

Лекція 2.7

Електрохімічні методи аналізу.

План

1. Електрохімічні методи аналізу
2. Пряма потенціометрія
3. Потенціометричне титрування
4. Кондуктометричне титрування

1. Електрохімічні методи аналізу

Електрохімічні методи засновані на процесах, що відбуваються або на електродах, або у міжмолекулярному просторі. Більшість методів, найбільш часто використовуються в біологічних дослідженнях, відносяться до першого з трьох типів.

Електродний процес – гетерогенна реакція, що полягає у переносі, заряджених частин (йона, електрона) через межу розподілу двох співпадаючих електропровідних фаз. В результаті такого переносу на поверхні електрода виникає різниця потенціалів, що у свою чергу обумовлене утворенням подвійного електронного шару. Як усіякий рівноважний процес, електродна реакція з плином часу приходить до електрохімічної рівноваги, при котрому її швидкість в обидвох напрямках однакова. З цієї причини електричний струм крізь межу розподілу фаз не протікає, та на електроді встановлюється рівноважний потенціал.

Вимірювання величин рівноважних електродних потенціалів входить до задачі потенціометричного методу аналізу. При цьому складають електрохімічну комірку з двох напівелементів. Один з них містить індикаторний електрод, інший – електрод порівняння. Компенсаційним методом вимірюють фактично потенціал електрохімічно ізолюваного індикатора електрода відносно електрода порівняння, тобто ЕРС гальванічного елемента у відсутності струму у ланцюзі.

При проходженні струму в електрохімічній комірці спостерігається відхилення величин електродних потенціалів від їх рівноважних значень. В силу ряду причин виникає так звана поляризація електрода. Явище поляризації електрода використовують у ряді електрохімічних методів, насамперед в полярографії.

У тих випадках, якщо визначаєма речовина кількісно піддається електролізу та є можливість виміряти кількість електрики, витраченої на це електроперетворення речовини використовують кулонометричний метод аналізу.

2. Пряма потенціометрія

Потенціометричний метод аналізу базується на вимірюванні потенціалу оборотного індикаторного електрода, зануреного в аналізований розчин. Залежність між величиною потенціалу та активностями компонентів в розчині, які визначають, математично відображає рівняння Нернста.

Пряма потенціометрія ґрунтується на безпосередньому використанні для практичних цілей вимірюваної величини рівноважного потенціалу електрода. У цьому випадку потенціал індикаторного електрода

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Me}^{n+}}$$

або

$$E = E^{\circ 1} - \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{X}^{n-}},$$

де E° і $E^{\circ 1}$ - стандартні потенціали, виміряні за певних умов ($T = 298\text{K}$, $a = 1$, $p = 1$ атм); n - кількість електронів, які беруть участь в електродному процесі (заряд іонів); R - універсальна газова стала; F - число Фарадея; T - температура в градусах Кельвіна; $a_{\text{Me}^{n+}}$ та $a_{\text{X}^{n-}}$ - активність у розчині катіонів або аніонів.

Активність зв'язана з концентрацією іонів відомим рівнянням:

$$a_{\text{Me}^{n+}} = f_{\text{Me}^{n+}} C_{\text{Me}^{n+}}$$

Потенціал індикаторного електрода вимірюють відносно електрода порівняння, потенціал якого є відомим та постійним за даних умов:

$$EPC = E_{\text{інд}} - E_{\text{порівн}},$$

де EPC - електрорушійна сила гальванічного елемента, $E_{\text{інд}}$ та

$E_{\text{порівн}}$ - потенціали електродів індикаторного та порівняння відповідно.

Як електроди порівняння найчастіше використовують стандартний водневий (СВЕ), насичений каломельний (нас.КЕ) та хлоридсрібний.

