

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Український державний хіміко-технологічний
університет

В.І.Супрунович. І.Л.Плаксієнко,
Ю.І.Шевченко

Електрохімічні методи аналізу

Дніпропетровськ
2006

ББК 35-115
УДК 543.55

Рецензенти: Ф.О. Чміленко, д-р хім. наук, проф. Дніпропетровського національного університету;
В.П. Купрін, д-р хім. наук, проф. Українського хіміко-технологічного університету;

Автори: В.І. Супрунович, І.Л. Плаксієнко, Ю.І. Шевченко

Гриф наданий Міністерством освіти і науки України,
лист №14-18ю2-1962 від 21.08.2004 р.

ISBN 966-8018-41-9

Електрохімічні методи аналізу: Навчальний посібник /В.І.Супрунович, І.Л.Плаксієнко, Ю.І.Шевченко. Дніпропетровськ: УДХТУ, 2006.- 413 с.

.

В книзі викладено теоретичні основи електрохімічних методів аналізу. Наданий практичний матеріал з аналізу різноманітних технологічних і природних об'єктів.

Видання розраховане на студентів, аспірантів, наукових співробітників в галузі аналітичної хімії.

УДК 543.55

ISBN 966-8018-41-9 © Супрунович В.І., Плаксієнко І.Л., Шевченко Ю.І.,
2006

ЗМІСТ

Вступ	12
1. Загальна характеристика	14
2. Потенціометричний аналіз	26
2.1. Рівноваги в окисно-відновних системах.....	26
2.1.1. Електрохімічні комірки.....	26
2.1.2. Електродний потенціал.....	29
2.1.3. Вимір електродних потенціалів.....	30
2.1.4. Типи електродів.....	32
2.1.5. Вплив концентрації окисненої і відновленої форм на електродні потенціали. Рівняння Нернста.....	33
2.1.6. Електроди першого і другого роду.....	36
2.1.7. Приклади розрахунків електродних потенціалів.....	38
2.1.8. Розрахунок констант рівноваг окисно-відновних реакцій	41
2.1.9. Приклади визначення деяких фізико-хімічних констант	43
2.1.10. деякі обмеження застосування стандартних електродних потенціалів.....	44
2.2. Основи потенціометричного методу аналізу.....	45
2.2.1. Класифікація та область застосування.....	45
2.2.2. Схема установки для потенціометричних вимірів.....	48
2.2.3. Індикаторні електроди.....	54
2.2.4. Електроди порівняння.....	58

2.2.5. рН-метрія.....	63
2.2.6. Іонометрія.....	71
2.2.7. Основні прийоми іонометрического методу.....	80
2.8. Потенціометричне титрування	83
2.9. Види потенціометричного титрування	86
2.10. Автоматичне титрування.....	95
2.11. Потенціометричне визначення фізико - хімічних властивостей речовин.....	96
2.3. Лабораторні роботи з потенціометричного аналізу	98
2.4. Використання потенціометричного методу в технічному аналізі.....	119
2.4.1. Визначення нітрату в технічному зразку.....	119
2.4.2. Визначення фторид-іонів методом добавок.....	120
2.4.3. Визначення рН та лужності природної води.....	121
2.4.4. Визначення марганцю в кольорових сплавах.....	124
2.4.5. Напівавтоматичне титрування кислот і окремих компонентів їх суміші.....	127
2.4.6. Послідовне потенціометричне визначення ClO^- - ClO_2^- - ClO_3^- - Cl^-	129
3. Кондуктометричний аналіз.....	131
3.1. Електрична провідність розчинів.....	135
3.2. Електропровідність електролітів в поле високої частоти	135
3.3. Пряма кондуктометрія.....	137
3.4. Кондуктометричне титрування.....	

3.5. Практичне застосування.....	140
3.6. Високочастотний кондуктометричне титрування.....	141
3.7. Приклади використання кондуктометрії в аналізі.....	144
3.7.1. Визначення слабкої кислоти і солі слабкої основи з їх суміші.....	144
3.7.2. Визначення хлоридів і йодидів у їх суміші.....	146
3.7.3. Визначення нікелю і кальцію у їх суміші.....	147
3.7.4. Визначення соляної кислоти і фенолу високочастотним титруванням.....	150
3.7.5.Определение змісту іонів заліза (III).....	151
4. Електрогравіметричний метод аналізу	153
4.1. Сутність методу і його різновиди.....	153
4.2. Загальні положення.....	155
4.3. Деякі теоретичні питання електрогравіметрії.....	160
4.3.1. Напруга розкладання і поляризації електродів.....	160
4.3.1.1. Дифузійна або концентраційна поляризація.....	161
4.3.1.2. Хімічна поляризація або перенапруга.....	165
4.3.1.3. Визначення характеру електродної поляризації.....	167
4.3.2. Швидкість електролітичного осадження металів.....	169
4.3.3. Вплив температури на потенціал виділення металів.....	170
4.3.4. Вплив комплексоутворюючих компонентів і рН розчину на потенціал виділення металів.....	171
4.3.5. Розподіл металів.....	172
4.4. Електроліз з контрольованим потенціалом.....	174

