

Лекция 11 ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

1. Электрохимические методы анализа, их классификация. Основные характеристики.
2. Потенциометрия. Виды электродов. Измерение рН.
3. Потенциометрическое титрование.
4. Вольтамперометрия. Полярография.
5. Кулонометрия. Кондуктометрия.
6. Амперометрия. Амперометрическое титрование.

1. Электрохимические методы анализа, их классификация. Основные характеристики

Электрохимические методы анализа, совокупность методов качественного и количественного анализа, основанных на электрохимических явлениях, происходящих в исследуемой среде или на границе раздела фаз и связанных с изменением структуры, химического состава или концентрации анализируемого вещества.

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

Различают **прямые** и **косвенные** электрохимические методы. В прямых методах используют 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, т.е. используют зависимость измеряемого параметра от объема титранта.

Для любого рода электрохимических измерений необходима электрохимическая цепь или электрохимическая ячейка, составной частью которой является анализируемый раствор.

Существуют различные способы классификации электрохимических методов – от очень простых до очень сложных, включающих рассмотрение деталей электродных процессов.

Электрохимические методы анализа делятся на пять основных групп: **потенциометрию, вольтамперометрию, кулонометрию, кондуктометрию и диэлектрометрию.**

Потенциометрия объединяет методы, основанные на измерении \mathcal{E} обратимых электрохимических цепей, когда потенциал рабочего электрода близок к равновесному значению. **Потенциометрия**

включает **редоксметрию, ионометрию и потенциометрическое титрование.**

Вольтамперометрия основана на исследовании зависимости тока поляризации от напряжения, прикладываемого к электрохимической ячейке, когда потенциал рабочего электрода значительно отличается от равновесного значения. По разнообразию методов вольтамперометрия - самая многочисленная группа из всех **электрохимических методов анализа**, широко используемая для определения веществ в растворах и расплавах (например, **полярография, амперометрия**).

Кулонометрия объединяет **методы анализа**, основанные на измерении количества вещества, выделяющегося на электроде в процессе **электрохимической** реакции в соответствии с Фарадея законами. При **кулонометрии** потенциал рабочего электрода отличается от равновесного значения. Различают потенциостатическую и гальваностатическую **кулонометрию**, причём последняя включает **прямой и инверсионный методы, электроанализ и кулонометрическое титрование.**

К **кондуктометрии** относятся методы, в которых измеряют электропроводность электролитов (водных и неводных растворов, коллоидных систем, расплавов, твёрдых веществ). **Кондуктометрический анализ** основан на изменении концентрации вещества или химического состава среды в межэлектродном пространстве; он не связан с потенциалом электрода, который обычно близок к равновесному значению.

Кондуктометрия включает **прямые методы анализа** (используемые, например, в солемерах) и **косвенные** (например, в газовом анализе) с применением постоянного или переменного тока (низкой и высокой частоты), а также **хронокондуктометрию, низкочастотное и высокочастотное титрование.**

Диэлектрометрия объединяет методы анализа, основанные на измерении **диэлектрической проницаемости** вещества, обусловленной ориентацией в электрическом поле частиц (молекул, ионов), обладающих дипольным моментом. Методы **диэлектрометрии** применяют для контроля чистоты **диэлектриков**, например для определения малых количеств влаги.

Диэлектрометрическое титрование используют для анализа растворов.

Некоторые содержащиеся внутри клетки соединения — цитохромы, хиноны, нуклеотиды — могут существовать как в окисленной, так и в восстановленной форме. Потенциометрическое определение окислительно-восстановительных потенциалов, обусловленных этими

соединениями, может помочь в выяснении механизма и путей переноса электронов в митохондриях и хлоропластах.

2. Потенциометрия. Виды электродов. Измерение pH.

Потенциометрические методы анализа основаны на зависимости *эдс* обратимых электрохимических цепей от концентрации (активности) определяемого вещества. Такая зависимость описывается уравнением Нернста:

$$E_{M^{n+}/M} = E_{M^{n+}/M}^{\circ} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{M^{n+}}}{a_M}$$

В этом уравнении $E_{M^{n+}/M}$ – ЭДС реакции, n – число электронов, участвующих в электронной реакции, F – число Фарадея.