Значення рН розчинів вимірюють за допомогою водневого, хінгідронного або скляного електродів. У розчині з невідомим рН потенціал водневого електрода

$$E = E^{\circ} + 0,059 \lg[\text{H}^+],$$

де $\frac{2,303RT}{nF} = \frac{0,059}{n}$, якщо $t = 25^{\circ} \text{C}$. Стандартний потенціал водневого електрода дорівнює нулю, отже:

$$\text{pH} = -\frac{E}{0,059}$$

Потенціал хінгідронного електрода

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2][\text{H}^+]^2}{[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2]}$$

Якщо концентрації хінону та гідрохінону однакові, то

$$E = E^{\circ} + 0,059 \lg[\text{H}^+]$$

або

$$\text{pH} = \frac{E^{\circ} - E}{0,059}$$

Залежно від рН потенціал скляного електрода

$$E = \text{const} + 0,059 \lg[\text{H}^+],$$

де const - стала, яка залежить від сорту скла та його іонообмінних властивостей.

Величину електродного потенціалу для іон-селективних електродів визначають згідно з рівнянням

$$E = \text{const} \pm \frac{0,059}{n_a} \lg(a_a + K_{a/b} a_b^{n_b/n_a}),$$

де a_a та a_b - активності визначуваного іона та того, що заважає, n_a та n_b - їх заряди відповідно, $K_{a/b}$ - коефіцієнт селективності.

Одним із методів кількісних визначень у прямій потенціометрії є метод стандартної добавки. У цьому методі потенціал індикаторного електрода вимірюють до та після добавки невеликого об'єму стандартного розчину визначуваного іона. Припускають, що ця добавка не змінює іонної сили розчину та, відповідно, коефіцієнта активності визначуваної речовини. Невідому концентрацію визначають за формулою

$$C_x = \frac{C_{\text{ст}}}{\frac{\Delta E}{10^{0,059/n} - 1}}.$$

Інший варіант потенціометрії - потенціометричне титрування. У цьому випадку потенціал індикаторного електрода змінюється залежно від кількості доданого титранту. З графіка залежності потенціалу від об'єму титранту знаходять величину об'єму доданого розчину, коли досягнута точка еквівалентності.

2. Йонометрія

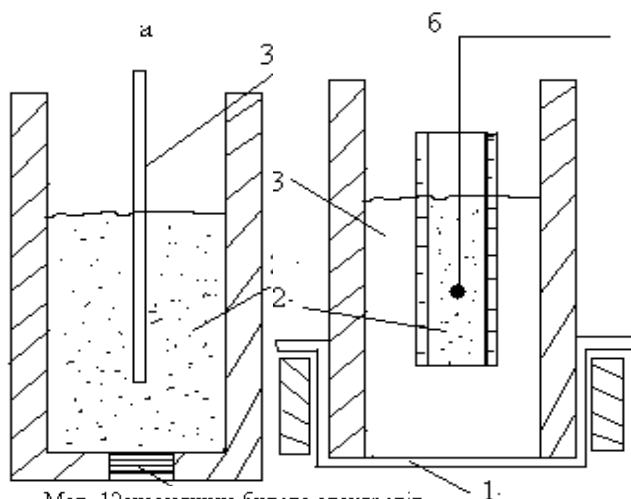
Електродні процеси надзвичайно багатообразні. Їх можна класифікувати у відповідності з механізмом наступним чином:

1) процеси, що відбувається з переносом електронів, особисто електрохімічні процеси. У цьому випадку електрод володіє електронною провідністю.

2) процеси, пов'язані з перенесом йонів. При цьому електроду притаманна йонна провідність. Таким властивостями володіють йоноселективні мембранні електроди, що широко використовують у наш час в йонометрії. Мембрана, як правило, проникаюча для одного чи декількох типів йонів, що забезпечує її достатньо високу селективність. В той же час, знайшовши необхідний матеріал, можна скласти мембранний електрод, обернено функціонуючий відносно будь – якого типа йонів.

