

# **ОГЛЯД ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ МЕТОДІВ АНАЛІЗУ**

**Потенціометричний  
Кондуктометричний  
Електрогравіметричний  
Вольтамперометричний**

# Класифікація методів

А) в залежності від типу явищ, які вимірюються

Методи без прикладення потенціалу ззовні

➤ Потенціометричний

Методи з прикладенням потенціалу ззовні

➤ Електрогравіметричний  
➤ Кондуктометричний  
➤ Вольтамперометричний  
(полярографічний)

# ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНИЙ МЕТОД АНАЛІЗУ

**оснований на вимірюванні електрохімічного потенціалу індикаторного електроду, зануреного в дослідний розчин**

## *Пряма потенціометрія*

— основана на вимірюванні потенціалу індикаторного електроду, зануреного в дослідний розчин та розрахунку концентрації досліджуваних іонів.

*Потенціометричне титрування* - кінцева точка титрування встановлюється за зміною потенціалу індикаторного електроду.

# Основне рівняння потенціометрії- рівняння Нернста

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \varphi^{\circ}_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} + \frac{RT}{nF} \ln \alpha_{\text{Me}^{n+}}$$

де  $\varphi^{\circ}_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$  – стандартний електродний потенціал;

**R** – газова стала, 8.314 Дж/моль К

**T** – абсолютна температура, К;

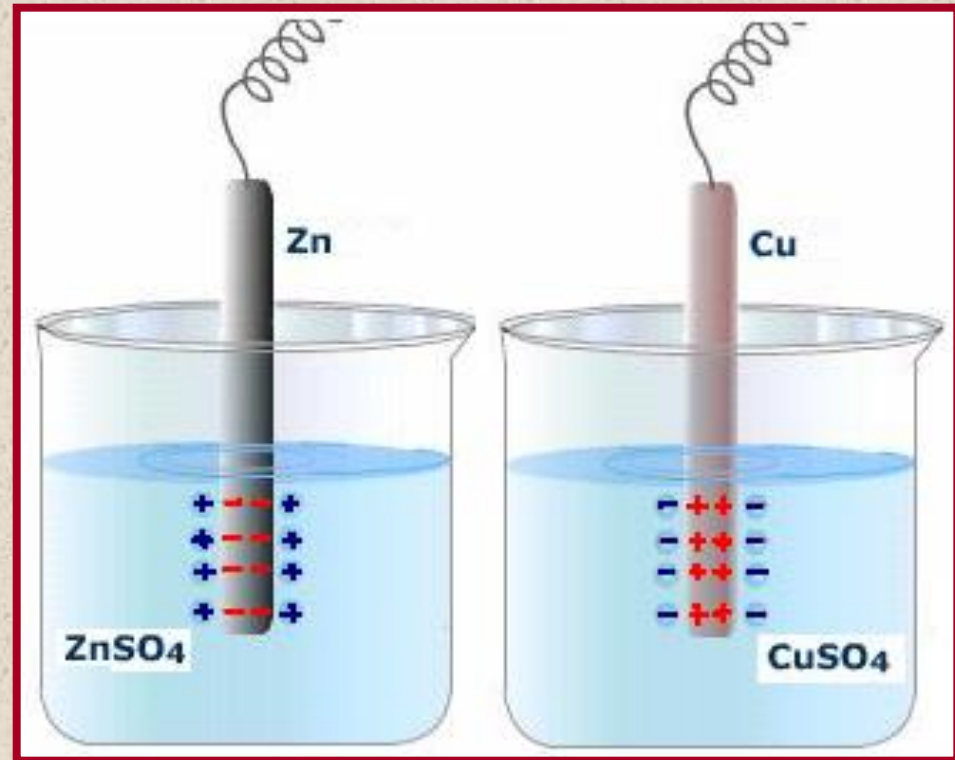
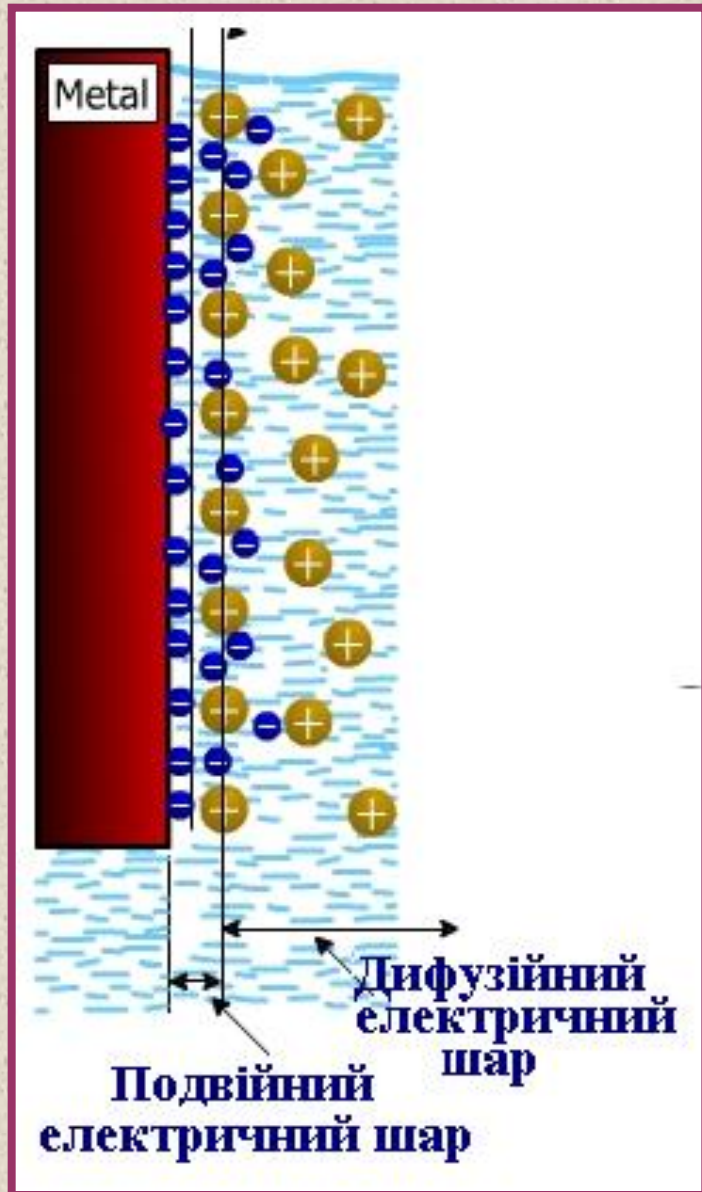
**F** – число Фарадея, 96500 Кл;

