением (закон Фика)

$$W = DS (C_0 - C_s) / \delta,$$

где D – коэффициент диффузии иона; S – площадь электрода; C_0 и C_s – концентрация ионов в объеме раствора и у поверхности электрода; δ – толщина диффузионного слоя (путь диффузии).

Сила тока

$$I = nFW,$$

где n – число электронов, участвующих в электрохимическом процессе разрядки иона; F – число Фарадея:

$$I = nFDS(C_0 - C_s) / \delta.$$

Когда ток достигает значения предельного диффузионного тока (I_d), концентрация ионов в приэлектродном пространстве C практически равна нулю, так как все подходящие к электроду ионы быстро разряжаются. При постоянных условиях опыта $SnFD/\delta$ – величина постоянная, т.е.

$$I_d = kC.$$

Для повышения чувствительности метода согласно вышеприведенным формулам необходимо уменьшить толщину диффузионного слоя δ . Обычно это достигается вращением твердого микроэлектрода и/или перемешиванием раствора.

Среди недиффузионных механизмов доставки ионов основное значение имеет их миграция под действием электрического поля электрода. Возникающий при этом миграционный ток необходимо устранить, так как он может вызвать неконтролируемый вклад в общий ток и непропорциональность его концентрации. Подавление миграционного тока достигается введением в раствор в достаточной концентрации фоновго электролита со значительно отличающимся потенциалом разряда, чем у иона-деполяризатора и поэтому не участвующего в электрохимической реакции восстановления. Ионы фоновго электролита экранируют электрод, уменьшая движущую силу миграции под действием электрического поля практически до нуля.

Зависимость силы тока от приложенного напряжения E , приведенная на рис. 26, отражающая процесс поляризации и деполяризации электрода, называется вольтамперной, или полярографической (в случае, если электрод – ртутно-капающий), кривой и в простейшем случае имеет вид волны.

В случае обратимого электродного процесса она описывается следующим уравнением:

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

где E – величина приложенного напряжения; $E_{1/2}$ – потенциал полу-волны (потенциал, при котором сила тока $I = I_d / 2$). В этом случае это уравнение переходит в $E = E_{1/2}$, т.е. потенциал полуволны не зависит от силы тока, и от концентрации восстанавливающегося иона и является качественной характеристикой иона в растворе данного фонового электролита.

Определение $E_{1/2}$ составляет основу качественного вольтамперометрического анализа. Аналогичным образом могут быть рассмотрены и описаны процессы анодного окисления иона-деполяризатора.

Разновидностями вольтамперометрии являются: прямая вольтамперометрия, инверсионная вольтамперометрия и амперометрическое титрование.

Амперометрическое титрование

Одним из методов данного анализа является амперометрическое титрование. Впервые данный метод был предложен в 1927 г. чешским ученым Я. С. Гайворонским. Однако в 40–50 гг. XX столетия многими учеными, в том числе автором данного метода Я. С. Гайворонским, данный термин был раскритикован, так как они не соглашались с названием «амперометрическое» титрование, предложенным И. М. Кольтгофом в 1939 г. Чешские химики считали необходимым сохранить за предложенным ими в конце 1920-х гг. методом такое название, которое отражало бы неразрывную связь этого метода с его источником – полярографией, например «поляриметрическое титрование», подобно тому, как титриметрический вариант потенциометрии называют потенциометрическим титрованием. Однако предложенный И. М. Кольтгофом термин «амперометрическое», отражающий природу измеряемой величины, т.е. тока, получил всеобщее признание. В дальнейшем этот термин был узаконен. В быстром признании термина «амперометрическое титрование» сыграло роль еще одно обстоятельство, а именно, все больший отход амперометрического

титрования от полярографии в том смысле, что вместо ртутного капяющего электрода – основного инструмента полярографии – теперь для индикации конечной точки применяют главным образом не ртутный, а различные твердые электроды, а та область электрохимического анализа, которая раньше называлась полярографией, сейчас является частным случаем более широкого понятия, характеризуемого понятием «вольтамперометрия». В соответствии с этим полярограммы, снимаемые не на ртутном, а на твердых электродах, правильнее называть вольт-амперными кривыми.

Амперометрическое титрование представляет собой объемный метод анализа, в котором для индикации конечной точки используется явление диффузионного тока, наблюдаемое на ртутном капельном или вращающемся платиновом электроде. Амперометрическое титрование сочетает объемные и полярографические методы анализа. Полярографический метод основан на пропорциональности между величиной диффузионного предельного тока электрода и концентрацией вещества, участвующего в электрохимическом процессе.

На рис. 27 показаны примеры полярограмм: зависимостей величины тока, проходящего через исследуемый раствор, от приложенного к катоду потенциала.