Простейшая потенциометрическая ячейка содержит 2 электрода: потенциал одного из них прямо или косвенно зависит от концентрации определяемых ионов – его называют **индикаторным**; и второй электрод, относительно которого измеряется потенциал индикаторного электрода, называемый **электродом сравнения**.

Ионы, от концентрации которых непосредственно зависит потенциал электрода, называют потенциалопределяющими для данного электрода.

Если потенциалопределяющие ионы индикаторного электрода и электрода сравнения совместимы и концентрация их взаимно не влияет на электродный потенциал другого электрода, то оба электрода могут быть помещены непосредственно в анализируемый раствор, содержащий оба вида потенциалопределяющих ионов. В этом случае *эдс* ячейки будет соответствовать потенциалу индикаторного электрода, измеренному относительно данного электрода сравнения.

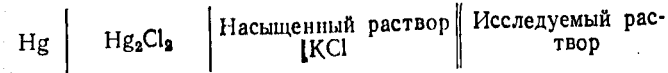
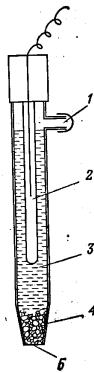
Чаще электрод сравнения помещают в другой раствор, который при помощи электролита, соединяют с анализируемым.

Выбор индикаторного электрода при потенциометрическом титровании определяется типом протекающей реакции, либо природой определяемых ионов или ионов титранта, а также удобством работы с электродом и др. факторами.

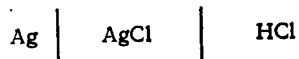
Электроды. Наиболее распространенными электродами сравнения являются каломельные электроды; они образованы раствором хлористой ртути (каломели) и хлористого калия, находящимся в контакте с твердой хлористой ртутью и ртутью. Эту часть цепи можно представить в следующем виде:

Рис. 1. Каломельный электрод

1 — отверстие для заполнения электрода KCl ; 2 — паста из ртути и хлористой ртути; 3 — насыщенный раствор KCl ; 4 — кристаллы KCl ; 5 — пористая мембрана.



У стеклянных рН-электродов в качестве внутреннего электрода сравнения вместо каломельного применяют хлорсеребряный электрод, в котором имеется стержень из металлического серебра, покрытый хлористым серебром, в растворе, содержащем ионы хлора (обычно соляную кислоту)



Измерение рН. Электрометрические и потенциометрические методы. Для определения концентрации водородных ионов применяются электроды трех типов — водородный, хингидронный и стеклянный. Наиболее удобен для измерения рН стеклянный электрод, который в значительно меньшей степени подвержен различным нежелательным влияниям и может применяться в широком интервале рН. При высоких рН точность измерений уменьшается, электрод становится чувствительным к ионам натрия; это один из немногих недостатков данной методики.

Стеклянный электрод. Внутри стеклянного электрода имеется внутренний электрод сравнения, помещенный в раствор со строго фиксированным рН. Рабочая часть электрода, погружаемая в раствор с неизвестным рН, представляет собой тонкостенный шарик (рис. 2).

Потенциал стеклянного электрода E является суммой трех компонентов:

- 1) потенциала внутреннего электрода сравнения,
- 2) потенциала асимметрии,
- 3) потенциала, обусловленного различиями в концентрации ионов водорода по обе стороны стеклянной перегородки (мембраны).

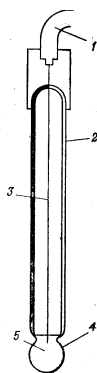


Рис.2. Стекланный электрод.

- 1 — соединительный провод; 2 — стекланный сосуд;
3 — внутренний электрод; 4 — тонкостенный
стекланный шарик;
5 — 0,1 М раствор HCl

Внутренний электрод сравнения в растворе (Ag/AgCl в 0,1 М HCl)	Стекланная мембрана	Раствор с неизвест- ным рН	Насыщенный раствор KCl (соле- вой мостик)	Электрод сравнения (каломель)
--	------------------------	----------------------------------	--	-------------------------------------

Обычные стекланные электроды не годятся для измерений в сильно щелочных средах; для этих целей необходимы мембраны из специального стекла, содержащего щелочноземельные металлы или литий. Такого рода стекланные электроды сохраняют линейную зависимость измеряемого потенциала от концентрации водородных ионов вплоть до рН 13. К счастью, в биологических исследованиях эта область, как правило, не представляет практического интереса. Для микробиологов очень удобны стекланные электроды, которые можно стерилизовать паром. В полевых условиях пользуются портативным оборудованием, состоящим из рН-метра и электродов.