**a** – активність іонів металу в розчині.

У розбавлених розчинах

$$f = 1 \Rightarrow C = f\alpha_{\text{Me}^{n+}} \Rightarrow C_{\text{Me}^{n+}} = \alpha_{\text{Me}^{n+}}$$

# Електроодний потенціал



*Рівноважний потенціал електроду* - різниця потенціалів, яка виникає на межі метал-розчин

**Стандартний електродний потенціал -**  
*потенціал редокс-пари, виміряний відносно*  
*водневого електроду за стандартних умов*

**Реальний електродний потенціал -**  
*потенціал редокс-системи виміряний за*  
*реальних умов*

# Електроди потенціометрії

ЕРС дослідного гальванічного елемента:

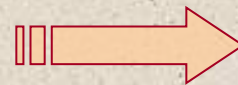
$$E = \varphi_{\text{ел. порівняння}} - \varphi_{\text{індикаторного ел.}}$$

**Індикаторний** електрод



$$\varphi = f(C)$$

Електрод **порівняння**:



$$\varphi = \text{const}$$

# *Індикаторні електроди*

## **Вимоги:**

- **швидке встановлення значення потенціалу**
- **відтворюваність значення потенціалу**
- **достатня хімічна стійкість електроду**



# КЛАСИФІКАЦІЯ ІНДИКАТОРНИХ ЕЛЕКТРОДІВ

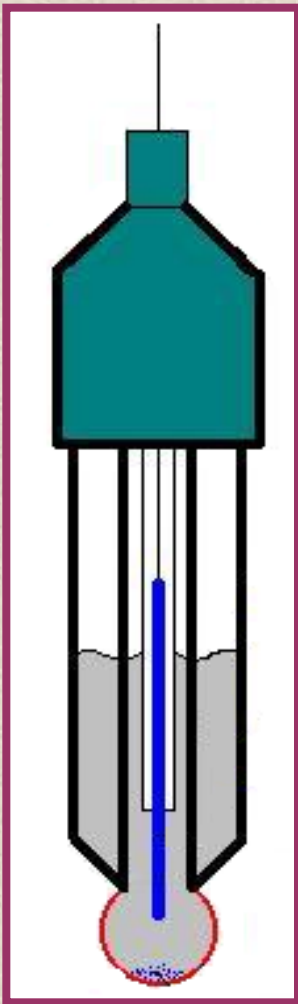
Металічні електроди I роду (Cu, Cr, Co)

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{2,3RT}{nF} \lg [Cu^{2+}]$$

Амальгамні електроди

Редокс-електроди (Pt, Au, Ir, графіт)

Іонселективні мембранні електроди  
( $H^+$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Br^-$ ,  $NO_3^-$  селективні)



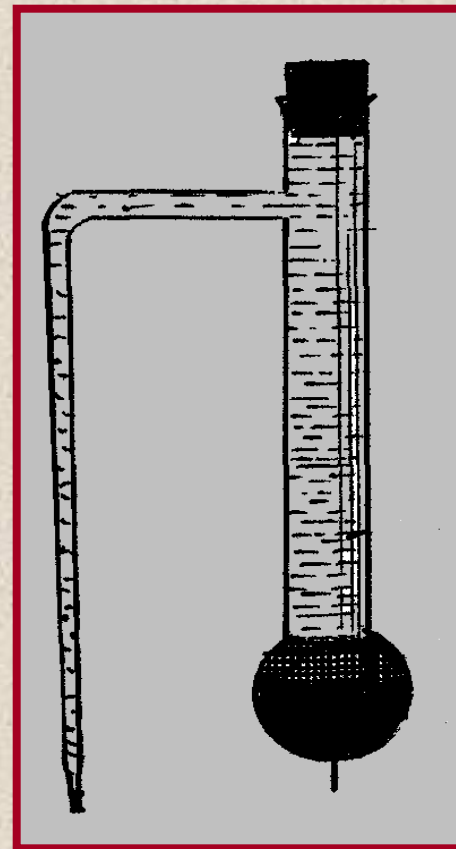
*Скляний електрод  
( $H^+$ -селективний)*

