

Электрохимические методы анализа

Измерение электрических величин для определения состава веществ является одним из важнейших приемов аналитической химии. Электрохимические методы анализа давно и плодотворно применяют в химии, биологии, медицине, в мониторинге объектов окружающей среды. Это обусловлено тем, что электрохимическим методам свойственна высокая чувствительность и селективность, а в ряде случаев легкость автоматизации и возможность дистанционной записи результатов анализа. Следует отметить универсальность электрохимических методов, их пригодность для определения неорганических и органических веществ в разнообразных природных и технических объектах.

Электрохимические методы анализа и исследования основаны на изучении и использовании процессов, протекающих на поверхности электрода или в приэлектродном слое. Любой электрический параметр (потенциал, сила тока, сопротивление и др.), функционально связанный с концентрацией определяемого компонента и поддающийся правильному измерению, может служить аналитическим сигналом.

Все электрохимические измерения проводятся с использованием электрохимической ячейки - раствора, в который погружены по меньшей мере два электрода. На электродах происходят различные физические и химические процессы, о степени протекания которых можно судить путем измерения напряжения, силы тока, электрического сопротивления, электрического заряда или подвижности заряженных частиц в электрическом поле. Определяемое вещество при этом, как правило, находится в растворе электролита.

1. Классификация электрохимических методов. Различают *прямые и косвенные электрохимические методы*. В прямых методах используют зависимость силы тока (потенциала и т. д.) от концентрации определяемого компонента. Косвенные методы представляют собой методы титрования, в которых конечную точку определяют электрохимическим способом.

Другой вид классификации электрохимических методов (число которых очень велико) основан на том, протекает ли в ходе анализа через ячейку электрический ток или нет. *Потенциометрические* методы основаны на измерении напряжения на электродах ячейки в отсутствие тока. Они делятся на прямые (например, рН-метрия) и косвенные (потенциометрическое титрование). Если же через ячейку протекает электрический ток (происходит процесс электролиза), то для химического анализа можно использовать зависимость силы тока от напряжения. Соответствующие методы называются *вольтамперометрическими* (в частном случае, при использовании ртутного капающего электрода - *полярографическими*). В любом варианте вольтамперометрический анализ проводят в условиях, когда степень электрохимического превращения определяемого вещества вследствие электролиза пренебрежимо мала. Однако электролиз можно проводить и до полного превращения определяемого вещества. На этом основаны методы *электрогравиметрии* и *кулонометрии*. В электрогравиметрии для определения содержания вещества применяют взвешивание продукта электролиза, а в кулонометрии - измерение количества электричества, затраченного на электролиз.

Классификация электрохимических методов

Метод	Измеряемый параметр	Условия измерения
Потенциометрия	Потенциал E , В	$I = 0$
Вольтамперометрия	Ток I , мкА	$I = f(E_{\text{налож}})$
Кулонометрия	Количество электричества Q , Кл	$I = \text{const}$ или $E = \text{const}$
Кондуктометрия	Удельная электропроводность χ , Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	$I_-(1000\text{Гц})$
Электрогравиметрия	Масса m , г	$I = \text{const}$ или $E = \text{const}$

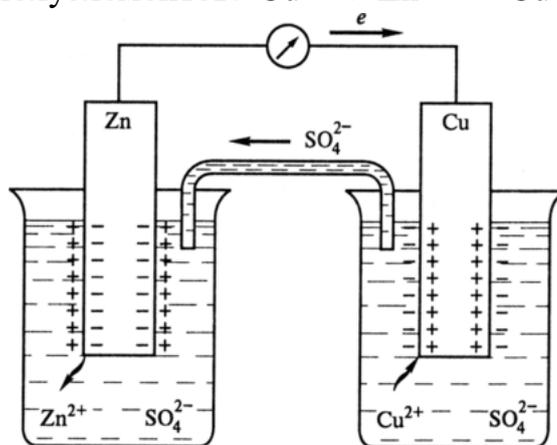
2. Основы электрохимических процессов. Все электрохимические равновесия основаны на превращениях веществ в гетерогенных системах с участием частиц - носителей заряда. В состоянии электрохимического равновесия, как электрические потенциалы фаз, так и химические

потенциалы участников процесса в разных фазах различаются. В качестве классического примера рассмотрим медно-цинковую электрохимическую ячейку. Она состоит из растворов, содержащих ионы Cu^{2+} и Zn^{2+} , которые находятся в разных сосудах для того, чтобы обеспечить возможность протекания тока без смешения растворов. Для замыкания цепи сосуды соединены солевым мостиком. Каждая из двух систем, включающих металл и раствор соответствующего иона, называется *полуэлементом*. Каждый полуэлемент включает в себя две фазы, одна из которых характеризуется электронной, а другая – ионной проводимостью.