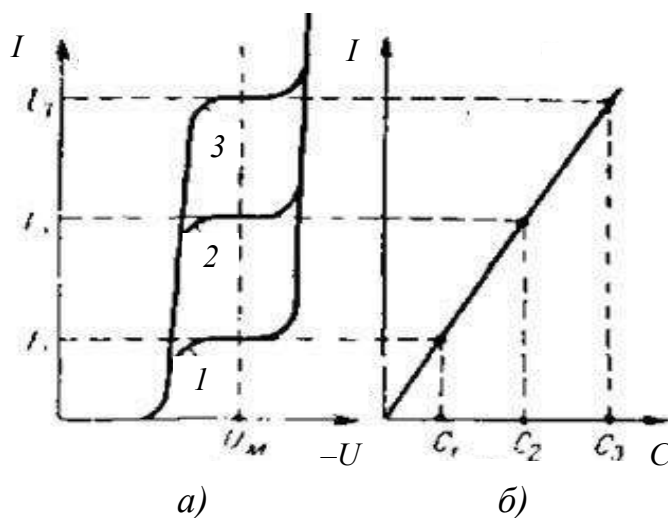


Рис. 27. Графическое изображение связи между полярографией и амперометрическим титрованием

При полярографировании регистрируют изменения тока, проходящего через индикаторный ртутный электрод, при изменении потенциала. С увеличением отрицательного потенциала сначала происходит увеличение силы тока, характеризующее начало восстановления на катоде ионов металла, затем происходит эффект насыщения, вызванный местным уменьшением концентрации ионов данного металла

вблизи ртутного электрода. Ионы металла, попадающие на электрод благодаря диффузии их через раствор, немедленно восстанавливаются. Скорость диффузии определяется разностью между концентрацией ионов металла в общем объеме раствора и концентрацией ионов металла на поверхности катода, где она равна нулю. Возникает участок кривой, где не происходит увеличения тока при изменении потенциала. Ток на этом участке кривой называется диффузионным током, последний линейно связан с концентрацией C ионов металла в растворе.

На рис. 28 показаны виды кривых амперометрического титрования.

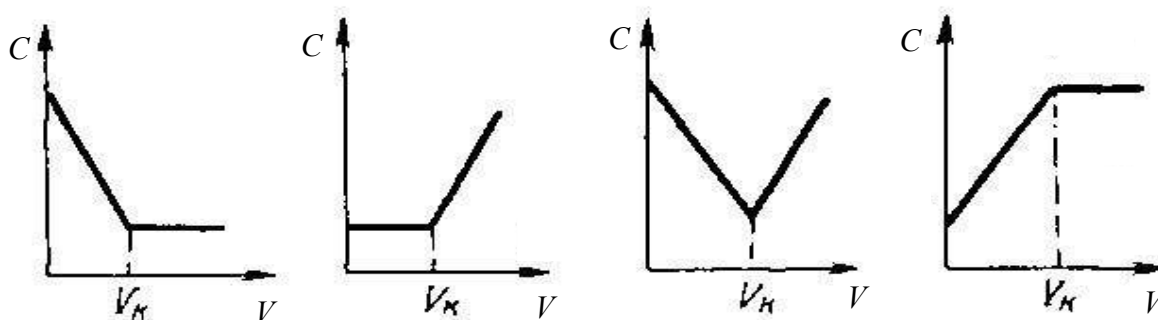


Рис. 28. Кривые амперометрического титрования

Ряд точек этой зависимости находится на прямой линии, представленной уравнением, лежащим в основе полярографии:

$$Id = KC,$$

где Id – диффузионный ток; K – коэффициент пропорциональности; C – концентрация ионов металла. При амперометрическом титровании можно добавлением титранта снизить концентрацию ионов, дающих электродную реакцию, при этом снижается и величина диффузионного тока. Зависимость между количеством добавленного титранта и величиной диффузионного тока представляет собой кривую амперометрического титрования. Таким образом, при проведении амперометрического титрования на индикаторном электроде устанавливают потенциал, соответствующий области диффузионного тока того вещества, которое участвует в электродном процессе и концентрация которого меняется в процессе титрования.

Амперометрическое титрование имеет ряд преимуществ, выгодно отличающих его от полярографических определений и некоторых других видов титрований. Если для полярографических определений необходимо, чтобы сам определяемый ион давал электродную реакцию, то при амперометрическом титровании достаточно, чтобы

на электроде мог восстанавливаться или окисляться хотя бы один из участвующих в реакции реагентов или продукт этой реакции. Электродная реакция, которая используется для индикации конечной точки титрования, зависит от того, какой потенциал установлен на индикаторном электроде в данном растворе. Поэтому, устанавливая тот или иной потенциал индикаторного электрода, можно добиться селективной электродной реакции, при которой изменение силы тока не будет зависеть от присутствия других веществ в анализируемом растворе. При амперометрическом титровании можно определять чрезвычайно малую концентрацию различных веществ в растворах. Титрование можно проводить в мутных и окрашенных растворах. При амперометрическом титровании используют реакции осаждения, окисления-восстановления, комплексообразования, нейтрализации. При амперометрическом титровании применяются в качестве индикаторных ртутный капельный, платиновый вращающийся электрод и некоторые другие.

