

Инструментальные методы анализа 2 часть



Электрохимические методы анализа

- **Электроаналитическая химия** включает электрохимические методы анализа, основанные на электродных реакциях и на переносе электричества через растворы.
- **Электрохимические процессы** — такие процессы, которые сопровождаются одновременным протеканием химических реакций и изменением электрических свойств системы, которую в подобных случаях можно назвать электрохимической системой.
- **Электрохимическая система** содержит электрохимическую ячейку, включающую сосуд с электропроводящим анализируемым раствором, в который погружены электроды.

Классификация электрохимических методов анализа

1. Классификация, основанная на учете природы источника электрической энергии в системе. Различают две группы методов.

а) Методы без наложения внешнего (постороннего) потенциала. Источником электрической энергии служит сама электрохимическая система, представляющая собой гальванический элемент (гальваническую цепь). К таким методам относятся потенциометрические методы. Электродвижущая сила – ЭДС – и электродные потенциалы в такой системе зависят от содержания определяемого вещества в растворе.

б) Методы с наложением внешнего (постороннего) потенциала:

1. **Кондуктометрический анализ** — основан на измерении электрической проводимости растворов как функции их концентрации;
2. **Вольтамперометрический анализ** — основан на измерении тока как функции приложенной известной разности потенциалов и концентрации раствора;
3. **Кулонометрический анализ** — основан на измерении количества электричества, прошедшего через раствор, как функции его концентрации;
4. **Электрографиметрический анализ** — основан на измерении массы продукта электрохимической реакции.

2. Классификация по способу применения электрохимических методов:

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

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

Потенциометрический анализ

- Потенциометрический анализ (потенциометрия) основан на измерении ЭДС и электродных потенциалов как функции концентрации анализируемого раствора.

При потенциометрических измерениях в электрохимической ячейке используют два электрода: **индикаторный электрод**, потенциал которого зависит от концентрации определяемого (потенциалопределяющего) вещества в анализируемом растворе, и **электрод сравнения**, потенциал которого в условиях проведения анализа остается постоянным.

Величину ЭДС, можно рассчитать как разность реальных потенциалов этих двух электродов.

Потенциометрическое титрование

- Потенциометрическое титрование — способ определения объема титранта, затраченного на титрование определяемого вещества в анализируемом растворе, путем измерения ЭДС (в процессе титрования) с помощью гальванической цепи, составленной из индикаторного электрода и электрода сравнения. При потенциометрическом титровании анализируемый раствор, находящийся в электрохимической ячейке, титруют подходящим титрантом. фиксируя конец титрования по резкому изменению ЭДС измеряемой цепи — потенциала индикаторного электрода, который зависит от концентрации соответствующих ионов и резко изменяется в точке эквивалентности.

Применение потенциометрического титрования

- Применение потенциометрического титрования. Метод универсальный, его можно применять для индикации конца титрования во всех типах титрования: кислотно-основном, окислительно-восстановительном, комплексиметрическом, осадительном, при титровании в неводных средах. В качестве индикаторных используют стеклянный, ртутный, ион-селективные, платиновый, серебряный электроды, а в качестве электродов сравнения — каломельный, хлорсеребряный, стеклянный.
- Методами потенциометрического титрования анализируют многие лекарственные вещества, например, аскорбиновую кислоту, сульфамидные препараты, барбитураты, алкалоиды.

Достоинства метода

- Метод обладает высокой точностью, большой чувствительностью: позволяет проводить титрование в мутных, окрашенных, неводных средах, раздельно определять компоненты смеси в одном анализируемом растворе, например, раздельно определять хлорид- и иодид-ионы при аргентометрическом титровании.

Кондуктометрический анализ

- Основан на использовании зависимости между электропроводностью (электрической проводимостью) растворов электролитов и их концентрацией.
- Об электропроводности растворов электролитов судят на основании измерения их электрического сопротивления в электрохимической ячейке, которая представляет собой стеклянный сосуд с двумя впаянными в него электродами, между которыми и находится испытуемый раствор электролита. Через ячейку пропускают переменный электрический ток. Электроды чаще всего изготавливают из металлической платины, которую для увеличения поверхности электродов покрывают слоем губчатой платины.