**Ag | AgCl | 0,1 М КСl | Скляна мембрана  
(кулька)**

# Електроди порівняння



Хлорсрібний  
 $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}$

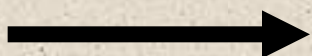


Каломельний  
 $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{KCl}$

# ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНЕ ТИТРУВАННЯ

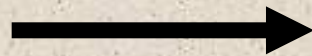
## *Індикаторні електроди в реакціях*

**осадження**



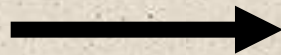
срібний, платиновий

**ОКИСНО-ВІДНОВНИХ**



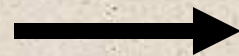
платиновий

**КИСЛОТНО-ОСНОВНИХ**



водневий, скляний,  
хінгідронний

**КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ**



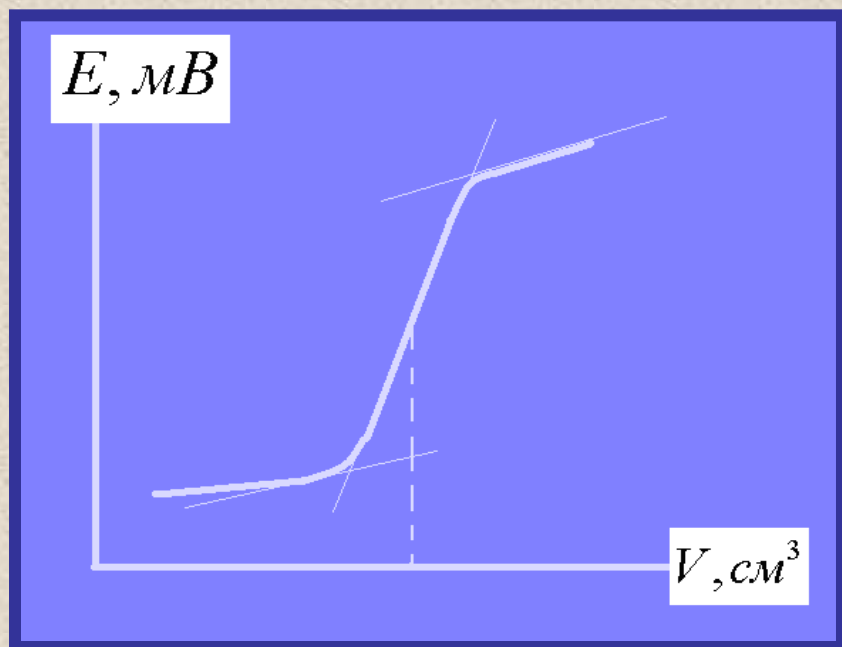
срібний

**Іономір ЭВ-74**

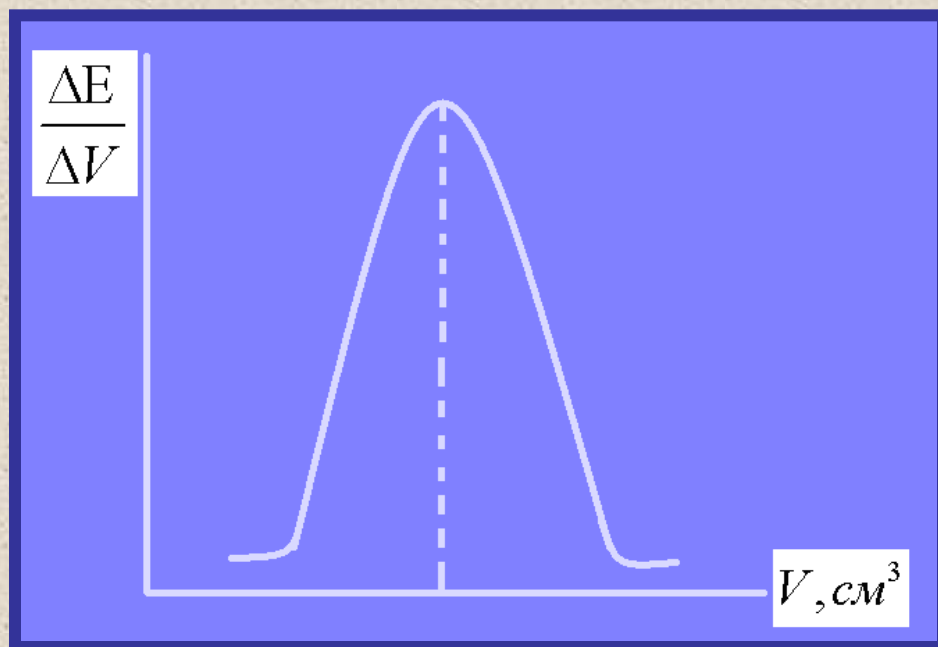


**pH-метр**

# Визначення точки еквівалентності



Інтегральний вигляд



Диференціальний вигляд

# КОНДУКТОМЕТРИЧНИЙ МЕТОД АНАЛІЗУ

**Пряма  
кондуктометрія**

**основана на  
залежності  
електропровідності  
від концентрації**

**Кондуктометричне  
титрування**

**точка еквівалентності  
встановлюється за  
зміною електропровідності  
розчину.**

# Пряма кондуктометрія

Питома провідність – електропровідність розчину, що міститься між електродами, площиною  $1\text{см}^2$ , які знаходяться на відстані один від одного  $1\text{см}$ .

$$\kappa = L \cdot \frac{l}{S} = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S}$$

$$[\kappa] = \frac{\text{См(Сименс)}}{\text{м}}$$

$$\kappa = \frac{1}{\rho} \Rightarrow \rho = \frac{RS}{l}$$

**Молярна електропровідність** – це питома електропровідність, віднесена до числа моль еквівалентів в  $1\text{см}^3$  розчину

$$\lambda_V = \frac{K}{n} = \frac{K \cdot 1000}{C}$$

$$\lambda_V = \alpha \cdot \lambda_{\infty} = \alpha(U_+ + U_-)$$



# Апаратура кондуктометрії

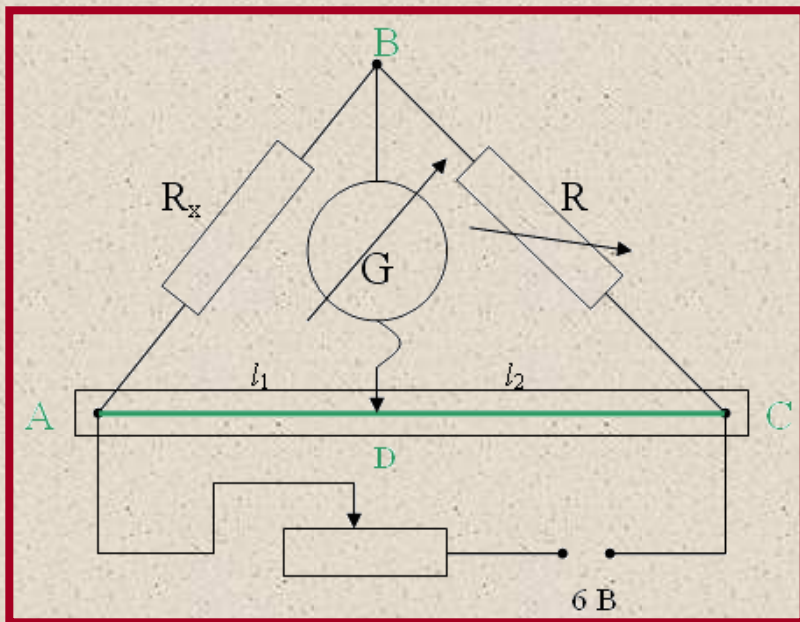
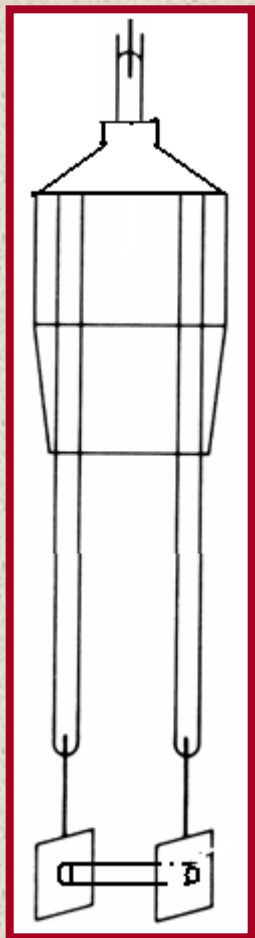