Разновидностью метода амперометрического титрования является титрование с двумя индикаторными электродами, к которым прикладывается небольшое постоянное напряжение, метод, известный в литературе под названием *dead - stop titration* или «биамперометрическое титрование». В отличие от потенциометрического титрования с двумя поляризующимися электродами, где в конечной точке резко меняется потенциал между электродами, при амперометрическом титровании с двумя индикаторными электродами резко меняется величина тока. Потенциал самих электродов при этом несколько изменяется. Если при потенциометрическом титровании в цепь электродов включают большое сопротивление, то чтобы получилось большее изменение тока, при амперометрическом титровании сопротивление в цепи электродов должно быть возможно меньшим. Амперометрическое титрование с двумя индикаторными платиновыми электродами первоначально было применено при титровании йода, затем нашло применение и для определения других элементов.

Физическая сущность метода заключается в следующем. Если в раствор погрузить одновременно два одинаковых платиновых электрода и приложить к ним постоянное напряжение, то в процессе титрования будет изменяться концентрация ионов, участвующих в реакции, а вместе с ней и сила тока. Применяемые для амперометрического титрования ртутные капельные индикаторные электроды практически мало отличаются от электродов, применяемых при обычном полярографировании. Единственным требованием к ним является обеспечение большой скорости капель для уменьшения

колебаний, регистрируемой кривой титрования. Существенный интерес представляют твердые вращающиеся платиновые электроды. Простейший твердый вращающийся электрод представляет собой небольшой отрезок тонкой платиновой проволоки, впаянной в конец стеклянной трубки. По бокам трубки припаяны небольшие лопасти для перемешивания раствора при вращении трубки. Иногда нижний конец трубки загибают, тогда этот участок трубки вместе с электродом выполняет функции перемешивания. Длина наружного конца платиновой проволоки обычно составляет 4–5 мм. Иногда применяют электроды в виде диска диаметром 1–3 мм, получаемого путем впайки платиновой проволоки в торец стеклянной трубки и последующей шлифовки торца. Как было указано выше, сила тока на индикаторном электроде зависит от скорости вращения электрода. Поэтому привод электрода должен обеспечивать равномерное вращение последнего, независимо от колебаний напряжения сети. Обычно скорость вращения выбирают в пределах 400–600 об/мин.

Французской фирмой «Tacussel électronique» выпущен на рынок универсальный комплекс для различного вида титрований типа Urectron-5, состоящий из отдельных блоков. Основой комплекса является автоматический титрант типа U-5, к которому могут придаваться регистратор кривой титрования типа EPL-2, узел подачи титранта с перистальтическим насосом типа MPSLO и со своим командным блоком типа UOWPP, сменный блок электродов с магнитной мешалкой, на столике которой устанавливается химический стакан с исследуемым раствором, а также другие блоки (рис. 29).

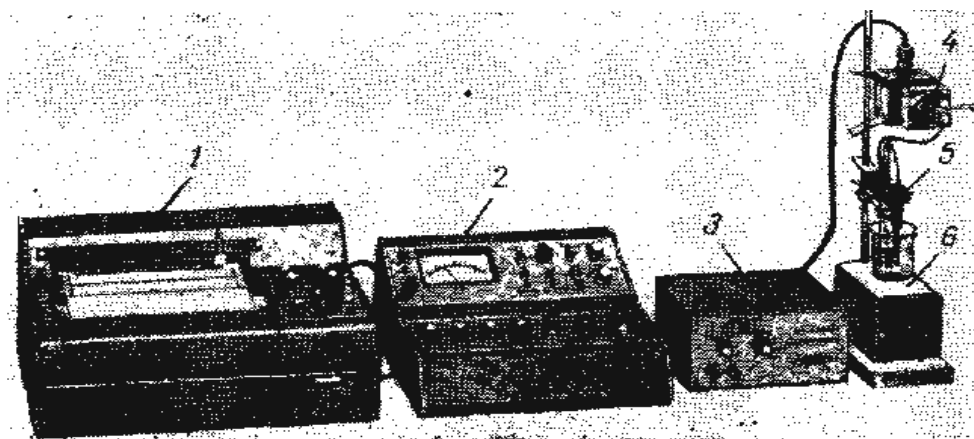


Рис. 29. Универсальный титрующий комплекс Urectron-5
фирмы «Tacussel électronique»:

- 1 – регистратор кривой титрования EPL-2; 2 – автоматический титратор U-5;
3 – командный блок UCMPP; 4 – перистальтический насос MPSL-O;
5 – блок электродов; 6 – магнитная мешалка

Прибор может выполнять следующие функции: амперометрическое титрование, потенциометрическое титрование с потреблением тока, потенциометрическое титрование без потребления тока. С помощью прибора можно производить простое считывание результатов, регистрировать полную кривую титрования, работать в режиме непрерывного титрования с постоянной скоростью подачи одного или двух реактивов, а также титровать до заданных условий с получением выходного сигнала в момент окончания титрования. Схема прибора предусматривает получение сигнала, пропорционального первой производной от кривой титрования, используемого для замедления подачи титранта при увеличении крутизны кривой титрования. Амперометрическое титрование проводится на приборе с высокой точностью благодаря введенному в схему фильтру для сглаживания пульсаций измеряемого тока.