Йоноселективні електроди конструюються на основі різноманітних речовин неорганічного, органічного та природного походження: моно- та полікристалів, різноманітних осадів та деяких мінералів, скла, хелатів, рідких та твердих йонообмінників, макроциклічних сполук, наприклад, антибіотиків, ферментів та інше. Нараховується близько 30 типів різноманітних мембранних електродів, більше половини котрих використовують для дослідження складних систем. Область використання йонометрії дуже велика. До неї відносяться насамперед, рН – метрія – визначення рН у різних неорганічних, органічних, біологічних та інших системах. А також методи встановлення концентрації багатьох катіонів та аніонів, що містяться у розчинах, у тому числі природного характеру. Тому йонометрія стає незамінним інструментом при контролі технічної сировини та технологічних процесів, що забруднюють навколишнє середовище, біохімічних, медико-біологічних, клінічних дослідженнях, аналізі природних та стічних вод, в геології, ґрунтознавстві, агрохімії, океанології та інше.

Йоноселективні електроди зручні для здійснення постійного безперервного контролю за зміною концентрацій випромінюваних компонентів, за дистанційного керування процесами.



Мал. 12. Схематична будова електродів:
 а – з твердою мембраною: 1 – тверда мембрана, 2 – внутрішній розчин, 3 – внутрішній електрод порівняння;
 б – з рідкою мембраною: 1 – мембрана, 2 – внутрішній розчин та електрод порівняння, 3 – рідкий органічний йонообмінник.

Розробка надійних мембранних електродів селективних до йонів Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , призвела до можливості випромінювати такі фізіологічні процеси, як дифузія йонів через нервові та м'язові мембрани, коагуляція крові, внутрішня

секреція, функції ферментів, утворення кісток, виділення гормонів з ендокринних залоз, та

інше. Фторид – селективний електрод використовується для визначення вмісту фториду у питній воді, у зубній пасті, фармацевтичних препаратах,

слині, сечі, зубях, кістках, вітамінах, добривах та багатьох інших мінералах. Спеціальні ферментні електроди необхідні для аналізу біологічних рідин на сечивину, глюкозу, амінокислоти та інше.

Йоноселективні мембранні електроди систематизують за різноманітними класифікаційними показниками: за агрегатним станом, призначенням, типам активного компонента, механізму йонного переноса. Зазвичай розрізняють два типи мембранних електродів (мал.12):

1. Електродні системи з твердими мембранами
2. електродні системи з рідкими мембранами.

У свою чергу тверді мембранні електроди можуть бути гомогенними та гетерогенними. Гомогенні конструюють на основі моно- та полікристалів: наприклад, Zn (τ – селективний електрод). Гетерогенні – складаються з активної електродної речовини, поміщеного до інертного носія. Активним компонентом можуть бути кристалічні речовини, мінерали, хелати, тверді йонообмінники.

Рідкі мембранні електроди являють собою розчин електродно-активної речовини (хелат, йонообмінник, біологічно активна речовина) в органічному розчиннику. Органічна фаза замкнена у підходячу трубку та віддалена від водного досліджуемого розчину напівпроникною інертною мембраною.

Незалежно від типу мембрани, поведінка йонселективних електродів підпорядкована одним і тим самим принципово загальним закономірностям. Різниця заключається у деталях механізму переносу йонів, котрий складається з двох стадій: 1) переніс йона крізь межу розподілу двох фаз (розчин – мембрана), 2) переміщення йона чи заряду всередині мембрани.

В загальному випадку, якщо напівпроникаючу мембрану помістити між двома розчинами електроліта, то через неї дифундують відповідні йони до тих пір, доки не встановиться електрохімічна рівновага. За законами мембранної рівноваги створюється різниця в концентраціях йонів (припустимо катіонів, що містяться у розчинах, які розділяються мембраною,

розчинах), що призводить до різниці потенціалів, що має назву мембранний потенціал E_M :

$$E_M = K + \frac{RT}{Z_i \tau} \ln \frac{a_1}{a_2},$$

де Z_i – заряд потенціалвизначаємого йона; a_1 та a_2 – його активності в двох розчинах, до чого $a_1 > a_2$.