Прямая кондуктометрия

- В прямой кондуктометрии концентрацию вещества в анализируемом растворе определяют по результатам измерений удельной электропроводности этого раствора.
- При обработке данных измерений используют два метода:
 1. расчетный метод
 2. метод градуировочного графика.

Применение прямой кондуктометрии

- Используется для определения растворимости малорастворимых электролитов, для контроля качества дистиллированной воды и жидкых пищевых продуктов (молока, напитков и др.), для определения общего содержания солей в минеральной, морской, речной воде и в некоторых других случаях.

- ***Достоинства метода:***

- простота,
- высокая чувствительность (до $\sim 10^{-4}$ моль/л),
- сравнительно малая погрешность определения — до $\pm 2\%$.

- ***Недостатки метода:***

- метод малоселективен.

Кондуктометрическое титрование

- При кондуктометрическом титровании за ходом титрования следят по изменению электропроводности анализируемого раствора, находящегося в кондуктометрической ячейке между двумя инертными электродами (обычно из платинированной платины). По полученным данным вычерчивают кондуктометрического отражающую электропроводности титруемого раствора от объема прибавленного титранта.

Кондуктометрическое титрование

- Конечную точку титрования находят чаще всего экстраполяцией участков кривой титрования в области изменения ее наклона. При этом не требуется применение индикаторов, изменяющих окраску вблизи ТЭ.
- В кондуктометрическом титровании используют различные типы реакций: кислотно-основные, окислительно-восстановительные, осадительные, процессы комплексообразования

- ***Достоинства метода:***

- титрование можно проводить в мутных, окрашенных, непрозрачных средах
- чувствительность метода довольно высокая — до $\sim 10^{-4}$ моль/л
- ошибка определения составляет от 0,1 до 2%
- анализ можно автоматизировать.

- ***Недостатки метода:***

- Малая селективность

Полярография

- Полярографический анализ (полярография) основан на использовании следующих зависимостей между электрическими параметрами электрохимической (в данном случае — полярографической) ячейки, к которой прилагается внешний потенциал, и свойствами содержащегося в ней анализируемого раствора.

Качественный полярографический анализ

- Используется связь между величиной приложенного на микроэлектроде внешнего электрического потенциала, при котором наблюдается восстановление (или окисление) анализируемого вещества на микроэлектроде в данных условиях, и природой восстанавливавшегося (или окисляющегося) вещества.

Количественный полярографический анализ

- Используется связь между величиной диффузионного электрического тока, устанавливающегося в полярографической ячейке после достижения определенного значения приложенного на микроэлектроде электрического потенциала, и концентрацией определяемого (восстанавливающегося или окисляющегося) вещества в анализируемом растворе.

- Электрические параметры — величину приложенного электрического потенциала и величину диффузионного тока — определяют при анализе получаемых поляризационных. или вольт-амперных, кривых, отражающих графически зависимость электрического тока в полярографической ячейке от величины приложенного потенциала микроэлектрода. Поэтому полярографию иногда называют прямой вольтамперометрией.