Амперометрическое титрование обладает одной важной особенностью: электродная реакция, которая служит для индикации конечной точки титрования, зависит от того, какой потенциал будет установлен на индикаторном электроде в данном растворе; химическая же реакция между титрируемым и титрирующими веществами будет протекать совершенно независимо от того, какой материал выбран для индикаторного электрода и какой установлен на нем потенциал, если, конечно, компоненты раствора не взаимодействуют с материалом электрода (например, ртуть может непосредственно окисляться перманганатом, особенно в кислой среде). Поэтому, выбирая тот или иной потенциал индикаторного электрода, можно добиться селективной электродной реакции и, следовательно, наблюдать за изменением силы тока при анализе данного вещества в присутствии различных других веществ. Возможности амперометрического титрования весьма широки также вследствие того, что его можно проводить не только с ртутным капельным, но и с различными твердыми электродами. Особенно удобен вращающийся платиновый электрод, позволяющий использовать реакции восстановления (протекающие при высоких положительных значениях потенциала и невыполнимые вследствие этого на ртутном электроде) и разнообразные «анодные реакции». Преимущество анодных методов заключается в том, что при положительных значениях потенциала исключается восстановление ионов многих металлов, могущих присутствовать в растворе, и устраняется влияние растворенного кислорода, который также не может

восстанавливаться при потенциалах более положительных, чем +0,65 В (НВЭ).

Характерной чертой амперометрического титрования является то, что оно дает возможность определять различные вещества в весьма разбавленных растворах. При амперометрическом титровании, кроме того, исключаются цветные индикаторы, а следовательно, устраняются и ошибки, часто связанные с их применением. Амперометрическое титрование, подобно потенциометрическому и кондуктометрическому, позволяет проводить определение в мутных и окрашенных растворах. При этом нужно иметь в виду, что чувствительность амперометрического метода значительно выше потенциометрического, так как при больших разбавлениях скачок потенциала уже не может достигнуть заметного значения. В связи с тем, что для амперометрического титрования могут быть использованы самые разнообразные химические реакции (осаждения, окисления-восстановления, комплексообразования и иногда нейтрализации), можно подобрать тот или иной реактив для определения большинства элементов Периодической системы Д. И. Менделеева. В этом отношении перспективы амперометрического титрования расширяются благодаря введению в практику аналитической химии различных органических реактивов. Преимущества органических реактивов в отношении их чувствительности и избирательности действия общеизвестны. Многие органические реактивы, широко применяемые в аналитической практике, например оксихинолин, диметилглиоксим, α -бензоиноксим и ряд других, способны восстанавливаться в определенных условиях на ртутном капельном электроде, другие же, как, например, купферон или тиокарбамид, окисляются на платиновом электроде. Очень большую роль в настоящее время играют в амперометрическом титровании различные комплексоны, значительно увеличившие возможность определения ионов электроотрицательных элементов – кальция, магния, редкоземельных элементов и т.д.

Практическое применение амперометрическое титрование находит в самых различных областях аналитической химии: в анализе минерального сырья и продуктов его переработки, природных вод и промышленных растворов, в анализе почв (определение микроэлементов), фармацевтических препаратов, различных органических соединениях и т.д. Иногда встречаются определенные трудности при разработке метода амперометрического определения того или иного вещества, особенно в присутствии других веществ (примесей), которые

могут осложнить ход определения. В таких случаях приходится изучать электрохимическое поведение примесей в различных условиях, изыскивать способы устранения влияния этих примесей и находить способы избирательного определения данного элемента без отделения других. Не следует сразу же отбрасывать опыт как неудачный, если результат его не совпадает с предположениями, из которых исходили при постановке данного опыта. При амперометрических исследованиях, в частности, необходимо выяснить причины, объясняющее наблюдаемое поведение данного электрода (часто говорят о «неправильном ходе кривых титрования»), причем следует иметь в виду, что электрод никогда не «ошибается», а точно отражает те условия, в которые его поставил экспериментатор. Следует упомянуть о применении амперометрического метода для определения конечной точки титрования при кулонометрическом титровании, быстро развивающемся в последние годы.

