



ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Кондуктометрия.

Потенциометрия.

Электрохимия — раздел химии, изучающий закономерности взаимных превращений электрической и химической энергий.

Электрохимия делится на три раздела и изучает:

1. Электрическую проводимость растворов
2. Работу и устройство гальванических элементов
3. Электролиз

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

Различают **прямые** и **косвенные** электрохимические методы.

В прямых методах используют функциональную **зависимость силы тока** (потенциала и т.д.) **от концентрации** определяемого компонента.

В косвенных методах силу тока (потенциал и т.д.) измеряют с целью нахождения конечной точки титрования определяемого компонента подходящим титрантом, то есть используют функциональную **зависимость** **измеряемого параметра от объема титранта.**

Классификация электрохимических методов анализа

Метод анализа	Параметры анализа	Определяемый параметр	Условия измерения
Кондуктометрия	Без возникновения электродной реакции; ток переменный	Удельная электропроводность, См/м (мСм/см; мкСм/см)	Переменный ток, частота 1000 Гц
Высокочастотное титрование			Переменный ток, частота > 10000 Гц
Потенциометрия	С проведением электродной реакции	pH или электродный потенциал (В)	Ток Фарадея (сила тока во внешней цепи равна нулю)
Кулонометрия	С проведением электродной реакции	Количество электричества (Кл)	Ток Фарадея $\neq 0$
Электрогравиметрия	С проведением электродной реакции	Масса (г)	$I = \text{const}$ или $U = \text{const}$
Вольтамперометрия	С проведением электродной реакции	<ul style="list-style-type: none"> • Потенциал полуволны (В, мВ); • Сила тока (А, мА) 	Ток Фарадея $\neq 0$; $I = f(U)$



По своей способности проводить электрический ток все вещества делятся на:

1. Изоляторы (диэлектрики)

2. Полупроводники

3. Проводники

Диэлектрик (изолятор) – это вещество, плохо проводящее электрический ток либо не проводящее его вовсе.

Это газы и их смеси (воздух), смолы, пластмассы, резина, латекс.



Полупроводники занимают по своей удельной электрической проводимости промежуточное положение между проводниками и диэлектриками и отличаются от проводников тем, что их удельная электрическая проводимость намного сильнее зависит от температуры, различных видов излучения, а также от содержания в проводнике примесей. (алмаз, арсенид индия, некоторые химические элементы (германий, кремний, селен, теллур, мышьяк и другие)).



Проводники – это вещества, хорошо проводящие электрический ток.

Различают проводники I и II рода.

У **проводников I рода** природа проводимости электронная, то есть в таких проводниках (к ним относятся металлы и их сплавы, уголь, графит) ток возникает вследствие направленного движения электронов.

В проводниках же II рода (расплавы и растворы электролитов) природа проводимости – ионная, в проводниках II рода направленно движутся положительно (катионы) и отрицательно (анионы) заряженные ионы.

Способность веществ пропускать электрический ток под действием электрического напряжения называется электрической проводимостью.

Электропроводность – величина, обратная сопротивлению – $1/R$

Единица электрической проводимости в СИ – сименс – См.

Сопротивление проводника рассчитывают по формуле:

$$R = \rho \cdot l / S$$

где l – длина проводника, м;

S – площадь поперечного сечения проводника, м^2 ;

ρ – удельное сопротивление, то есть сопротивление вещества длиной 1 м при поперечном сечении 1 м^2 .