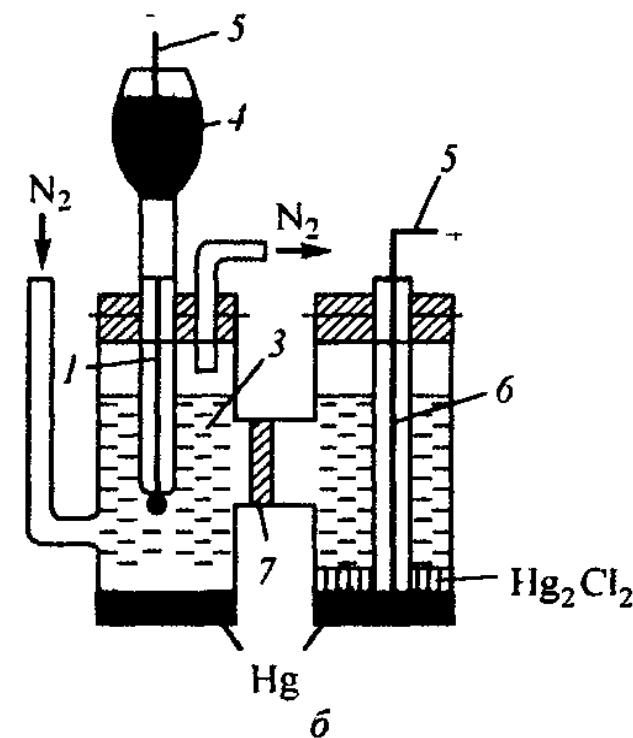
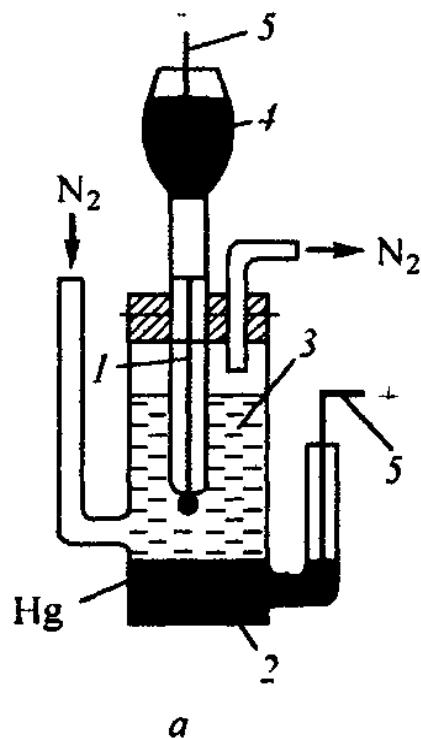
Классический полярографический анализ

- Основан на применении ртутного капающего микроэлектрода. В сосуде, в который вносится анализируемый раствор с определяемым веществом, имеются два электрода — микрокатод и макроанод, подключенные к внешнему источнику постоянного электрического тока. На микрокатод прилагается постепенно возрастающий по абсолютной величине отрицательный электрический потенциал.

- Микрокатод, представляет собой стеклянный капилляр, заполненный жидким ртутью, соединенный шлангом с резервуаром, содержащим жидкую ртуть. Из капилляра медленно, по каплям вытекает ртуть (поэтому такой электрод и называют капающим ртутным электродом), поступающая из резервуара. Макроэлектродом — анодом — в рассматриваемом варианте служит жидкость ртуть на дне сосуда. В качестве макроэлектрода — анода на практике наиболее часто применяют не ртутный, а насыщенный каломельный электрод, по отношению к которому обычно и измеряют потенциал капающего ртутного микрокатода.