Метод амперометрического титрования с двумя индикаторными электродами заслуживает большого внимания и широкого распространения. Он очень прост по аппаратурному обеспечению. Обычно пользуются неподвижными электродами, перемешивая раствор пропеллерной или магнитной мешалкой. Для варианта с одним или двумя вращающимися электродами применяют те же устройства, что и для вращения электрода при обычном титровании. Область применения метода амперометрического титрования с двумя электродами весьма обширна. Особенно часто этот метод применяют для определения воды по методу Фишера в самых разнообразных объектах – неорганических и органических. При определении воды в неводных растворах очень важно то, что при титровании с двумя электродами исключается применение электрода сравнения и солевого мостика. По существу этот метод может быть применен почти во всех случаях, для которых рекомендовано «классическое» титрование с одним индикаторным электродом. Следует упомянуть и о том, что при титровании с двумя электродами можно определять последовательно несколько ионов, как и при обычном амперометрическом титровании, но с более резкими перегибами кривой в точках эквивалентности. Помимо непосредственного применения для собственно амперометрического определения различных веществ, амперометрический метод с двумя электродами широко применяют в кулонометрическом титровании, поскольку он позволяет с большой точностью определить конечную точку титрования.

В результате можно выделить несколько основных преимуществ данного метода титрования перед методом кислотно-основного титрования, где точку эквивалентности выявляют с помощью индикаторов:

1) при амперометрическом титровании достаточно, чтобы на электроде мог восстанавливаться или окисляться хотя бы один из участвующих в реакции реагентов или продукт этой реакции;

2) при амперометрическом титровании можно определять чрезвычайно малую концентрацию различных веществ в растворах;

3) титрование можно проводить в мутных и окрашенных растворах;

4) при амперометрическом титровании используют реакции осаждения, окисления-восстановления, комплексообразования, нейтрализации.

К недостаткам амперометрического метода можно отнести то, что потенциал индикаторного электрода не всегда устанавливается быстро после добавления титранта и во многих случаях во время титрования надо производить большое количество отсчетов. Но возможность провести быстрое выявление концентрации вещества перевешивает недостатки амперометрического титрования, и этот метод занял свое место и лабораторной практике.

Кулонометрический метод анализа.

Общая характеристика

В основе кулонометрического метода лежат законы электролиза Фарадея.

Законы Фарадея формулируются следующим образом.

– *Количество электропревращенного (восстановленного или окисленного) в процессе электролиза вещества прямо пропорционально количеству прошедшего электричества.*

– *Массы различных веществ, выделенных или растворенных при прохождении одного и того же количества электричества, пропорциональны их электрохимическим эквивалентам.*

Электрохимический эквивалент – это масса вещества, выделившегося на электроде (или растворившегося с электрода) в процессе электролиза при протекании единицы количества электричества, т.е. 1 Кл. Суть законов Фарадея заключается в том, что для выделения одного моля эквивалента любого вещества в процессе электролиза необходимо затратить одно и то же количество электричества, называемое *числом Фарадея* $F = 96\,500$ Кл/моль:

$$m = (Q / F) M / n,$$

где Q – количество электричества (Кл), необходимое для выделения на электроде m граммов вещества с молярной массой эквивалента, равной M/n (M – молярная масса вещества; n – число электронов, участвующих в электродной реакции):

$$Q = It,$$

где I – сила тока, А; t – время электролиза, с.

Применение этой формулы требует, чтобы электролиз протекал со 100 %-й эффективностью тока (или со 100 %-м выходом по току), что возможно только в отсутствие конкурирующих реакций.

Различают два основных вида кулонометрических определений – прямую кулонометрию и кулонометрическое титрование. В методах *прямой кулонометрии* электрохимическому превращению непосредственно в кулонометрической ячейке подвергается анализируемое вещество. В методе *кулонометрического титрования* электролизу подвергается вспомогательное вещество, а далее продукт электролиза – титрант – реагирует с определяемым веществом.

Кулонометрические определения могут проводиться при постоянном потенциале (*потенциостатическая кулонометрия*) и постоянной силе тока (*амперостатическая кулонометрия*). В прямой кулонометрии широко применяют потенциостатические методы. Массу определяемого вещества рассчитывают по приведенной выше формуле.

В методе кулонометрического титрования используются установки с постоянной силой тока. Содержание определяемого вещества рассчитывают по количеству электричества, израсходованного на генерацию необходимого для реакции с анализируемым веществом количества титранта. Кулонометрическое титрование в значительной степени сохраняет аналогию с другими титриметрическими методами. Основное различие относится к приготовлению титранта. В обычных титриметрических методах его заранее готовят по точной навеске или стандартизуют по специальным установочным веществам, а в методах кулонометрического титрования титрант генерируется электрохимическим методом.

Определение точки эквивалентности можно проводить потенциометрическим, амперометрическим, спектрофотометрическим и другими методами.

В кулонометрическом титровании используются химические реакции различных типов: кислотно-основные, окислительно-восстановительные, комплексообразования и др.