Величина, обратная удельному сопротивлению, называется **удельной электрической проводимостью** χ — электрическая проводимость 1 м³ раствора, заключенного между платиновыми электродами с поверхностью 1 м², находящимися на расстоянии 1 м друг от друга.

$$\chi = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R \cdot S}, \left[\frac{\text{См}}{\text{м}} \right]$$

Эквивалентной электрической проводимостью λ_v называется проводимость раствора, содержащего 1 кг-ЭКВ электролита, заключенного между электродами, находящимися друг от друга на расстоянии 1 м.

$$\lambda_v = \kappa \cdot V, \left[\frac{\text{СМ} \cdot \text{М}^2}{\text{КГ} - \text{ЭКВ}} \right]$$

ИЛИ

$$\lambda_v = \frac{\kappa}{C_N}$$

Эквивалентная электрическая
проводимость электролита при
бесконечно большом разбавлении λ_{∞}
рассчитывается по закону Кольрауша:

**Эквивалентная электрическая
проводимость электролита при
бесконечно большом разбавлении при
постоянной температуре определяется
только суммой эквивалентных
электрических проводимостей
(подвижностей) катиона и аниона:**

$$\lambda_{\infty} = l_k + l_a$$

Электропроводность растворов зависит от концентрации и природы присутствующих заряженных частиц (простых и сложных ионов, коллоидных частиц).

Измерение электропроводности может быть использовано для количественного определения химического состава раствора.

Кондуктометрический метод анализа – это метод, основанный на определении содержания вещества в пробе по величине ее электрической проводимости.

Среди кондуктометрических методов различают **прямую кондуктометрию** и **кондуктометрическое титрование.**

Прямой кондуктометрический метод анализа основан на зависимости электрической проводимости раствора вещества от его концентрации.

Электропроводность раствора определяется суммарной концентрацией всех ионов, находящихся в растворе.

Сущность метода:

- Используя стандартные растворы электролита, строят градуировочный график зависимости электропроводности от концентрации электролита.
- Затем определяют электропроводность анализируемого раствора и по графику находят его
- концентрацию.

Недостатки:

метод не является специфичным, так как измеряемая электропроводность является суммой электропроводностей всех ионов, присутствующих в растворе.

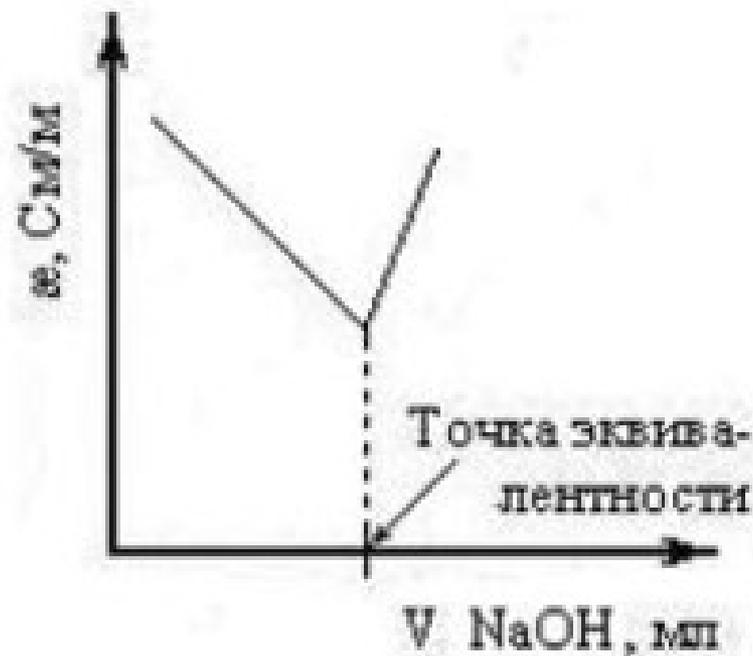
Метод титрования, при котором точку эквивалентности фиксируют по резкому изменению электрической проводимости исследуемого раствора, называют кондуктометрическим.

Используется при анализе окрашенных и мутных растворов, когда визуальное определение точки эквивалентности затруднено либо вообще невозможно.