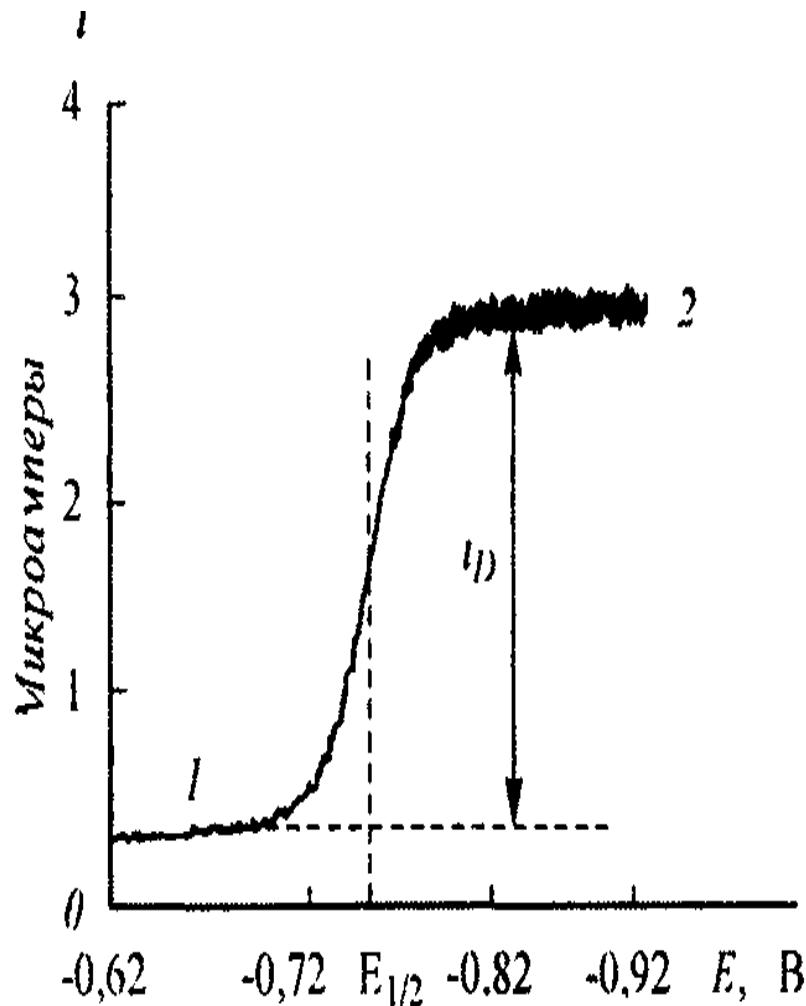
- Анализируемый раствор содержит кроме определяемого вещества также индифферентный — фоновый — электролит (фон), ионы которого не разряжаются на электродах в условиях проведения полярографического анализа, а служат в качестве токопроводящих частиц для поддержания определенной величины электрического тока в ячейке, когда определяемое вещество еще не восстанавливается на микрокатоде.

Схема полярографической ячейки с ртутным капающим электродом и с ртутным анодом (а) или с насыщенным каломельным электродом (б):



- 1 — ртутный капающий электрод, 2 — ртутный анод. 3 — анализируемый раствор, резервуар с жидким ртутью, 5 — проводники к внешнему источнику постоянного тока, насыщенный каломельный электрод. 7 — пробка из пористого стекла

Полярограмма водного щелочного 0.0005 моль/л раствора нитрата свинца при 25 °C
(/ – ток, Е – потенциал):



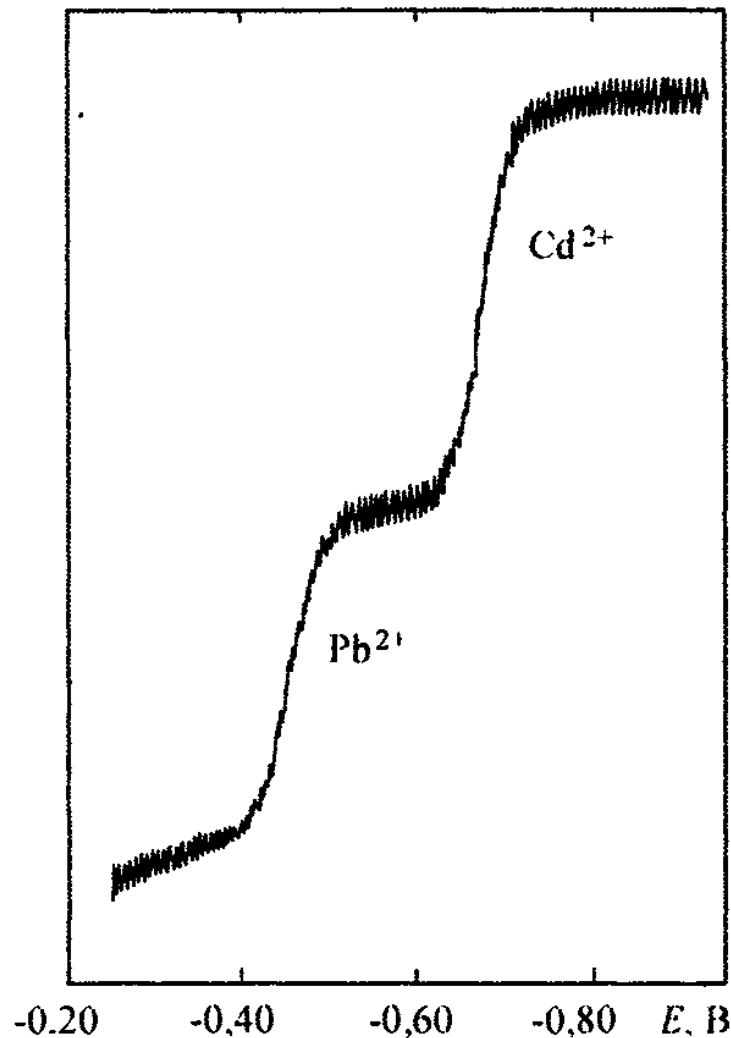
- 1 – остаточный ток. 2 – предельный ток. Значения потенциала даны относительно насыщенного каломельного электрода. I_D – диффузионный ток. $E_{1/2}$ – потенциал полуволны