Ход работы. Новые или высохшие электроды перед работой необходимо вымочить в течение нескольких часов при рН 7 в воде или буферном растворе. Рекомендуется также активировать электроды выдерживанием их от 12 до 24 ч в 0,1 М растворе HCl, однако эта процедура не обязательна. Электроды следует держать в дистиллированной воде, поскольку высушивание их приводит к изменению потенциала асимметрии, что требует частой калибровки прибора. Повторное вымачивание, как правило, восстанавливает электрод почти до нормального состояния, однако вследствие высыхания поверхность электродов изнашивается. Для калибровки прибора необходимо иметь два буфера с разными рН. Прибор настраивают в соответствии с известным значением рН. Затем электроды вынимают из раствора и отмывают их дистиллированной водой. После этого электроды погружают в другой буферный раствор; показания рН-метра должны соответствовать рН этого второго раствора. Отсутствие такого соответствия указывает на нарушения изоляции или повреждения электрода (трещины или царапины в мембране).

3. Потенциометрическое титрование

Задача потенциометрического титрования сводится к определению объема титранта (стандартного раствора), который содержит такое

количество стандартного вещества, которое эквивалентно количеству определяемого вещества в анализируемом растворе, т.е. к определению эквивалентного объема или точки эквивалентности. Зная объем стандартного раствора, рассчитывают концентрацию или количество определяемого вещества.

При ОВР титровании в качестве индикаторного используют электрод из платины или другого благородного металла. При кислотно-основном титровании рН обычно измеряют при помощи стеклянного электрода (другие рН чувствительные электроды: сурьмяный или хингидронный).

Конечная точка окислительно-восстановительного титрования, как правило, обозначается резким скачком электродного потенциала (разности потенциалов). Для определения точки эквивалентности используют ряд методов (графические, расчетные, инструментальные).

Один из простых и удобных методов – нахождение ее по построенной кривой титрования. При этом на оси абсцисс откладывают объем прилитого стандартного раствора, а на оси ординат значение *э.д.с.* ячейки. Точку эквивалентности находят по перегибу интегральной кривой титрования.

4. Вольтамперометрия. Полярография

Все разновидности **вольтамперометрических методов** используют рабочий микроэлектрод с площадью поверхности 10^{-7} – 10^{-1} см². Получаемые с его помощью вольтамперные кривые позволяют идентифицировать растворенные вещества, определить их концентрацию, а нередко – термодинамические и кинетические параметры. Первый вольтамперометрический метод – **полярография** – был предложен в 1922 чешским химиком Я.Гейровским. Рабочим электродом в его установке служил капающий ртутный электрод. Ртуть имеет высокое водородное перенапряжение, поэтому ртутный электрод удобен для изучения процессов, протекающих при отрицательных потенциалах. Поверхность электрода постоянно обновляется в процессе измерения, что исключает загрязнение электрода. Вольтамперометрические исследования проводятся также с помощью твердых электродов, например из платины и углерода, и используются процессы, протекающие при положительных потенциалах. В вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала (хроноамперометрии) задают линейное изменение потенциала во времени и раствор не перемешивают, так что массоперенос происходит исключительно благодаря диффузии. При циклической вольтамперометрии к электроду прикладывают повторяющиеся импульсы напряжения треугольной формы. Вещества, образующиеся на

восходящем участке цикла, исследуются на нисходящем его участке. Такой метод особенно эффективен для изучения механизма электродных реакций путем анализа поляризационных кривых при разных скоростях развертки потенциала и разных концентрациях раствора. Существуют и другие виды вольтамперометрии – дифференциальная импульсная и квадратно-волновая, – при которых на линейно растущий потенциал налагаются импульсы напряжения разной формы. Эти методы широко используются для определения малых концентраций веществ в растворе. Если в ходе вольтамперометрического измерения раствор перемешивается, а значит, массоперенос осуществляется одновременно с помощью конвекции и диффузии, то говорят о гидродинамической вольтамперометрии. В этом случае удобно использовать вращающийся дисковый электрод, поскольку экспериментальные вольтамперные кривые можно прямо сопоставить с теоретическими.