4.5. Внутрішній електроліз.....	179
4.6. Фактори, що впливають на якість осаджуваного електролітичного металу.....	182
4.7. Приклади застосування електрогравіметричного методу для рішення аналітичних задач.....	183
4.7.1. Електролітичне визначення міді і свинцю при спільній присутності.....	183
4.7.2. Електролітичне визначення нікелю із сульфатно- Аміачного розчину.....	186
4.7.3. Електролітичне визначення міді і кадмію при спільній присутності.....	188
4.7.4. Визначення міді внутрішнім електролізом.....	190
4.7.5. Визначення міді і цинку з застосуванням неплатинових електродів у багатокомпонентному сплаві.....	192
4.7.6. Визначення міді, арсену, свинцю, олова і цинку в латуні при регульованому потенціалі катода.....	196
5. Вольтамперометричні методи аналізу.....	202
5.1. Сутність класичної постійнострумкової полярографії.....	202
5.1.1. Природи полярограм.....	203
5.1.2. Способи розрахунку концентрацій у полярографічному аналізі.....	207
5.1.3. Полярографічні спектри.....	213
5.1.4. Апаратура, яка використовується в класичній постійнострумковій полярографії.....	217
5.1.5. Максимуми на полярографічних кривих.....	220
5.1.6. Кінетичні струми.....	225

5.1.7. Загальні умови полярографування.....	228
5.2. Основні види полярографічного аналізу.....	231
5.2.1. Вольтампреометрія з лінійним розгорненням потенціалу	232
5.2.2. Інверсійна вольтаперометрія.....	238
5.3. Аналітичні можливості методу вольтаперометричного аналізу.....	243
5.3.1. Полярографія неорганічних речовин.....	244
5.3.1.1. Визначення катіонів.....	244
5.3.1.2. Визначення аніонів.....	251
5.3.2. Полярографія органічних сполук.....	253
5.3.2.1. Потенціали напівхвиль.....	253
5.3.2.2. Зміни величини дифузійного струму.....	254
5.3.2.3. Кількісний полярографічний аналіз органічних сполук	255
5.3.3. Застосування каталітичних хвиль у полярографічному аналізі.....	258
5.4. Деякі теоретичні питання полярографії.....	260
5.4.1. Висновок рівняння полярографічної хвилі в класичній постійнострумковій полярографії.....	260
5.4.2. Відновлення комплексних іонів. Визначення координатного числа і константи нестійкості комплексу....	263
5.4.3. Класифікація реакцій.....	269
5.4.4. Кінетика електролітичного виділення водню.....	272
5.4.4.1. Залежність перенапруги водню від щільності струму і матеріалу електроду.....	273

5.4.4.2. Вплив природи і складу розчину на водневу перенапругу.....	275
5.4.4.3. Вплив температури.....	276
5.5. Індикаторні електроди в полярографії і вольамперометрії....	279
5.5.1. Ртутні мікроелектроди.....	279
5.5.2. Застосування твердих електродів.....	281
5.5.2.1. Електроди з Pt і Au (Fg, Pb).....	282
5.5.2.2. Електроди з вуглецевих матеріалів.....	285
5.5.2.3. Плівкові електроди.....	286
5.6. Ода «Хвала полярографії».....	286
5.7. Приклади застосування полярографічного методу для Рішення аналітичних задач.....	290
5.7.1. Виявлення іонів Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} полярографічним методом (якісний аналіз).....	290
5.7.2. Виявлення Pb^{2+} і Tl^{+}	291
5.7.3. Визначення іонів Cd^{2+} і Zn^{2+}	292
5.7.4. Визначення тіокарбаміду методом полярографії з лінійним розгорненням напруги.....	294
5.7.5. Визначення срібла методом інверсійної вольамперометрії.....	296
5.7.6. Визначення концентрації гідрокінону і його потенціалу напівхвилі.....	297
5.7.7. Визначення міді і цинку, що спільно присутні у рудах.....	298

6. Амперометричне (вольамперометричне)