Вещество, разряжающееся на микрокатоде, называют деполяризатором, полярографически активным, электроактивным. Эти названия условны, поскольку вещество может быть полярографически неактивно при одном потенциале и полярографически активно при более высоком потенциале.

Вместо потенциала выделения на практике определяют потенциал полуволны $E_{1/2}$, соответствующий половине величины диффузионного тока.

Полученную полярографическую кривую называют, как отмечалось выше, подпрограммой, или полярографической волной.

- При использовании капающего ртутного электрода на полярограмме наблюдаются осцилляции тока (его периодическое небольшое увеличение и уменьшение). Каждая такая осцилляция соответствует возникновению, росту и отрыву ртутной капли от капилляра микрокатода.
- В некоторых современных полярографах электрический ток измеряется только в конце каплеобразования, что позволяет устраниить осцилляции на полярограмме.
- На ртутном капающем микрокатоде происходит постоянное возобновление ртутных капель, на поверхности которых осуществляется разряд катионов. Поверхность такого электрода все время обновляется за счет новых ртутных капель, что исключает изменение его свойств вследствие протекающих на нем электрохимических процессов и составляет одно из главных достоинств использования ртутного капающего электрода.



Полярограмма
раствора,
содержащего
катионы кадмия и
свинца.
 i — ток,
 E — приложенный
потенциал
относительно
насыщенного
каломельного
электрода

- В качественном и количественном полярографическом анализе используют два параметра, получаемые при рассмотрении и полярограмм: потенциал полуволны $E_{1/2}$ и величину диффузионного тока i_D (высоту h полярографической волны).
- Величина потенциала полуволны открываемого или определяемого катиона должна быть меньше величины потенциала разряда ионов фонового электролита.

Потенциал полуволны $E_{1/2}$ зависит от:

Природы самого восстанавливающегося вещества

Природы растворителя

Фонового электролита

Состава и pH анализируемого раствора

Присутствия веществ-комплексообразователей

Температуры.

Количественный полярографический анализ

- Количественный полярографический анализ основан на измерении диффузионного тока как функции концентрации определяемого полярографически активного вещества-деполяризатора в полярографируемом растворе.
- При анализе получаемых подпрограмм концентрацию определяемого вещества находят методами градуировочного графика, добавок стандарта, стандартных растворов.

Метод градуировочного графика

Готовят серию стандартных растворов, каждый из которых содержит точно известную концентрацию с определяемого вещества. Проводят полярографирование каждого раствора (после продувания через него тока инертного газа) в одинаковых условиях, получают полярограммы и находят значения $E_{1/2}$ (одинаковые для всех растворов) и диффузионного тока (разные для всех растворов). По полученным данным строят градуировочный график в координатах i_D - с представляющий собой обычно прямую линию в соответствии с уравнением Ильковича.

Затем проводят полярографирование анализируемого раствора с неизвестной концентрацией $c(X)$ определяемого вещества, получают полярограмму, измеряют величину диффузионного тока $i_D(X)$ и по градуировочному графику находят концентрацию $c(X)$.