Сущность метода:

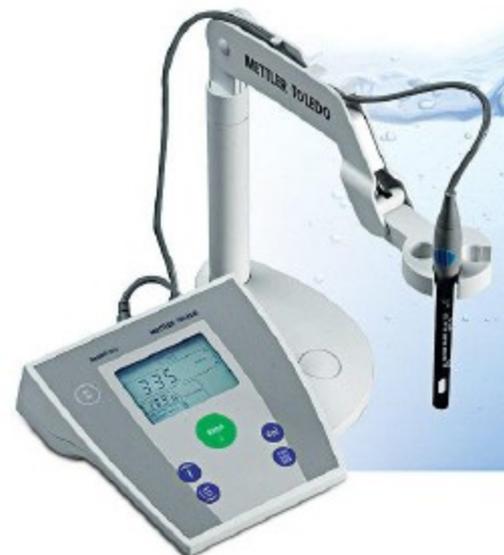
При титровании анализируемого вещества стандартным раствором титранта в случае образования нерастворимого или малодиссоциированного соединения электрическая проводимость раствора снижается вследствие уменьшения количества ионов в растворе. Наименьшее количество ионов, а значит, и наименьшая электрическая проводимость раствора будут в точке эквивалентности.

Кривая кондуктометрическое титрование



Кондуктометрический анализ (как прямой, так и кондуктометрическое титрование) выполняется с использованием специальных приборов — **кондуктометров** и подключающихся к кондуктометрам специальных датчиков — кондуктометрических электродов.

Кондуктометр Mettler
Toledo «Seven Easy S30»





Потенциометрия – электрохимический метод анализа, основанный на определении количества вещества в анализируемом образце по величине электродного потенциала.

Различают прямую потенциометрию и потенциометрическое титрование.

Достоинства

- Высокая точность, высокая чувствительность;
- Возможность проводить титрования в более разбавленных растворах, чем это позволяют визуальные индикаторные методы;
- Возможность потенциометрического определения нескольких веществ в одном растворе без предварительного разделения;
- Возможность 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, нерастворимых или разлагающихся воде;
- Возможность автоматизации процесса титрования.

Недостатки

- Временем, необходимым для установления потенциала системы после добавления титранта;
- Необходимостью делать при титровании большое число отсчетов.

Потенциометрический метод анализа основан на использовании зависимости электрического сигнала (потенциала) специального датчика, называемого **измерительным электродом**, от состава анализируемого раствора.

Форма и назначение как измерительных потенциометрических электродов, так и электродов сравнения весьма различна

Измерительные электроды подразделяют на две группы:

- **pH-электроды** (то есть электроды, селективные к иону водорода);
- электроды, селективные к прочим ионам, которые называют **ионселективными электродами**.

Измерительные электроды



а) Стекланные электроды



б) Хлорсеребряный электрод сравнения



в) Ионселективные электроды для определения Cl^- , Ca^{2+} , NH_4^+ , NO_3^-

Абсолютную величину потенциала в настоящее время измерить невозможно, однако можно измерить потенциал относительно другого электрода, потенциал которого известен и не зависит от состава раствора.

Такой электрод и называется **электродом сравнения** (водородный, каломельный, хлорсеребряный).

ПРИМЕНЕНИЕ

- для непосредственного определения рН анализируемых сред,
- для определения в пробах активности (концентрации) всевозможных ионов

