

**“Утверждаю”
директор ГЕОХИ РАН
академик**

Э.М.Галимов

“ ___ ” _____ 2003 года

МЕТОДЫ ЭЛЕКТРОАНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

СОСТАВИТЕЛИ:

К.Х.Н. КАБАНОВА О.Л.

К.Х.Н. ШИРОКОВА В.И.

ВВЕДЕНИЕ

Роль электрохимических методов в аналитической химии, их сравнительная оценка с другими инструментальными методами анализа, преимущества и ограничения.

Классификация и номенклатура электрохимических методов анализа в соответствии с рекомендациями Международного союза теоретической и прикладной химии (ИЮПАК). Понятие о методах, в которых не должны приниматься во внимание ни двойной электрический слой, ни какие-либо электродные реакции; о методах, связанных с явлениями в двойном электрическом слое, но для которых не должны приниматься во внимание никакие электродные реакции, и о методах, связанных с электродными реакциями. Рекомендации ИЮПАК по записи принятых обозначений и графическому представлению электрохимических данных.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Ионы в растворе. Электропроводность электролитов.

Основные положения теории электропроводности. Скорости движения и подвижности ионов. Аномальная подвижность ионов гидроксония и гидроксила. Числа переноса.

Свободная энергия, активность и коэффициент активности электролита. Проблема коэффициента активности отдельных ионов.

Границы раздела электрод-электролит и основы электрохимической термодинамики

Двойной электрический слой на границе раздела металл-раствор. Электрокапиллярная

кривая. Потенциал нулевого заряда.

Адсорбционные и фазовые слои на электродах. Изотермы адсорбции /Гиббса, Ленгмюра, Фрумкина, Темкина/. Плотный и диффузный двойной электрический слой.

Химический и электрохимический потенциалы. Электродные потенциалы. Уравнение Нернста. Стандартные и формальные потенциалы. Стационарный /смешанный/ потенциал электрода. Обратимые электроды. Химические и концентрационные цепи. Цепи без переноса и с переносом. Диффузионные потенциалы, в том числе на пористых диафрагмах. Мембранные потенциалы. Потенциалы жидкостного соединения.

Основы электрохимической кинетики.

Скорость электрохимической реакции. Понятие стадии, лимитирующей скорость процесса. Ток обмена. Уравнение Тафеля и Фрумкина.. Механизм электродных реакций. Коэффициент переноса, стехиометрическое число. Многостадийные электродные реакции. Импеданс реакции. Влияние поверхностно-активных веществ на электродные реакции. Поляризация электродов. Перенапряжение. Активационная поляризация. Концентрационные изменения вблизи электрода при прохождении тока. Законы Фика. Диффузионная и концентрационная поляризация. Нестационарная и стационарная диффузия. Диффузионный слой. Диффузионный импеданс /импеданс Варбурга/. Роль перемешивания в диффузионных процессах. Предельный диффузионный ток и его использование в различных электрохимических методах анализа. Влияние гидродинамических условий на величину предельного диффузионного тока.

АППАРАТУРА, СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ОБРАБОТКИ АНАЛИТИЧЕСКИХ СИГНАЛОВ.

Общие сведения об электронных блоках приборов: источники питания, усилители (в т.ч. операционные), цифро-аналоговые и аналого-цифровые преобразователи, вычислительные машины (способы передачи цифровых данных), регистрирующие приборы, компьютеры. Принципы работы потенциостата, гальваностата, полярографа, кондуктометра, рН-метра, кулонометра..

Методы снятия поляризационных кривых /потенциостатический, потенциодинамический, гальваностатический, гальванодинамический/ и способы их обработки.

ЯЧЕЙКИ И ЭЛЕКТРОДЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ.

Электроды, их конструкции и подготовка к работе. Плотность тока на электроде, площадь электрода.

Рабочие и индикаторные электроды. Материалы для изготовления электродов: ртуть, благородные металлы, углеродные материалы (стеклоуглерод, графит, углеситалл, графитовые пастовые с различными наполнителями).