титрування.....	301
6.1. Загальні відомості.....	301
6.2. Типи кривих амперометричного титрування.....	307
6.3. Характеристика реагентів, які використовуються в якості титрантів в амперометрії.....	314
6.4. Індикатори в амперометричному титруванні.....	318
6.5. Послідовні (диференційовані) титрування.....	321
6.6. Амперометричне титрування з двома індикаторними електродами.....	326
6.7. Приклади визначення речовин амперометричним титруванням.....	333
6.7.1. Визначення Cd^{2+} і Zn^{2+} з їх сульфатів ферраціанідом калію.....	333
6.7.2. Визначення Pb^{2+} в технічному продукті нітрату свинцю..	334
6.7.3. Визначення Cu^{2+} з двома індикаторними електродами з використанням іодометричних реакцій.....	336
6.7.4. Визначення заліза (II) ванадатом амонію.....	337
6.7.5. Діетілдітіокарбамінат натрію в аналізі мідьвмісних продуктів.....	339
6.7.6. Амперометричне визначення свинцю (II) розчином ДДТК.....	342
6.7.7. Визначення міді (II) і кадмію (II) спільно присутніх в розчині.....	344

6.7.8. Визначення Zn^{2+} і Cd^{2+} з їх сульфатів 8-меркаптохіноліном.....	350
7.7.9. Визначення заліза (III) 8-меркаптохіноліном з двома індикаторними електродами.....	352
6.7.10. Послідовне титрування заліза (III) і міді (II) розчином 8- меркаптохіноліну.....	354
7. Кулонометрія.....	357
7.1. Варіанти кулонометрії.....	358
7.2. Способи визначення кінця електролізу або кінцевої точки титрування генерованим титрантом.....	360
7.3. Умови проведення прямих і непрямих кулонометричних вимірів	
7.4. Пряма кулонометрія.....	361
7.5. Кулонометричне титрування.....	263
7.6. Основні операції при виконанні робіт з кулонометричного титрування.....	365
7.6.1. Виконання робіт з кулонометричного титрування з потенціометричною фіксацією к.т.т.....	368
7.6.2. Виконання робіт з кулонометричного титрування з амперометричною фіксацією к.т.т.....	369
7.7. Основні особливості розрахунків за даними виконаного аналізу	
7.8. Приклади застосування кулонометрії для рішення аналітичних задач.....	372
7.8.1. Визначення кислот.....	374
7.8.2. Визначення перманганату або біхромату калію.....	374
	375

7.8.3. Визначення іонів міді (II).....	377
7.8.4. Визначення 8-гідроксихіноліну.....	378
7.8.5. Визначення іонів Al^{3+}	379
7.8.6. Визначення тіогликолевої кислоти.....	381
7.8.7. Визначення галогенід-іонів.....	382
7.8.8. Визначення іонів цинку.....	384
7.8.9. Кулонометричне визначення ванадію в залізних і марганцевих рудах.....	385
Додатки	387
Список літератури	412

ВСТУП

Електрохімічні методи аналізу (ЕМА) дуже широко використовуються в теорії і практиці аналітичної хімії, і не тільки через невисокі витрат на їх реалізацію в порівнянні з іншими методами аналізу, а й тому, що вони дозволяють отримати інформацію, яка пояснює механізм хімічних реакцій в контрольованих системах одночасно з оцінюванням вмісту речовин, що беруть участь в цих реакціях речовин (наприклад, в окисно-відновних реакціях навіть в живих організмах або при вивченні циклів типу «забруднювач - навколишнє середовище - джерело- людина»).

Широка низка методів, які використовують електрохімічні процеси, від звичайної потенціометрії через вольтамперометрію, амперометрію, кондуктометрію до потенціометрії з іонселективними електродами, утворює досить перспективну область аналітичної хімії, дуже перспективну для створення автоматичних аналітичних систем за допомогою мікропроцесорів.

Зсув акцентів в області застосування ЕМА в даний час пов'язаний з розвитком варіантів спектroeлектрохімії, а також іонометрії з мембранними іонселективними електродами.

Домінуюче положення в застосуванні ЕМА зайняв контроль об'єктів навколишнього середовища (вода, ґрунти, рослини, атмосфера), біологічних об'єктів і харчових продуктів.

Крім того, електрохімічні детекторні системи зайняли гідне місце в багатьох гібридних методах аналізу, у тому числі в різних варіантах хроматографії, проточних, проточно-інжекторних системах.

Вдосконалення ЕМА відбувається за рахунок застосування аналогових і цифрових пристроїв або їх комбінацій, автоматизації та мініатюризації апаратури і модернізації способу обробки великих вибірок експериментальних даних сучасними методами математичної статистики.

У пропонованому навчальному посібнику основна увага приділена теорії потенціометричного, полярографічного, амперометричного, електровагового методів аналізу і можливостям їх використання в хіміко-аналітичних цілях. Викладені дескі питання електрохімічної кінетики, рівноваг в окисно-відновних системах.

Посібник призначений для студентів-технологів, що навчаються за напрямом «Хімічна технологія та інженерія», студентів хімічних факультетів університетів, аспірантів.