Различные восстановители (Fe^{2+} , Sn^{2+} , Sb^{3+} , As^{3+} и др.) могут быть оттитрованы, например, перманганатом, который легко генерируется из MnSO_4 в ячейке с платиновым анодом. При анодном растворении хрома в серной кислоте получается дихромат-ион, который также может быть использован для этого титрования. В кулонометрическом титровании широко применяют также свободный бром, генерируемый на платиновом аноде из бромида калия в соляной кислоте.

Установка для кулонометрического титрования при постоянной силе тока содержит следующие основные узлы:

- 1) источник постоянного тока;
- 2) устройство для определения количества электричества;
- 3) электрическую ячейку с генераторным электродом;
- 4) индикаторную систему для определения конца титрования;
- 5) хронометр для определения продолжительности электролиза.

Индикаторная система служит для индикации конечной точки титрования (КТТ). Наиболее часто для этой цели используют амперометрический и потенциометрический методы. В ячейку вводят индикаторные электроды: два платиновых электрода (при амперометрической индикации) или платиновый и каломельный электроды (при потенциометрической индикации). Силу тока или разность потенциалов измеряют соответствующими приборами, входящими в комплект установки для титрования (блок индикации). Иногда для определения КТТ используют фотометрический метод, помещая ячейку в кюветное отделение фотоэлектроколориметра и измеряя светопоглощение в ходе титрования. В отдельных случаях конец титрования устанавливают визуально, например, по появлению окраски раствора, вызванной избытком титранта.

Приборостроительная промышленность серийно выпускает кулонометрические титраторы, в которых для индикации конечной точки титрования используется амперометрический или потенциометрический методы.

Прямая потенциостатическая кулонометрия

Метод основан на контроле за потенциалом рабочего электрода и на поддержании его постоянного значения в течение всего электролиза.

Вследствие расхода определяемого компонента при прохождении электрического тока через ячейку его концентрация в объеме

раствора непрерывно уменьшается. Это видно из серии вольтамперограмм, полученных в различное время. Постепенное уменьшение предельного тока свидетельствует об уменьшении концентрации определяемого вещества в растворе (рис. 30).

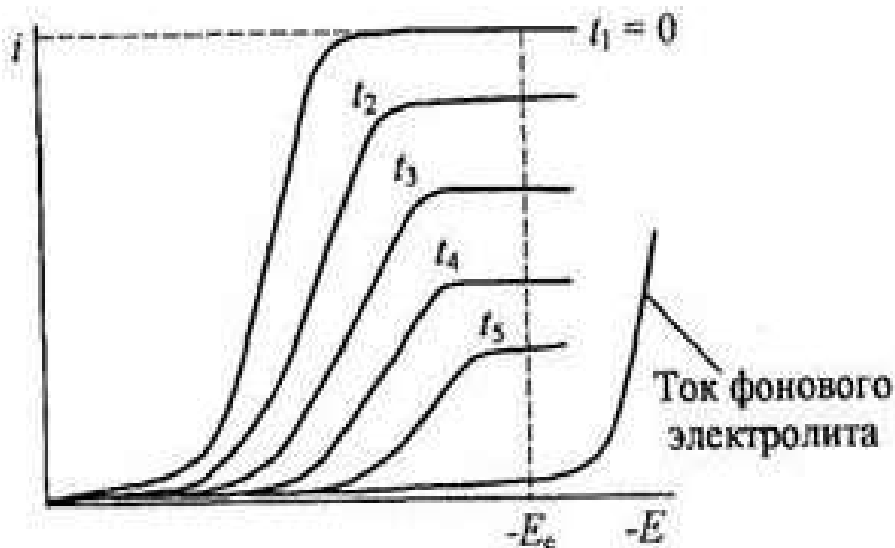


Рис. 30. Кривые ток-потенциал раствора вещества O_x , подвергаемого электролизу различной продолжительности

Если эффективность перемешивания высокая, то для завершения электролиза на 99,9 % требуется ~ 12 мин. Такой расчет применяется для грубых оценок, потому что фактически зависимость между током и временем не следует в точности уравнению первого порядка ввиду наличия фоновых токов, эффектов заряжения и непостоянства условий переноса вещества к электроду. Для повышения эффективности электролиза следует подбирать такие условия, при которых площадь электрода A имеет максимально возможные размеры, а раствор хорошо перемешивается.

Скорость электролиза не зависит от начальной концентрации C_0 , и электролиз разбавленных растворов до степени завершенности при одних и тех же значениях S , V и K потребует таких же затрат времени, что и электролиз более концентрированных растворов. На рис. 31 приведена зависимость количества электричества от времени электролиза по мере его завершения. Практически электролиз заканчивают, когда ток снижается до величины 0,001 от первоначального значения i_0 . В этом случае погрешность определения не превышает 0,1 %.