Схема Кольрауша

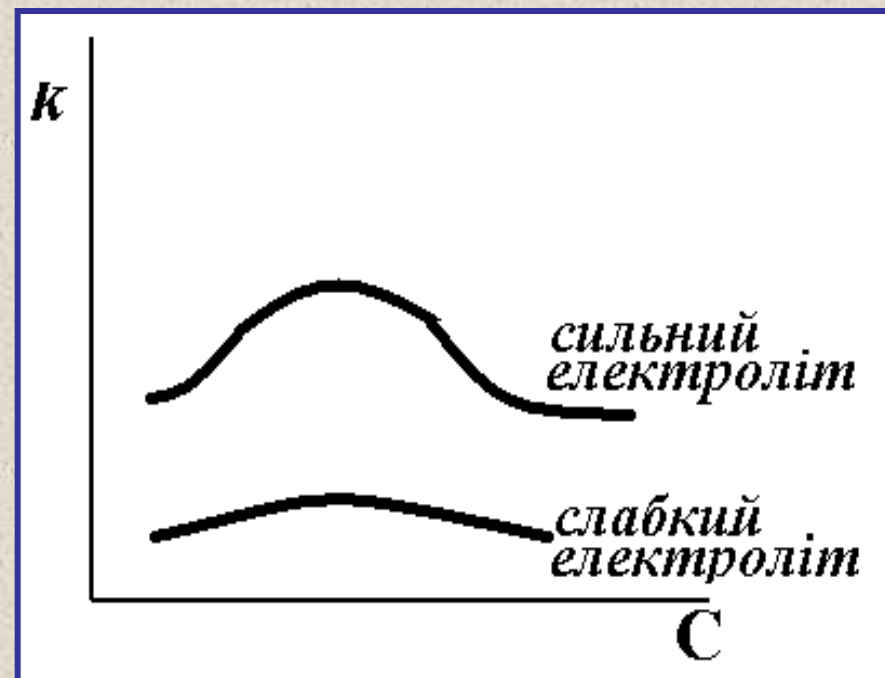


P - 38



## Недоліки методу:

- метод неселективний
- складність залежності електропровідності від концентрації



# Установка для отримання води очищеної з кондуктометричним датчиком для контролю якості води очищеної

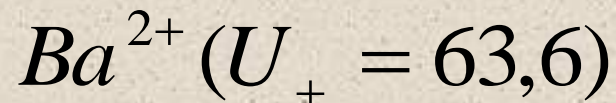
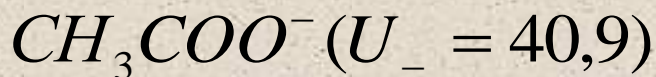
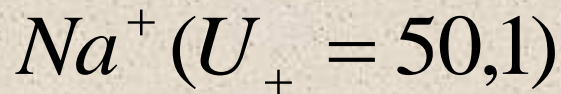
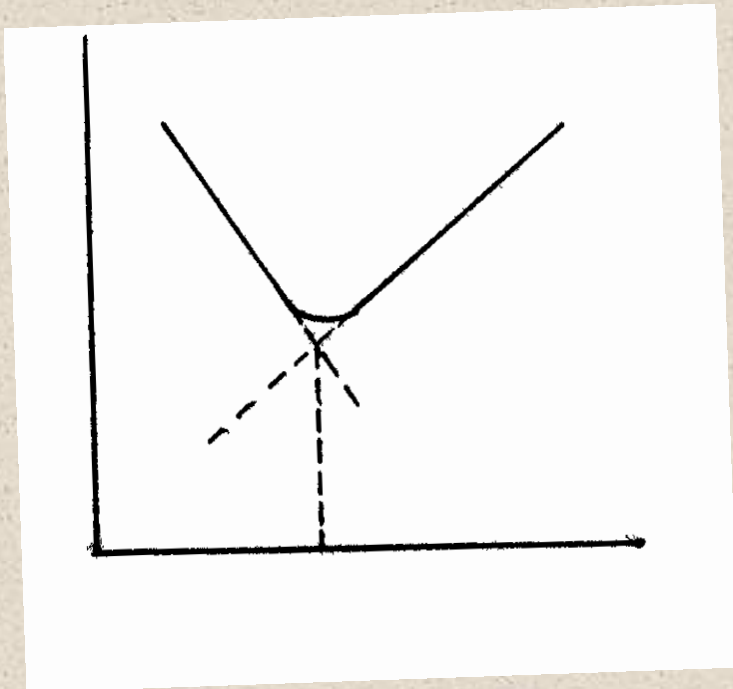
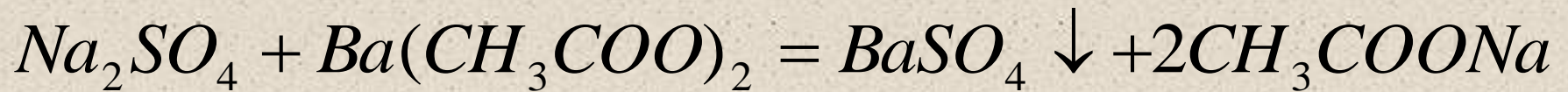