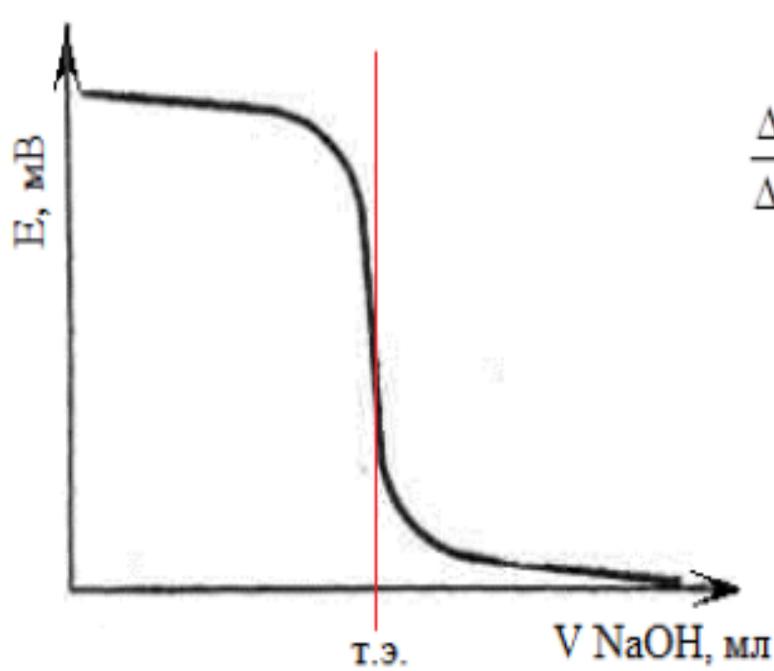
В процессе измерений состав анализируемого раствора не меняется.

Потенциометрическое титрование

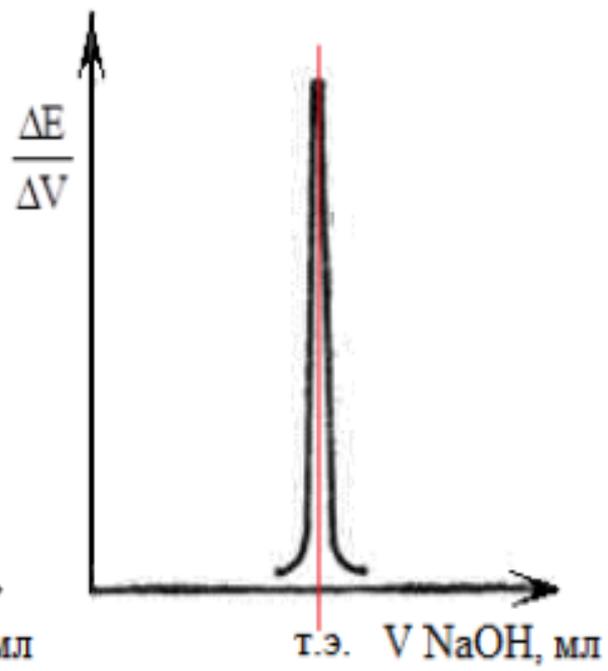
В исследуемый раствор погружают гальванический элемент, состоящий из электрода сравнения и индикаторного электрода (или современный комбинированный электрод) и титруют раствор, определяя ЭДС (мВ) гальванического элемента в ходе титрования.

По данным титрования строят **интегральную** или **дифференциальную кривую титрования**.

По кривой титрования находят объем рабочего раствора, эквивалентный содержанию определяемого в пробе вещества. По эквивалентному объему рассчитывают содержание определяемого вещества в анализируемой пробе.



а)



б)

Кривые потенциометрического титрования раствора соляной кислоты HCl рабочим раствором гидроксида натрия NaOH : а) обычная; б) дифференциальная.

Различают четыре вида потенциометрического титрования:

Кислотно – основное титрование.

Данный вид титрования основан на использовании реакций нейтрализации

Окислительно – восстановительное титрование.

Основано на окислительно-восстановительных реакциях.

Титрование по методу осаждения.

Основано на реакциях, идущих с образованием малорастворимых соединений (осадков).

Комплексометрическое титрование.

Основано на реакциях, идущих с образованием комплексных соединений.

Потенциометрически определяют:

- рН природных, грунтовых и сточных вод, окрашенных и мутных сред;
- рН кисломолочных продуктов, мяса, соков, напитков и других пищевых продуктов;
- Содержание ионов в анализируемой пробе, например, катионов меди, серебра, ртути, цинка, кальция, натрия, калия, аммония, свинца, галогенид-анионов (фторидов, хлоридов, бромидов, иодидов), некоторых других анионов, например, нитратов или сульфидов и пр.;