Полярография представляет собой чрезвычайно чувствительный метод, позволяющий работать с очень разбавленными растворами и небольшими объемами. С помощью полярографии можно выявить наличие того или иного вещества в препарате (например, витаминов, гормонов, аминокислот) и определить его истинную концентрацию. **Полярографический метод** основан на автоматической регистрации силы тока при постепенном увеличении напряжения на электродах, погруженных в исследуемый раствор. По определению одним из этих электродов является *капельный ртутный электрод*.

Основной недостаток полярографии заключается в том, что для интерпретации получаемых результатов требуется значительный опыт, кроме того, побочные эффекты довольно часты и не всегда легко устранимы. В связи с этим полярографический метод не слишком широко применяется в биохимических лабораториях.

На рис.3 представлен простой прибор для записи полярограмм. Капельный ртутный электрод состоит из резервуара со ртутью, переходящего внизу в длинную трубку с капилляром на конце, из которого ртуть капает в исследуемый раствор. Вес столбика ртути подбирается таким образом, чтобы капли ртути образовывались с нужной скоростью; размер капель определяется диаметром капиллярной трубки. Капельный ртутный электрод обычно (но не всегда) является катодом, а слой ртути на дне сосуда с раствором (рис. 3) играет роль анода. В усовершенствованных моделях этот слой заменен каломельным электродом, соединенным с раствором солевым мостиком.

Изменение разности потенциалов между электродами осуществляется с помощью потенциометра. Сила возникающего при этом тока

измеряется гальванометром. Исследуемый раствор не должен содержать кислорода, который может восстанавливаться электролитически и исказить результаты. Поэтому перед началом работы через раствор пропускают какой-либо инертный газ, например азот, а затем изолируют раствор от атмосферы. В этих экспериментах капельный ртутный электрод является рабочим (или индикаторным). Он способен «поляризоваться» (сила тока по мере достижения этим электродом прилагаемого к нему потенциала если и возрастает, то очень незначительно). Поверхность электрода в результате образования ртутных капель постоянно обновляется, и поэтому продукты реакции его не загрязняют. Второй электрод не поляризуемый.

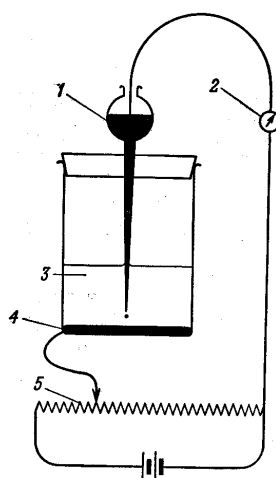


Рис. 3. Простейшая полярографическая цепь
1 — капельный ртутный электрод; 2 — гальванометр; 3 — исследуемый раствор; 4 — ртутный анод; 5 — потенциометр

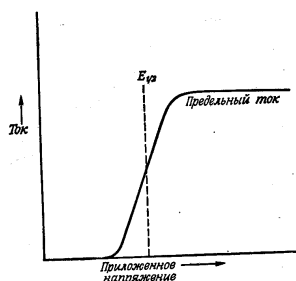


Рис. 8.4. Типичная полярограмма восстановления катиона

Получаемая зависимость силы тока от напряжения называется полярограммой (рис. 4); она может состоять из серии волн. В начале сила тока очень мала и по мере роста напряжения не возрастает, поскольку происходит зарядка капельного ртутного электрода. Увеличение потенциала до значения, при котором происходит восстановление иона, приводит к тому, что в этой области небольшое возрастание напряжения сопровождается значительным увеличением силы тока («волна»). Потенциал полуволны является величиной, характерной для данного соединения, и может быть использован для его идентификации. При дальнейшем увеличении напряжения сила тока достигает некоторой постоянной величины, так как все ионы, достигающие электрода, сразу же восстанавливаются. Это так называемый предельный ток, определяемый скоростью диффузии,

которая прямо пропорциональна концентрации. Таким образом, после предварительной калибровки прибора с помощью стандартных растворов по высоте волны можно определить концентрацию вещества. Если потенциал продолжает возрастать до такой величины, при которой начинается восстановление другой разновидности ионов, возникает новая волна. По ходу записи на полярограмме часто возникают небольшие колебания, обусловленные изменением поверхности капли ртути, висящей на конце капиллярной трубки.