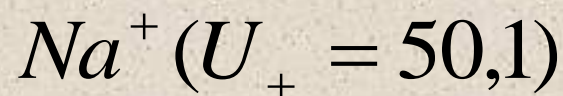
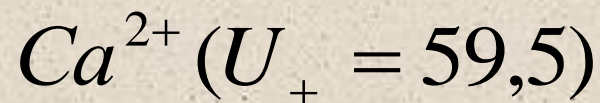
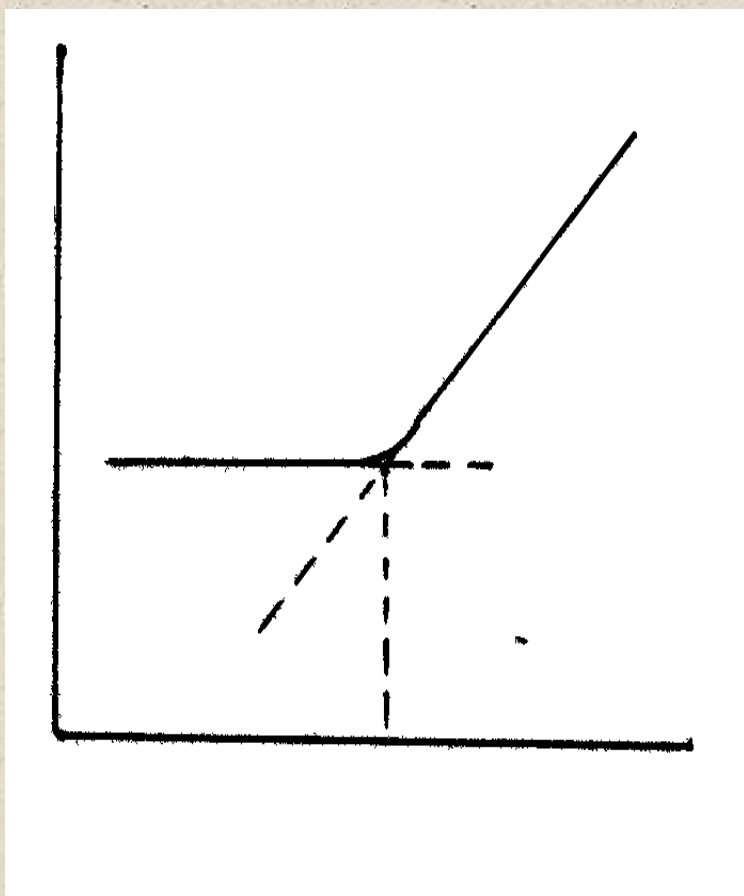
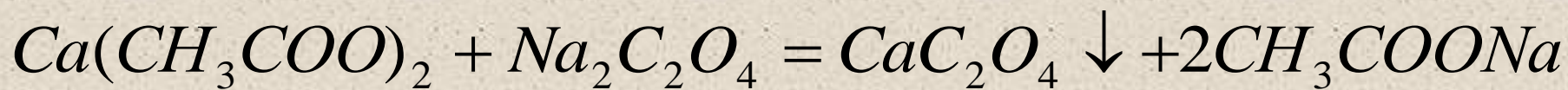
# Кондуктометричне титрування

## Основні типи кривих:

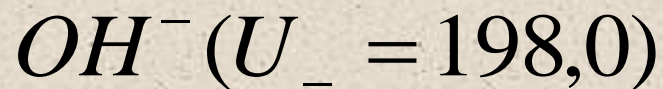
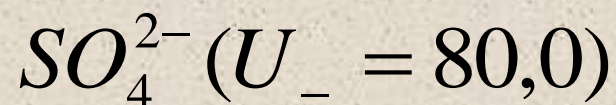
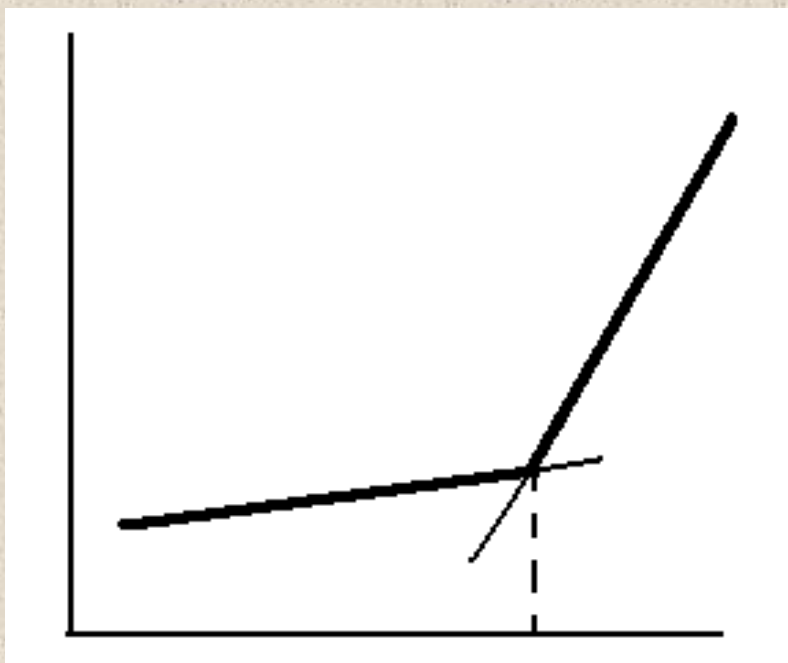
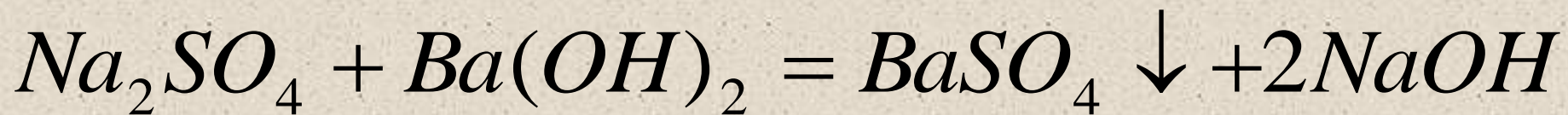
А) більш рухливий іон замінюється на менш рухливий



Б) іони титранта, які замінюють дослідні іони майже не відрізняються від них за рухливістю



**B) менш рухливі іони в розчині замінюються на сильно рухливі іони.**



# Переваги кондуктометричного титрування

## Можливість титрування

⇒ сумішей кислот або основ

⇒ мутних та забарвлених розчинів

⇒ при утворенні солей, що гідролізуються

Нижній поріг концентрацій -

$10^{-4}$  моль/л

Похибка -

2 %



# ЕЛЕКТРОГРАВІМЕТРИЧНИЙ МЕТОД АНАЛІЗУ

оснований на електролітичному осадженні металів або їх нерозчинних сполук на електродах при проходженні постійного струму крізь розчин та подальше визначення маси

$$m_{\text{речовини}} = m^{\text{кінець}}_{\text{електрода}} - m^{\text{поч}}_{\text{електрода}}$$