Дана досить широка низка методик аналізу різних технологічних і природних об'єктів з використанням ЕМА, тому навчальний посібник буде

корисний і науковим співробітникам, що бажають познайомитися з інструментальним аналізом тих чи інших аналітичних об'єктів.

Докладна інформація з матеріалу електродуів і умов їх використання в різних електрохімічних методах зведена у таблиці у додатках.

1. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА

Електроаналітична хімія включає методи дослідження та аналізу, засновані на явищах, що відбуваються в міжелектродному просторі або на електродах, що знаходяться в контакті з розчинами. Відомо близько 75 електрохімічних методів та їх варіантів.

За пропозицією Делахея, Шарло і Лайтінен електрохімічні методи поділяються на три групи (табл.1.1.):

А. Методи, засновані на перебігу електродної реакції;

Б. Методи, не пов'язані з протіканням електродної реакції;

В. Методи, пов'язані зі зміною структури подвійного електричного шару.

На практиці найбільше значення мають методи групи А. Вони засновані на виникненні (зміні) одного з електричних параметрів - електродного потенціалу або величини струму, що у свою чергу залежать від активності (концентрації) речовин, а також інших їх специфічних властивостей. Ця залежність використовується для якісного і кількісного визначення речовин.

У загальному вигляді можна записати наступну функціональну залежність між основними електричними параметрами та активністю (а) речовини:

$$(I, E, R, a)=0. \quad (1.1)$$

З іншого боку, розглянуті електричні параметри взаємозалежні при електролізі за рівнянням Ома для провідників другого роду:

$$I = \frac{V - (E_a - E_k)}{R}, \quad (1.2)$$

де $E_a - E_k = \Delta E$ - різниця потенціалів (ЕРС) гальванічного елемента;

R - загальний опір ланцюга гальванічного елемента, і в кінцевому рахунку загальний опір визначає вибір вимірюваного електричного параметра в якості аналітичного сигналу:

1. R - велика величина, у межі дорівнює ∞ , $V = 0$. Через те, що ΔE мала ($\leq 2V$), I - також мала величина. У цьому випадку доцільно вимірювати E_a або E_k при сталості потенціалу неполяризованого електрода порівняння (відповідно E_k або E_a). Таким чином, створюються умови для прямих потенціометричних вимірювань за функціональною залежністю $E = f(a)$.

Якщо при цьому потенціалвизначальний компонент бере участь одночасно в якій-небудь хімічній реакції, то можна простежити за зміною E_a , або E_k . У цьому випадку маємо справу з потенціометричним титруванням при $I = 0$.

2. R - велика величина, $V \neq 0$ ($V \gg \Delta E$). Тоді можна вважати, що $V - \Delta E$ - велика і постійна величина, а I - мала і також постійна. При протіканні хімічної реакції в корірці помітно зміниться один з трьох параметрів: E_a , E_k або ΔE , вимір яких є основою методу потенціометричного титрування при $I \neq 0$.

3. R - мала величина. При визначених співвідношеннях V і ΔE відбувається значна поляризація електродів, тому зміна електродного потенціалу як функція зміни активності потенціалвизначального компонента за рахунок хімічної реакції порівняно мало. У цих умовах доцільно вимір I і встановлення залежності $I = f(a)$

Якщо один з електродів неполяризуємо (електрод порівняння), а інший має малу поверхню (мікроелектрод), то накладаємо ззовні V практично визначає E мікроелектрода (за умови, що $I \cdot R$ мале). При виборі такої величини V , яка б відповідала E мікроелектрода в області так званого граничного дифузійного струму $I_{пр.}$, маємо справу з прямою вольтамперометрією.

Якщо ж подібні вимірювання виконуються при зміні активності (концентрації) депольоризатора за рахунок хімічної реакції, що перебігає в комірці, то це - амперометричне титрування.

Майже в усіх методах концентрацію досліджуваного розчину або масу речовини визначають прямим або побічним (непрямим) методами.

У прямому методі вимірюють аналітичний (фізичний) сигнал і розраховують кількість речовини. У побічних методах аналізований розчин титрують реагентом точно відомої концентрації і стежать за відносною зміною аналітичного сигналу. Будують криві титрування, визначають кінцеву точку титрування. Проводять розрахунки.

Для визначення концентрації або маси визначаемого компонента для прямих методів застосовують різні способи (табл.1.2).

Незважаючи на всю різноманітність електрохімічних методів, заснованих на електродних процесах, вони власне залежні спільністю закономірностей цих процесів. З електрохімічної кінетики відомо, що електродні процеси значно розрізняються між собою швидкістю перенесення зарядів між електродом і розчином, а отже, швидкістю встановлення рівноважних електродних потенціалів ($E_{рівн.}$)