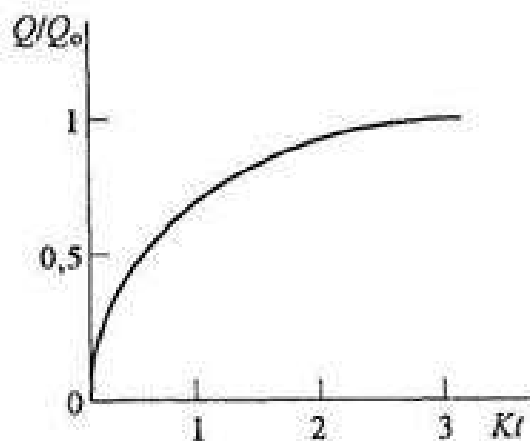


Рис. 31. Зависимость количества электричества от времени электролиза (в безразмерных координатах)

Избирательность определения зависит от выбора потенциала электрода, при котором протекает электрохимическая реакция в присутствии мешающих веществ. Ее можно повысить, поддерживая потенциал электрода с высокой точностью. Оптимальные условия проведения электролиза определяют из кривых ток-потенциал. Для создания возможно большего тока потенциал электрода E выбирают таким, чтобы он соответствовал области предельного диффузионного тока.

В общем случае точность кулонометрических определений при контролируемом потенциале определяется точностью измерения количества электричества, необходимого для полного окисления или восстановления определяемого вещества:

$$Q = Q_{\text{общ.}} - Q_{\text{ост.}}$$

где $Q_{\text{общ.}}$ — количество электричества, измеренное в процессе электролиза; $Q_{\text{ост.}}$ — количество электричества, расходуемого в отсутствие определяемого вещества.

При определении больших количеств вещества $Q_{\text{общ.}} \gg Q_{\text{ост.}}$. В этом случае точность метода зависит от точности измерения Q . Если $Q_{\text{ост.}}$ нельзя пренебречь, то точность определения зависит от воспроизводимости этой величины. В настоящее время вполне достижима точность измерений в пределах 0,002–0,05 %. Причем концентрация вещества, установленная с помощью потенциостатической кулонометрии, ближе к его истинной концентрации в растворе, чем в случае кулонометрии с контролируемой силой тока. Это объясняется тем, что в условиях потенциостатической кулонометрии потенциал электрода можно поддерживать таким, чтобы побочные реакции

не протекали. В кулонометрии при постоянной силе тока этого трудно достигнуть.

При контролируемом потенциале возможна и косвенная кулонометрия. В этом случае на электроде подвергается превращению введенное в избытке вспомогательное вещество, из которого генерируется титрант. Последний количественно реагирует с определяемым компонентом, который может быть электрохимически неактивным при данном потенциале. Например, если вспомогательное соединение А восстанавливается на электроде с образованием титранта В, который далее вступает в реакцию с определяемым компонентом Х:



то электролиз будет проводиться до тех пор, пока Х полностью не израсходуется. Однако косвенная кулонометрия с генерированием титранта на практике применяется в основном в гальваностатическом варианте.

Амперостатическая кулонометрия

Из двух основных методов кулонометрического анализа кулонометрия при контролируемой силе тока является более простым, но менее селективным способом. В данном методе контролируется сила тока, протекающего через ячейку, которая почти всегда поддерживается постоянной. Измерить силу тока, время его прохождения и, следовательно, определить количество прошедшего электричества с достаточной степенью точности несложно. Поэтому данный метод широко применяется в аналитической практике уже в течение длительного времени.

Так же, как и в потенциостатической кулонометрии, ход электролиза при контролируемой силе тока (i_c) можно проиллюстрировать с помощью серии кривых ток-потенциал (рис. 32).

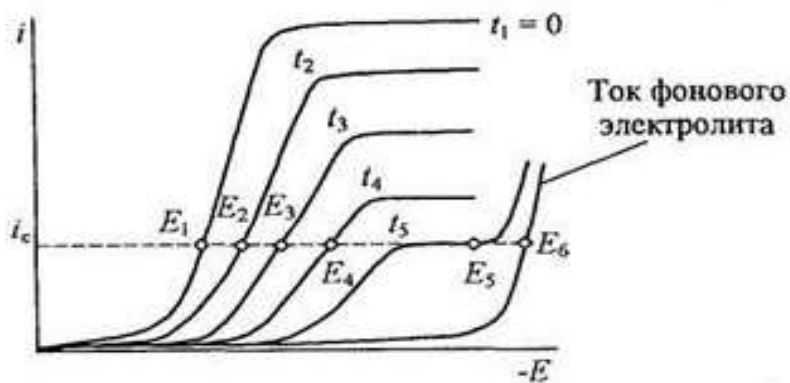


Рис. 32. Изменение кривых ток-потенциал в зависимости от времени электролиза при контролируемой силе тока

Поскольку в начале электролиза ток i_c меньше, чем предельный диффузионный ток для соответствующей концентрации электроактивного вещества, то электродная реакция протекает со 100 %-м выходом по току. По мере электролиза концентрация уменьшается вместе с $i_{пр}$. В этом случае

$$C = \frac{i_c}{zFKV}$$

Величина i_c равна $i_{пр}$. В ходе дальнейшего электролиза $i_{пр}$ становится меньше i_c . Потенциал электрода сдвигается к более отрицательным значениям, при которых может протекать другая электрохимическая реакция. Ток этой реакции будет равен i_c . В этом случае выход по току станет меньше 100 % (рис. 33). Поэтому электролиз прекращают, когда наблюдается скачок потенциала. По перегибу кривой зависимости $E = f(t)$ можно найти время завершения электрохимической реакции.