Электроды капаящие, стационарные, вращающиеся дисковые и дисковые с кольцом, ленточные, трубчатые, электроды стенка-трубка (wall-tube), стенка-струя (wall-jet), планарные и др..

Ультрамикроэлектроды и ультрамикроэлектродные ансамбли.

Способы подготовки рабочих и индикаторных электродов к измерениям: зачистка и шлифовка, обезжиривание, электрополировка и электрохимическая тренировка.

Модифицированные электроды и способы их получения. Химически модифицированные электроды. Рекомендации ИЮПАК по терминологии и классификации.

Электроды сравнения. Вспомогательные электроды и материалы для их изготовления.

Материалы для ячеек. Конструкции ячеек. Двухэлектродные ячейки. Трехэлектродные ячейки с разделенными и неразделенными электродными пространствами. Диафрагмы в ячейках и материалы для их изготовления.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Вольтамперометрия

Емкостный ток. Миграционный ток. Диффузионный ток. Потенциал полуволны. Факторы, влияющие на величину предельного диффузионного тока и на потенциал полуволны (диффузия, кинетика переноса электрона, адсорбционные процессы и др.)

Вольтамперометрия на ртутном капающем электроде (полярография). Уравнение Ильковича. Полярографические максимумы I, 2 и 3 рода и их роль в аналитических определениях.

Вольтамперометрия на твердых электродах. Преимущества и недостатки твердых электродов.

Вольтамперометрические методы с разными видами приложенного потенциала, напряжения или тока: методы с быстрой разверткой потенциала, импульсные методы, переменноточковые методы.

Диапазон определяемых содержаний, метрологические характеристики методов.

Амперометрия, амперометрическое титрование и хроноамперометрия

Определение концентрации вещества по величине тока при заданном потенциале в условиях стационарной диффузии. Использование поляризационных кривых для нахождения оптимальных условий определения. Использование метода для автоматического анализа. Амперометрические сенсоры. Амперометрические сенсоры с модифицированными электродами. Амперометрические датчики в хроматографии и других методах.

Амперометрическое титрование с одним или двумя индикаторными электродами. Постоянноточковые и переменноточковые методы. Методы титрования, основанные на реакциях осаждения, комплексообразования, на окислительно-восстановительных реакциях. Виды кривых титрования и способы нахождения конечных точек титрования.

Хроноамперометрическое определение с использованием кривых ток-время в условиях нестационарной диффузии. Уравнение Коттрелла.

Диапазон определяемых содержаний, метрологические характеристики методов.

Инверсионные электрохимические методы

Методы, основанные на катодном или анодном электрохимическом растворении после предварительного концентрирования определяемого вещества (электрохимического, химического или адсорбционного).

Формы кривых для нахождения величины аналитического сигнала вещества, сконцентрированного на электроде.

Анодная, катодная инверсионная вольтамперометрия. Зависимость максимального тока растворения и потенциала максимума тока от различных факторов в инверсионной вольтамперометрии с жидкими стационарными электродами и с твердыми неподвижными и вращающимися электродами.

Адсорбционная инверсионная вольтамперометрия.

Инверсионная хроноамперометрия.

Инверсионная хронопотенциометрия.

Кулонометрический вариант инверсионных вольтамперометрических методов

Диапазон определяемых содержаний, метрологические характеристики методов.

Кондуктометрия и кондуктометрическое титрование

Кондуктометрия. Аппаратурное оформление метода. Прямой кондуктометрический анализ. Кондуктометрические ячейки. Контроль состава сред в потоке. Кондуктометрические сенсоры с электропроводной пленкой. Кондуктометрическое титрование.

Высокочастотная кондуктометрия. Физические основы метода. Мостовая схема высокочастотного прибора. Емкостные и индуктивные ячейки, их электрические эквиваленты. Высокочастотное титрование в неводных средах и его преимущества перед титрованием в водных растворах.