## Закони Фарадея

І кількість речовини, яка утворюється в результаті катодної або анодної реакції при електролізі, прямо пропорційна кількості електрики  $Q$ , яка пройшла через електролізер:

$$m = k \cdot Q$$

$$Q = i \cdot t. \quad (\text{Кл} = 1\text{А} \cdot \text{с}).$$

## Закони Фарадея

II

*при проходженні через розчин одної і тої ж кількості електрики на електродах виділяється одна і та ж кількість еквівалентів речовини.*

$$m = \frac{Q \cdot E_m}{96500} = \frac{I \cdot t \cdot E_m}{96500}$$

$$E = \frac{A}{n} \quad \Rightarrow \quad m = \frac{AIt}{n96500}$$

*Для електролізу, який проводиться з аналітичною метою, слід забезпечити 100% **вихід за струмом***

$$\eta = \frac{m_{\text{пр}}}{m_{\text{теор}}} \cdot 100\%.$$

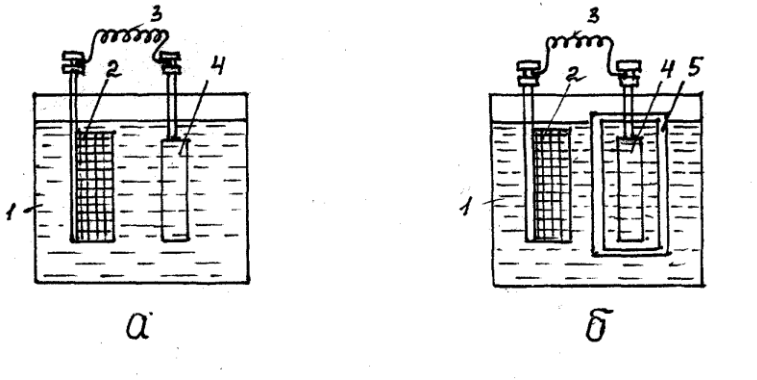
# Види електролізу

•Прискорений електроліз

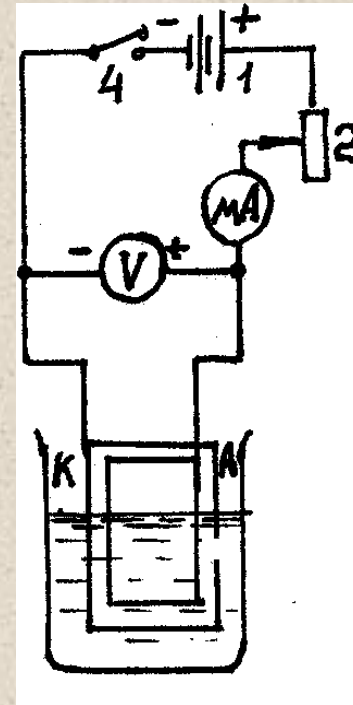
•Внутрішній електроліз

•Електроліз на ртутному катоді

•Зовнішній електроліз



а) без діафрагми;  
б) з діафрагмою:  
1 – скляний посуд; 2 – платиновий сітчастий катод; 3 – з'єднальний провідник; 4 – анод; 5 – порцелянова діафрагма



1.джерело струму;  
2. реостат;  
3.електроди;  
4.перемикач

# Умови проведення електролізу

## *фізичні:*

- напруга
- сила струму
- опір розчину
- густина струму (оптимальна 0.01-0.1 А/см<sup>2</sup>)

## *хімічні:*

- середовище осадження (оптимальне-середовище H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)
- забезпечення „маскування” під низько концентровані розчини (щоб осади були кристалічними, чистими)

## **Вимоги до осадів**

- *осад повинен бути певної кристалічної форми*
- *осад повинен бути практично нерозчинним*
- *чистота осаду повинна строго витримуватись*
- *осад повинен відповідати хімічній формулі (складу)*

## **Умова роздільного виділення металів**

*різниця стандартних потенціалів повинна бути не менша ніж 0,3 – 0,4 В.*

# ЗАСТОСУВАННЯ ЕЛЕКТРОГРАВІМЕТРІЇ

- для роздільного визначення металів, яке можливе, якщо:
- для однозарядних катіонів різниця в потенціалах виділення становить 0.4 В
  - для двозарядних катіонів різниця в потенціалах виділення становить 0.2 В

## Переваги методу:

- висока точність (похибка визначення близько 0,1...0,2%);
- відносно нескладне апаратне устаткування;
- можливість проведення аналізу без попереднього розділення сумішей.

## Недоліки методу:

- можливість визначення невеликої кількості елементів;
- досліджуються речовини з високим вмістом в розчині;
- довга тривалість аналізу.

# ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧНИЙ МЕТОД АНАЛІЗУ

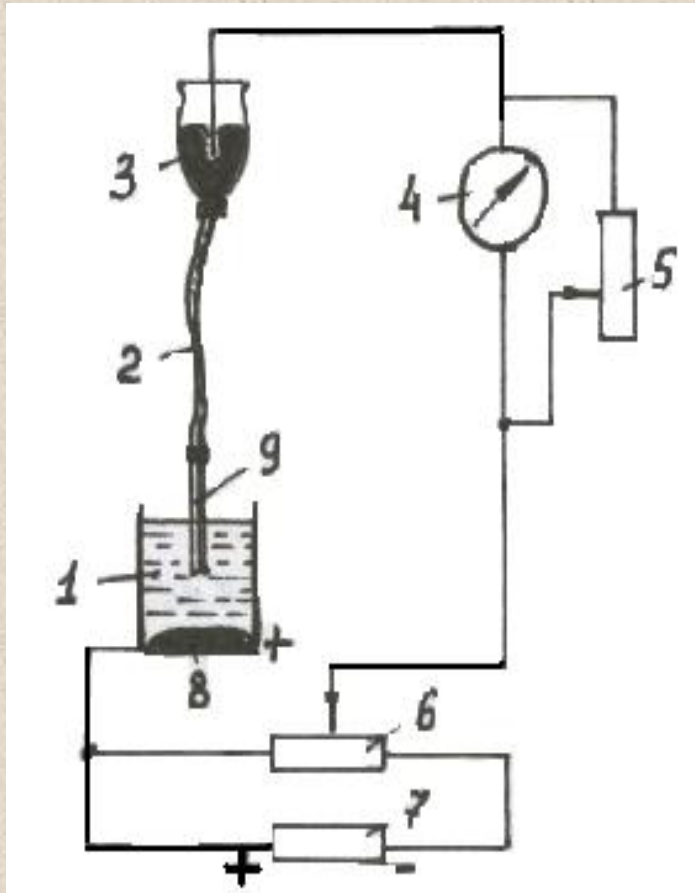
*оснований на вивченні залежності сили струму, який перебігає крізь електролітичну комірку, від напруги, яка прикладена до електродів, що знаходяться в дослідному розчині.*



*проводив електроліз на ртутному крапельному катоді; метод називали **полярографією**.*

Я.Гейровський (1922р.)