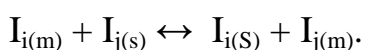
Якщо один з розчинів – стандартний та активність йонів в ньому постійна (зазвичай зовнішній розчин), то величину E_M можна виразити

$$E_M = K + \frac{RT}{Z_i \tau} \ln a_i.$$

Тверда мембрана складається з активної речовини з фіксованими йоногенними групами, що містять йоновмісні вузли чи центри, в котрих розміщені йони.

Йонообмінна теорія мембранних електродів була розроблена спочатку для скляного електрода.

Ця теорія виходить з пропозицій, що мембранний потенціал виникає в результаті йонообмінного процесу, що відбувається на межі розподілу : мембрана, m (скло)- розчин, S:



Рівноважний мембранний потенціал у розчині, що містить основний визначаємый йон I_i та побічний - I_j , описується рівнянням:

$$E_M = \text{const} \pm \frac{RT}{Z_i \tau} \ln \left(a_i + \frac{u_j}{u_i} K_{ij} a^{Z_j/Z_i} \right),$$

де u_i та u_j – рухомості йонів у фазі мембрани; K_{ij} – константа йонного обміну; \pm - в залежності від того, який обмін відповідно відбувається - катіонний чи аніонний. Член u_i/u_j виражають однією величиною K чи $K_{i/j}$, називається коефіцієнтом селективності мембранного електрода. Чим менший цей коефіцієнт, тим більш селективна мембрана до основних потенціалвизначаючих йонів.

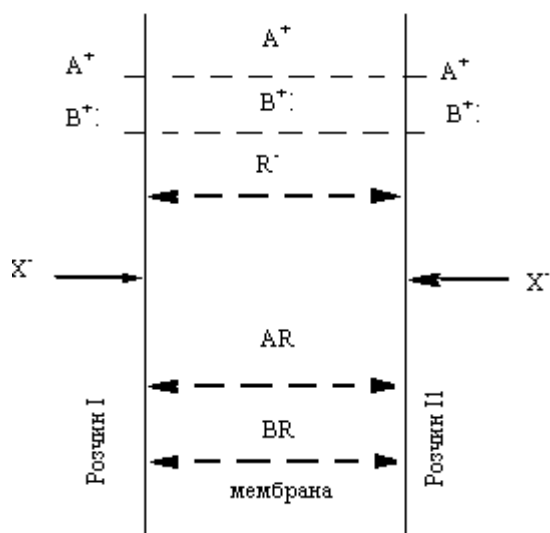
Найбільша різниця рідких мембран полягає у тому, що вони містять рухомі йоногенні групи. Дію такої мембрани наведено на мал. 13. Катіони A^+ та B^+ вільно проникають у мембрану. Органофільні аніони R^- затримуються в мембрані і зазвичай орієнтовані таким чином, що полярні групи молекул (наприклад, $-COOH$, $-POOH$) напрямлені у сторону водної фази. Аніони X^- практично не потрапляють з розчину в мембрану.

Теорія виникнення потенціала у випадку рідких мембран базується на законі розподілення речовини між двома незмішуваними рідинами

Рівняння мембранного потенціала має наступний вигляд:

$$E_M = \text{const} + \frac{RT}{T} \ln \left(a_A + \frac{D_B}{D_A} \frac{U_B}{U_A} \cdot a_B \right),$$

Таким чином, у випадку рідких мембран найважливішим параметром селективності є співвідношення коефіцієнтів розподілення визначеного та побічного йона.



Мал. 13 схематичне зображення рідкої мембрани.

Основними характеристиками

йоноселективних електродів є наступні:

1) основна електродна функція – зворотність мембранного електрода відносно основних потенціал-визначаємих йонів – виражається залежністю $E_M = f(p_{a_i})$ та графічно являє собою пряму з кутовим коефіцієнтом або рівним теоретичному значенню $RT/Z_i \tau \ln 10$ чи декілька що відхиляється від останнього (електроди з «неповною функцією»).

2) селективність електрода обумовлена впливом на електродну функцію побічних йонів;

3) час життя електрода;

4) час відгуку – тривалість встановлення значення рівноважного потенціала;

5) стабільність показників електрода;

6) поляризація - стійкість його показників за наявності потоків у ланцюгу.