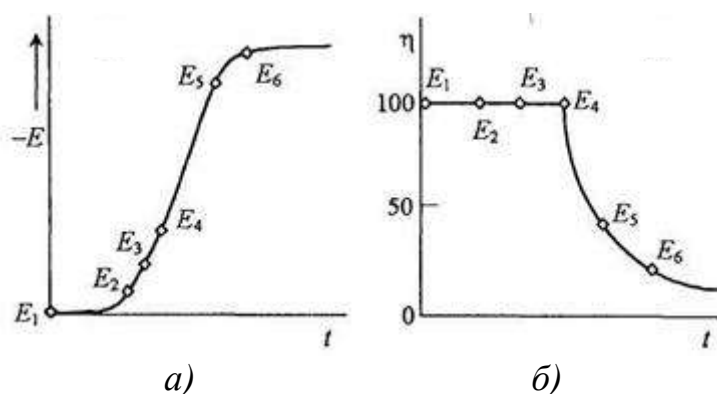


Рис. 33. Изменение потенциала (а) и выхода по току (б) со временем в условиях электролиза при контролируемом токе

Кулонометрия при контролируемой силе тока имеет меньшую селективность, чем кулонометрия при контролируемом потенциале, поскольку в определенный момент времени ($i_{пр} < i_c$) может пойти реакция с участием мешающего вещества, фонового электролита или растворителя. Величину тока в гальваностатической кулонометрии поддерживают постоянной с точностью до $\pm 0,1$ %.

Метод позволяет определять очень малые количества вещества с большой точностью. При токе электролиза 10 А возможно определение 10^{-11} моль/л вещества, что эквивалентно приблизительно 10^{-9} г. Однако правильность определений ограничена отклонением значений выхода по току от 100 % при $i_{пр} < i_c$. Добиться 100 %-го выделения

какого-либо вещества очень трудно, так как на электроде должно окисляться или восстанавливаться только одно это вещество.

Вариантом кулонометрии при контролируемой силе тока является субстехиометрическая гальваностатическая кулонометрия. В этом методе электролиз вещества, выделяющегося на электроде в виде твердой фазы (металла или оксида), проводят при значении тока i_c , превышающем $i_{пр}$. Содержание определяемого компонента устанавливают по количеству электричества, затраченному на электрорасстворение твердой фазы с поверхности электрода.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Васильев, В. П. Аналитическая химия : учеб. для вузов : в 2 кн. / В. П. Васильев. – М. : Дрофа, 2002. – Кн. 1. – 368 с. ; Кн. 2. – 384 с.
2. Вершинин, В. И. Аналитическая химия : учеб. / В. И. Вершинин, И. В. Власова, И. А. Никифорова. – СПб. : Лань, 2017. – 428 с. – URL: <https://e.lanbook.com/book/97670>
3. Лебухов, В. И. Физико-химические методы исследования / В. И. Лебухов, А. И. Окара, Л. П. Павлюченкова. – СПб. : Лань, 2012. – 480 с. – URL : <http://e.lanbook.com/book/4543>
4. Основы аналитической химии : учеб. для вузов : в 2 кн. / под ред. Ю. А. Золотова. – М. : Высш. шк., 2004. – Кн. 1. – 351 с. ; Кн. 2. – 503 с.
5. Основы аналитической химии. Практическое руководство : учеб. пособие для вузов по химической технологии, с/х, мед, фарм. спец. / под ред. Ю. А. Золотова – Изд. 2-е, испр. – М. : Высш. шк., 2003. – 463 с.

Учебное издание

Зорькина Ольга Владимировна,
Вернигора Александр Николаевич

Введение в электрохимические методы анализа

Редактор *Т. В. Веденеева*
Технический редактор *Н. В. Иванова*
Компьютерная верстка *Н. В. Ивановой*
Дизайн обложки *А. А. Стаценко*

Подписано в печать 14.11.2018.
Формат 60×84¹/₁₆. Усл. печ. л. 5,58.
Тираж 28. Заказ № 657.

Издательство ПГУ
440026, Пенза, Красная, 40.
Тел./факс: (8412) 56-47-33; e-mail: iic@pnzgu.ru