# ПОЛЯРОГРАФІЧНА УСТАНОВКА



- 1 – електролітична комірка;
- 2 – гумова трубка;
- 3 – резервуар для ртуті;
- 4 – гальванометр;
- 5 – реохорд;
- 6 – потенціометр;
- 7 – акумулятор;
- 8 – ртутний анод;
- 9 – капіляр.

Катод - крапелька ртуті, яка витікає з капіляру до моменту її відриву.

Анод - донна металічна ртуть на дні електролізера

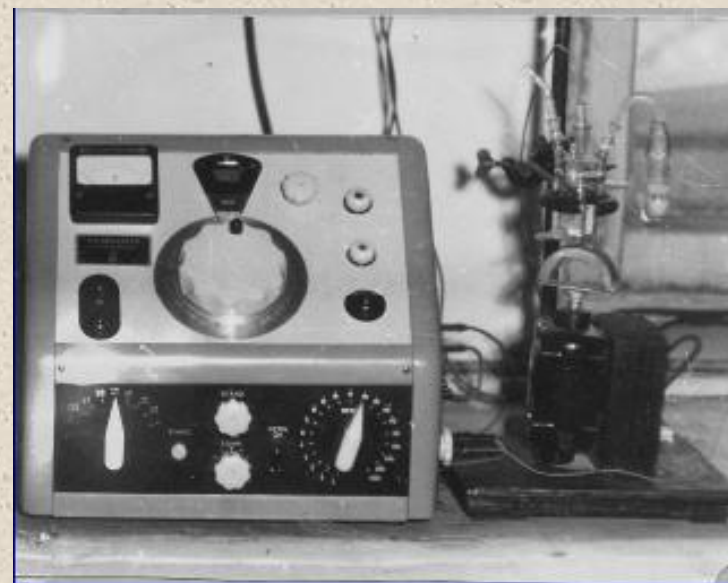
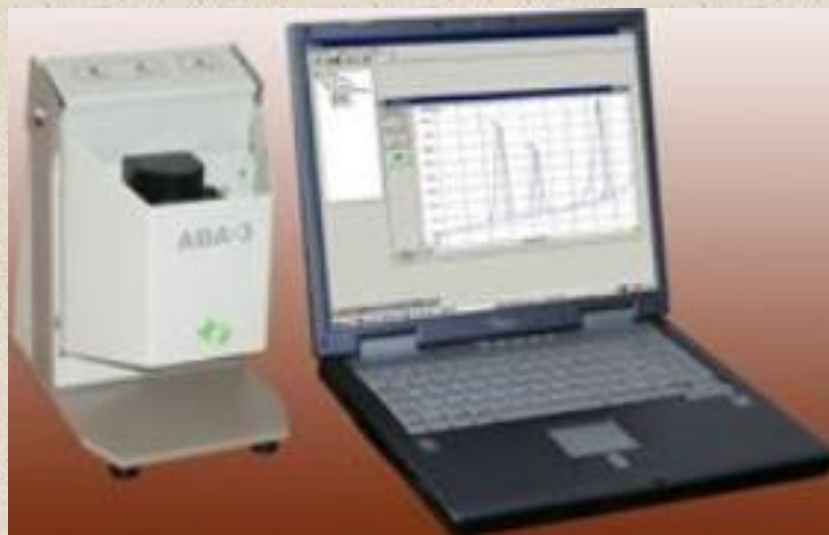
Прикладену до комірки напругу можна позначити:

$$E = (E_a - E_{k+}) - IR$$

де  $E_a$  – потенціал аноду;  $E_k$  – потенціал катоду;  $R$  – опір розчину;