На границе раздела фаз полуэлемента происходит *электродная реакция* – процесс с участием компонентов обеих фаз, в результате которого осуществляется перенос электронов или ионов через границу раздела и, вследствие этого, протекание электрического тока. Суммарная электрохимическая реакция, протекающая в ячейке, складывается из двух процессов, происходящих в каждом из полуэлементов: $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} \rightleftharpoons \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$.

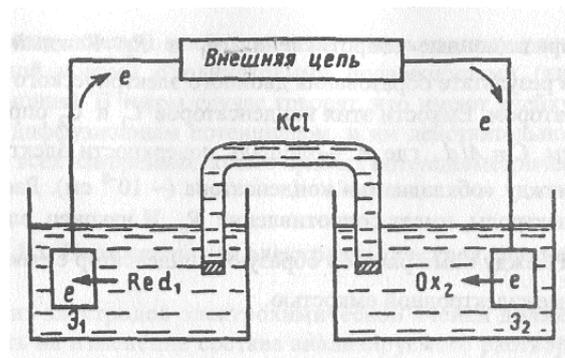
Направление самопроизвольного протекания этого процесса в стандартных условиях можно определить из величин стандартных электродных потенциалов электрохимических пар:

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0.34 \text{ В} \text{ и } E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = - 0.76 \text{ В}.$$



На каждой из границ раздела фаз образуется двойной электрический слой. Обусловленная им разность потенциалов называется *гальвани-потенциалом*. Величину гальвани-потенциала одного отдельного электрода измерить невозможно. Можно измерить только разность двух гальвани-потенциалов, т.е. общее напряжение на электродах ячейки. Она равна ЭДС, создаваемой ячейкой.

Электрохимической ячейкой называется многофазная система, состоящая из двух полу элементов, в которых жидкие фазы находятся в электролитическом контакте. Электроды могут быть помещены в один раствор (ячейка без жидкостного соединения) и в разные растворы, контактирующие либо через пористую перегородку, либо через солевой мостик. В этом случае имеют ячейку с жидкостным соединением. Это устройство позволяет реализовать уникальную особенность о-в реакций – их способность протекать при пространственном разделении окислителя и восстановителя. В этом



случае перенос электронов от восстановителя Red₁ к окислителю Ox₂ осуществляется с помощью пары электродов и проводников во внешней цепи. Непосредственный контакт Ox и Red устраняют, помещая их в отдельные сосуды. Если соединить электроды внешним проводником, а растворы солевым мостиком, то электроны, полученные электродом Э₁ от восстановителя, перейдут по внешнему проводнику к электроду Э₂ и будут отданы им окислителю. В результате при замыкании цепи протекает та же реакция, что и при непосредственном контакте

$$\text{Red}_1 + \text{Ox}_2 \rightleftharpoons \text{Ox}_1 + \text{Red}_2$$

Механизм переноса электричества в разных участках электрической цепи различен. В металлических проводниках электричество переносят электроны, в растворе – ионы, а на поверхности электродов цепь замыкается за счет перехода от ионной проводимости к электронной в результате электрохимической реакции. Ток, возникающий в процессе окисления Red₁ → Ox₁ на аноде, называют *анодным I_a*, а ток восстановления Ox₂ → Red₂ на катоде – *катодным I_к*. Эти токи соответствуют переносу электронов в противоположных направлениях и обычно катодный ток считают положительным, а анодный – отрицательным. И катодный и анодный ток

обусловлены процессом электролиза (электрохимическими реакциями), поэтому их называют *фарадеевскими токами*, I_F .

Гальванический элемент и электролитическая ячейка. Если в электрохимической ячейке ток возникает в результате самопроизвольной химической реакции, то такие ячейки называют *гальваническими элементами*. Если электрохимическая ячейка работает в режиме гальванического элемента, то измерительное устройство во внешней цепи служит только для того, чтобы пропускать или не пропускать электроны во внешнюю цепь, т. е. ограничивается пассивной ролью. Но если его заменить источником постоянного напряжения, то эта же ячейка станет потребителем внешней энергии и будет работать в режиме *электролитической ячейки*. В этом случае, регулируя внешнее наложенное напряжение, можно не только изменить направление реакции, но и контролировать глубину ее протекания. Многие электрохимические ячейки в зависимости от условий могут работать в любом из этих режимов.