5. Кулонометрия. Кондуктометрия.

Кулонометрический анализ позволяет судить о содержании анализируемого вещества в растворе путем измерения количества электричества, необходимого для полного превращения анализируемого вещества в ходе его электролитического восстановления (окисления) при условии 100% выхода по току.

В кулонометрии проводят полный электролиз раствора при контролируемом потенциале и измеряют количество электричества, необходимое для этого. Количество вещества определяют с помощью закона Фарадея

$$P = QM/Fn,$$

где P – масса (г) электрохимически превращенного вещества,

Q – количество электричества (Кл),

M – молекулярная масса вещества,

F – постоянная Фарадея,

n – число электронов, вовлеченных в электрохимическое превращение одной молекулы.

Кулонометрические методы абсолютны, т.е. не нуждаются в калибровочных кривых. При кулоногравиметрии количество вещества, подвергшегося электролизу, определяют взвешиванием электрода до и после эксперимента.

Кулонометрическое титрование заключается в том, что при постоянном токе электролитически генерируют реактив, вступающий во взаимодействие с определяемым веществом. Ход титрования контролируют **потенциометрически** или **амперометрически**. Кулонометрические методы удобны тем, что являются по своей природе абсолютными (т.е. позволяют рассчитать количество определяемого вещества, не прибегая к калибровочным кривым) и нечувствительны к изменению условий электролиза и параметров электролизера (площади поверхности электрода или интенсивности перемешивания). При кулоногравиметрии количество вещества, подвергшегося электролизу, определяют взвешиванием электрода до и после электролиза.

Кондуктометрия. Этот метод основан на измерении электропроводности раствора. Условия опыта подбирают таким образом, чтобы преобладающий вклад в измеряемый потенциал ячейки вносило омическое падение напряжения IR (R – сопротивление раствора), а не скачок потенциала на границе раздела электрод/раствор. Электропроводность однокомпонентного раствора можно связать с его концентрацией, а для сложных систем оценивается общее содержание ионов в растворе. Широко используется и кондуктометрическое титрование, когда к анализируемому раствору порциями добавляют известный реагент и следят за изменением электропроводности.

6. Амперометрия. Амперометрическое титрование

Термин *амперометрическое* указывает на то, что в этой методике регистрируют изменение силы тока (ранее применяли термин *полярометрическое титрование*). По графику зависимости силы тока от количества титрующего вещества определяют конечную точку титрования. Применяемый для этого прибор может, как и в полярографии, иметь один индикаторный электрод, но иногда применяют два электрода. Лучше использовать капельный ртутный электрод, но можно работать и с платиновым или серебряным. Примером амперометрического титрования является титрование вещества X веществом Y , когда оба они растворимы и обуславливают возникновение тока при определенном напряжении, а взаимодействуя, дают нерастворимое соединение XU . Общий вид получающейся при этом зависимости представлен на рис. 5. Пунктирная линия соответствует одной из возможных экспериментальных кривых, а сплошная представляет собой зависимость которую можно получить лишь в идеальных условиях.

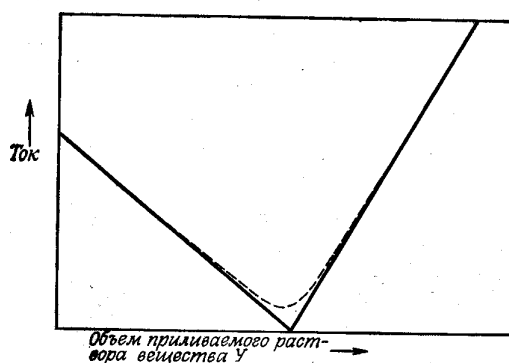


Рис.5. Амперометрическое титрование.

Вещество X титруется веществом Y ; продукт XU нерастворим.

Примером амперометрического титрования в биологии является титрование SH-групп белков тиоловыми реагентами, содержащими тяжелые металлы.