Метод добавок стандарта

- Получают полярограмму анализируемого раствора с неизвестной концентрацией $c(X)$ определяемого вещества и находят величину диффузионного тока, т.е. высоту h полярограммы. Затем к анализируемому раствору прибавляют точно известное количество определяемого вещества, повышающее его концентрацию на величину C_{st} , снова проводят полярографирование и находят новое значение диффузионного тока — высоту полярограммы $h + \Delta h$, где Δh — прирост диффузионного тока за счет увеличения концентрации анализируемого раствора на величину C_{st} .

Метод стандартных растворов

В одинаковых условиях проводят полярографированис двух растворов: анализируемого раствора с неизвестной концентрацией $c(X)$ и стандартного раствора с точно известной концентрацией C_{st} определяемого вещества. На полученных полярограммах находят высоты полярографических волн $h(X)$ и $h(st)$, отвечающие диффузионному току при концентрациях соогв'етственно $c(X)$ и $c(st)$.

Условия проведения полярографического анализа

1. Для поддержания необходимой электропроводности анализируемого раствора в него вводят фоновый электролит, например, хлорид или нитрат калия, хлорид аммония, соли тетраалкиламмония и др. Ионы фонового электролита должны разряжаться на ртутном капающем микроэлектроде при более высоких значениях приложенного потенциала, чем полярографируемое вещество.

2. Перед проведением полярографического анализа из анализируемого раствора должен быть удален растворенный в нем кислород. Это достигается чаще всего путем пропускания тока инертного газа (например, азота) через раствор в течение ~15 минут перед началом полярографирования.
3. Для подавления максимумов тока в раствор вводят добавки желатина или других поверхностно-активных веществ (агар-агар, метиловый красный, фуксин и т.д.), которые изменяют поверхностное натяжение ртутной капли и препятствуют движению поверхностных слоев ртутной капли.
4. Необходимо термостатировать полярографическую ячейку, поддерживая температуру постоянной с точностью $\pm 0,5$ $^{\circ}\text{C}$.

Применение полярографического анализа

- Для определения малых количеств неорганических и органических веществ. Предложены способы полярографического определения практически всех катионов металлов, ряда анионов (бромат-, йодат-, нитрат-, перманганат-ионов), органических соединений различных классов, содержащих диазо-группы, карбонильные, пероксидные, эпоксидные группы, двойные углеродуглеродные связи, а также связи углерод-галоген, азот-кислород, сера-сера.
- Применяется для определения салициловой кислоты, норсульфазола, витамина В₁, алкалоидов, фолиевой кислоты, келлина в порошке и в таблетках, никотинамида, пиридоксина гидрохлорида, препаратов мышьяка, гликозидов сердечного действия, а также кислорода и различных примесей в фармацевтических препаратах.

Достоинства метода

- Высокая чувствительность (до 10^{-5} – 10^{-6} моль/л); селективность; сравнительно хорошая воспроизводимость результатов (до -2%); широкий диапазон применения; позволяет анализировать смеси веществ без их разделения, окрашенные растворы, небольшие объемы растворов (объем полярографической ячейки может составлять всего 1 мл); вести анализ в потоке раствора; автоматизировать проведе-

Недостатки метода

- Токсичность ртути, ее довольно легкая окисляемость в присутствии веществ-окислителей, относительная сложность используемой аппаратуры.

Амперометрическое титрование

- Амперометрическое (потенциостатическое титрование) — титрование поляризационное разновидность вольтамперометрического метода.
- Основано на измерении величины тока между электродами электрохимической ячейки, к которым приложено некоторое напряжение, как функции объема прибавленного титранта.
- Точку эквивалентности фиксируют по резкому изменению падения или роста диффузионного тока, что отвечает окончанию реакции титруемого вещества с титрантом.

- Различают амперометрическое титрование с одним поляризуемым электродом, называемое также титрованием по предельному току, полярографическим или поляриметрическим титрованием, и амперометрическое титрование с двумя одинаковыми поляризуемыми электродами, или титрование «до полного прекращения тока», биамперометрическое титрование.