3. Индикаторный электрод и электрод сравнения. Один из электродов электрохимической ячейки должен обратимо реагировать на изменение состава анализируемого раствора, чтобы по наличию (или отсутствию) аналитического сигнала и его интенсивности можно было судить о том, есть ли интересующий нас компонент в растворе и сколько его. Этот электрод, являющийся как бы зондом, называют *индикаторным*. Индикаторный электрод не должен реагировать с компонентами раствора, поэтому для их изготовления применяют химически инертные токопроводящие материалы: благородные металлы (золото, платина, ртуть), углеродные материалы (графит, стеклоуглерод).

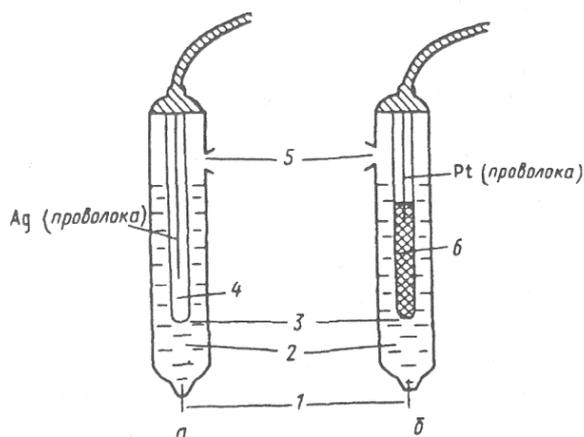
О роли электрода *сравнения*, прекрасно сказано в книге Мейтиса: «Все, что от него требуется, - это не привлекать к себе внимания. С его стороны не должно быть никаких неожиданностей, отвлекающих исследователя оттого, что происходит на индикаторном электроде». Это означает, что *электрод сравнения должен обладать постоянным и не зависящим от состава*

раствора потенциалом. Иногда даже не обязательно знать его числовую величину, лишь бы она воспроизводилась от опыта к опыту и не изменялась при протекании через ячейку небольших токов. Из других требований: низкое электрическое сопротивление, отсутствие влияния на состав анализируемого раствора, незначительный диффузионный потенциал и, наконец, простота конструкции.

Универсальным электродом сравнения является стандартный водородный электрод, но для практической работы он неудобен. Поэтому в качестве электродов сравнения используют хлоридсеребряный и каломельный электроды.

На рисунке схематично представлены электроды сравнения: хлоридсеребряный (а) и каломельный (б) с двойным солевым мостиком.

- 1 – асбестовое волокно, обеспечивающее контакт с анализируемым раствором;
- 2 – внешний раствор KCl (насыщ.);
- 3 – крошечное отверстие для контакта;
- 4 – внутренний раствор KCl (насыщ.), AgCl (тв.);
- 5 – отверстие для ввода раствора KCl;
- 6 – паста из смеси Hg_2Cl_2 , Hg и KCl (насыщ.)



Хлоридсеребряный электрод состоит из серебряной проволоочки, электролитически покрытой слоем хлорида серебра и погруженной в раствор хлорида калия, насыщенный AgCl. В соответствии с уравнением Нернста для полуреакции $AgCl_{тв} + e \rightleftharpoons Ag + Cl^-$ зависимость потенциала электрода от активности хлорид-ионов описывается уравнением: $E = E^{\circ}_{AgCl/Ag,Cl} - 0,0591 \lg a_{Cl^-}$.

При 25°C его потенциал равен 0.222 ± 0.002 В (относительно СВЭ).

В основе работы **каломельного электрода** лежит полу реакция $Hg_2Cl_2_{тв} + 2e \rightleftharpoons 2Hg + 2Cl^-$ и потенциал этого электрода зависит от активности хлорид-ионов в растворе. Известны 0.1М, 1М и насыщенный

каломельный электроды в зависимости от концентрации раствора хлорида калия, контактирующего с пастой из металлической ртути и каломели. Серийно выпускают насыщенный каломельный электрод, имеющий при 25°C потенциал

0.247 ± 0.001 В (относительно СВЭ).