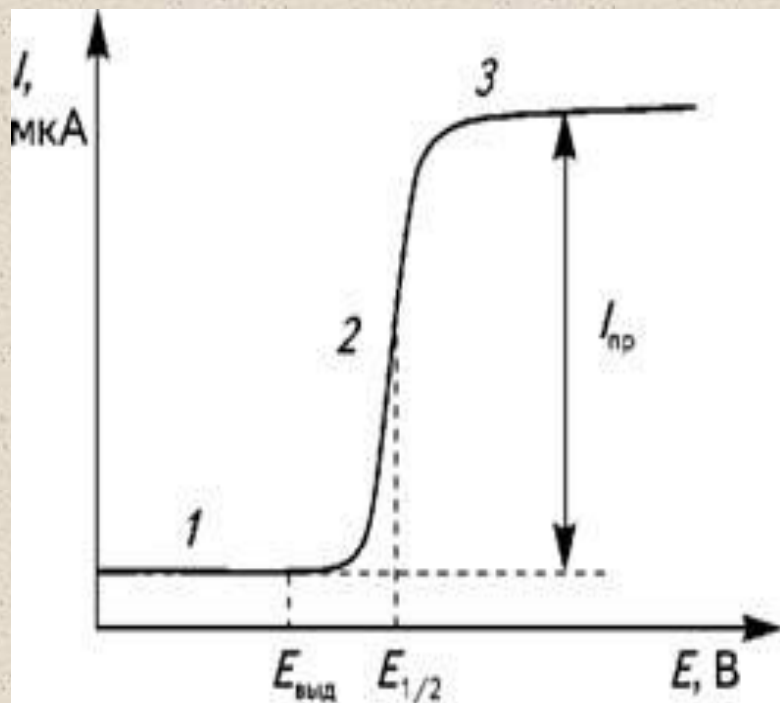
$I$  – сила струму

# Вольтамперметры (полярографы)





# Поляризаційна крива (полярограма)



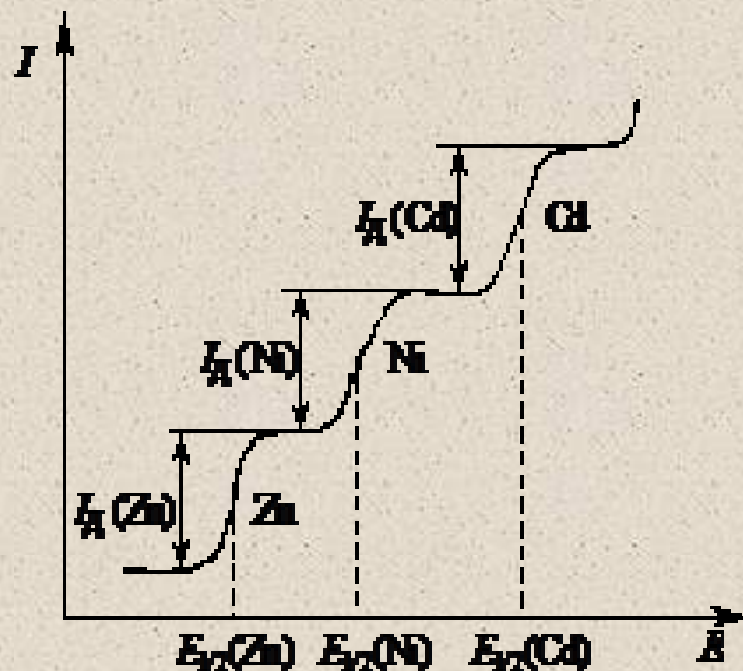
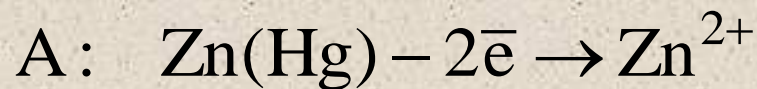
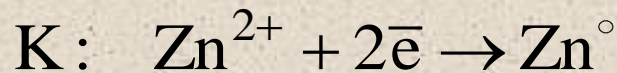
Якісна характеристика –

$E_{1/2}$  *потенціал напівхвилі*

Кількісна характеристика –

*висота хвилі*

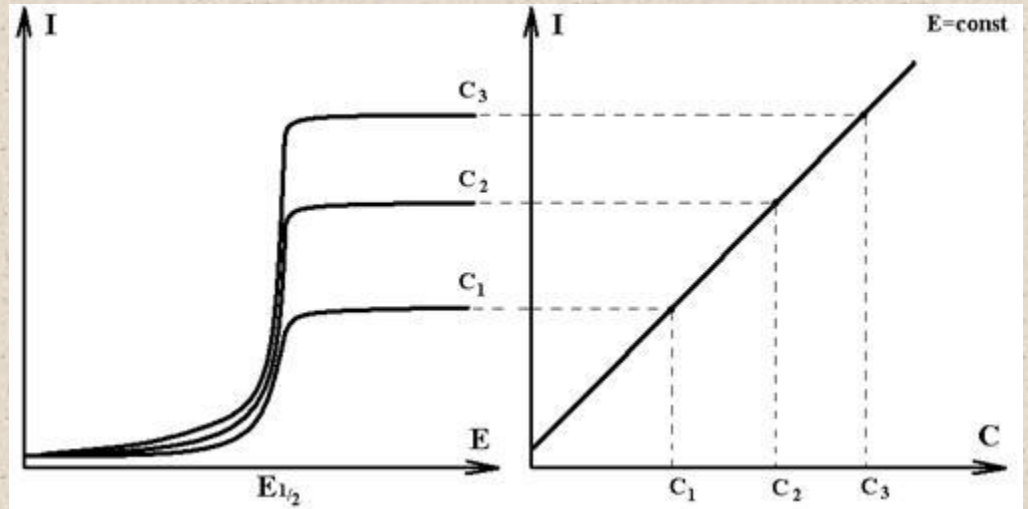
приклад



# Кількісний полярографічний аналіз

Рівняння Ільковича: 
$$I_D = 605 \cdot n \cdot C \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot \tau^{1/6}$$

Метод калібрувального графіку



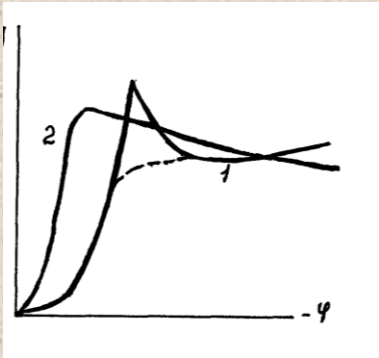
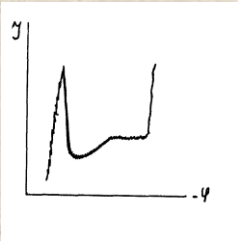
Метод стандартів

$$C_x = C_{CT} \frac{h_x}{h_{CT}}$$

Метод додатків

$$C_X = C_{CT} \frac{h_X}{h_{X+CT} - h_X}$$

# Чинники, які впливають на вигляд полярограми

Фактор	Причини виникнення	Способи усунення
<p><b>Полярографічний фон</b></p>	<p>Виникнення міграційного струму</p>	<p>Ввести індиферентний електроліт (або фон): солі лужних та лужноземельних металів, солі амонію, луги, кислоти; концентрація яких повинна бути в 100-1000 разів більше, ніж концентрація дослідного іону.</p>
<p><b>Полярографічні максимуми</b></p> 	<p><u>Максимуми I роду</u> викликані нерівномірною поляризацією ртутної краплі.</p> <p><u>Максимуми II роду</u> виникають при швидкому витіканні ртуті з капіляру на фоні концентрованих електролітів (вище 0,1 моль/л).</p>	<p>В дослідний розчин додають поверхнево-активну речовину (ПАР): природні (желатина, агар-агар) або синтетичні (третон Х-100)</p> <p>Зменшують швидкості витікання ртуті з капіляру та додаванням ПАР.</p>
<p><b>Вплив розчиненого кисню</b></p> 	<p>Кисень заважає визначенню незначних концентрацій іонів металів, якщо його хвиля співпадає з хвилею дослідного іона</p>	<p>В кислих середовищах пропускають через дослідний розчин перед аналізом (15-20 хвилин) електрохімічно інертний газ (азот, гелій, аргон, CO<sub>2</sub>, водень). До нейтральних та лужних розчинів додають Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub></p>

# Чутливість вольтамперометрії - $10^{-5}$ моль/дм<sup>3</sup>

## Вольтамперометричний метод аналізу використовують:

- для визначення багатьох металів, які можуть бути визначені в рудах, концентратах, сплавах, інших природних та технічних об'єктах.
- для кількісного визначення кількох елементів без попереднього розділення (при потенціалах, які достатньо відрізняються

$$(\Delta E_{1/2} \geq 1,10\text{В})$$

- в аналізі лікарських препаратів, які здатні до електрохімічного окислення або відновлення.

*Наприклад:* аналіз саліцилової кислоти ( $E_{1/2} = -1,29$  В в 0,1М КСІ), норсульфазолу ( $E_{1/2} = \sim 1,66$ В у 0,1М  $(\text{CH}_3)_4\text{NI}$ ), вітаміну В<sub>1</sub> ( $E_{1/2} = \sim 1,25$ В у 0,1М КСІ) тощо