Амперометрическое титрование с одним поляризуемым электродом.

- Основано на измерении тока в полярографической ячейке в зависимости от количества прибавленного титранта при постоянном внешнем потенциале на микроэлектроде, несколько превышающем потенциал полуволны на вольт-амперной кривой титруемого вещества X или титранта T. Обычно выбранный внешний потенциал соответствует области предельного тока на полярограмме X или T. Титрование ведут на установке, состоящей из источника постоянного тока с регулируемым напряжением, к которому последовательно присоединены гальванометр и полярографическая ячейка для титрования. Рабочим (индикаторным)

- Рабочим (индикаторным) электродом ячейки может служить ртутный капающий электрод, неподвижный или вращающийся платиновый либо графитовый электрод. При использовании твердых электродов необходимо перемешивание раствора во время титрования. В качестве электрода сравнения применяют хлор-серебряный или каломельный электроды. Фоном служат, в зависимости от условий, различные полярографически неактивные при данном потенциале электролиты.

Амперометрическое титрование с двумя поляризуемыми электродами (биамперометрическое титрование).

- Основано на измерении тока между двумя одинаковыми электродами (из платины или золота) электрохимической ячейки, на которые налагаются небольшую разность потенциалов. В ячейке протекает ток в том случае, когда в растворе имеется обратимая окислительно-восстановительная пара (редокс-пара), при таких концентрациях окислителя и восстановителя, при которых возможно осуществление катодного и анодного процессов. При исчезновении в системе одного из компонентов обратимой окислительно-восстановительной пары или при появлении обратимой окислительно-восстановительной пары ток в ТЭ резко прерывается или мгновенно появляется.

Кулонометрия

Основан на использовании зависимости между массой тела, прореагировавшее при электролизе в электрохимической ячейке, и количеством электричества прошедшего через электрохимическую ячейку при электролизе только этого вещества.

- Кулонометрический анализ проводят либо в амперостатическом (гальваностатическом) режиме, т.е. при постоянном электрическом токе, либо при контролируемом постоянном потенциале рабочего электрода (потенциостатическая кулонометрия), когда электрический ток изменяется (уменьшается) в процессе электролиза.
- Различают прямую кулонометрию и косвенную кулонометрию (кулонометрическое титрование).

Прямая кулонометрия

- Прямую кулонометрию при постоянном токе применяют редко. Чаще используют кулонометрию при контролируемом постоянном потенциале рабочего электрода или прямую потенциостатическую кулонометрию.
- В прямой потенциостатической кулонометрии электролизу подвергают непосредственно определяемое вещество. Измеряют количество электричества, затраченное на электролиз этого вещества, и затем рассчитывают массу определяемого вещества.

- **Достоинства прямой кулонометрии:** высокая селективность, чувствительность, воспроизводимость (до -1—2%), позволяет определять содержание микропримесей.

Недостатки прямой кулонометрии: трудоемкость и длительность проведения анализа, необходимость наличия дорогостоящей аппаратуры.

Применение прямой кулонометрии

- Для определения — при катодном восстановлении — ионов металлов, органических нитро- и галогенпроизводных; при анодном окислении — хлорид-, бромид-, иодид-, тиоцианат-анионы, ионы металлов в низших степенях окисления при переводе их в более высокие состояния окисления.
- В фармацевтическом анализе прямую кулонометрию применяют для определения аскорбиновой и пикриновой кислот, новокаина, оксихинолина.

Кулонометрическое титрование

- Определяемое вещество X, находящееся в растворе в электрохимической ячейке, реагирует с «титрантом» Т — веществом, непрерывно образующимся (генерируемом) на генераторном электроде при электролизе вспомогательного вещества, также присутствующего в растворе. Окончание титрования — момент, когда все определяемое вещество X полностью прореагирует с генерируемым «титрантом» Т, фиксируют либо визуально индикаторным метолом, вводя в раствор соответствующий индикатор, меняющий окраску вблизи ТЭ, либо с помощью инструментальных методов — потенциометрически, амперометрически, фотометрически.