Диапазон определяемых содержаний, метрологические характеристики методов.

Диэлектromетрия, диэлектromетрическое титрование

Относительная и абсолютная диэлектрическая проницаемость. Зависимость диэлектрической проницаемости от частоты, температуры, структуры молекул, агрегатного состояния вещества. Измерение диэлектрической проницаемости методами переменного тока с помощью емкостных ячеек. Применение в аналитической химии /определение воды, чистоты вещества/. Диэлектromетрическое титрование.

Диапазон определяемых содержаний, метрологические характеристики методов.

Кулонометрия

Основные положения кулонометрического анализа. Закон Фарадея. Выход по току при электродных реакциях. Способы измерения количества электричества. Условия, определяющие

эффективность использования тока при электродных реакциях. Регулирование степени завершения электродных процессов. Классификация методов кулонометрии.

Кулонометрия с контролируемым потенциалом. Выбор потенциала электролиза.

Кулонометрия при постоянной величине тока электролиза.

Кулонометрия при сканировании потенциала. Роль обратимости используемой электрохимической реакции и скорости сканирования потенциала, отношение площади поверхности рабочего электрода к объему анализируемого раствора.

Кулонометрическое титрование при постоянной величине тока электролиза. Внутренняя и внешняя генерация промежуточных реагентов. Кулонометрическое титрование электроактивных и неэлектроактивных веществ. Типы химических реакций, используемых в кулонометрическом титровании.

Кулонометрическое титрование при контролируемом потенциале.

Диапазон определяемых содержаний, метрологические характеристики методов.

Электрогравиметрия

Принцип метода. Принципиальная схема установки. Преимущества и ограничения метода. Электрогравиметрия с контролируемым потенциалом. Электрогравиметрия при заданной величине тока. Внутренняя электрогравиметрия. Примеры практического определения одного или нескольких элементов. Электрография.

Диапазон определяемых содержаний, метрологические характеристики методов.

Потенциометрия, хронопотенциометрия

Ионометрия. Рекомендации ИЮПАК по номенклатуре и классификации ионоселективных электродов.

Теоретические основы метода. Зависимость потенциала электрода от активности ионов в растворе. Уравнение Нернста. Потенциометрия и сенсоры. Биосенсоры. Твердоэлектродные потенциометрические сенсоры.

Коэффициент селективности.

Теория стеклянного электрода Б.П.Никольского. Условность шкалы рН. Использование стеклянного электрода для определения рН водных растворов и ионов металлов.

Потенциометрическое титрование. Виды кривых титрования. Способы нахождения конечных точек титрования и точек перегиба кривых. Производные кривые и разностные /"дифференциальные"/ методы титрования. Потенциометрическое титрование без наложения внешнего тока $i = 0$. Потенциометрическое титрование при наложении внешнего тока $i \neq 0$. Преимущества метода для необратимых реакций. Титрование с одним и двумя поляризованными электродами.

Хронопотенциометрия. Вид кривой потенциал-время. Аналитический сигнал.

Диапазон определяемых содержаний, метрологические характеристики методов.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

Разделение элементов электролизом

Электровыделение. Электровыделение с контролируемым потенциалом или током. Электровыделение на ртутном катоде. Возможности и ограничения метода. Способы улучшения электровыделения /введение комплексообразователей, изменение pH среды и др./ Специфика разделения следовых количеств.

Электрохимические способы получения нужной валентной формы и методы, их использующие: спектроэлектрохимия, измерение радиоактивности и др.

Электрофорез

Принцип метода электромиграции. Электрофорез в свободном растворе. Электрофорез на пористых носителях /гелях, бумаге/. Теория электрофореза на пористых носителях. Зонный электрофорез и его параметры. Аппаратура для электрофореза в пористых средах, техника работы.

Применение электрофореза в анализе неорганических соединений. Разделение элементов электромиграционным методом.. Методы идентификации и количественного определения элементов после электромиграционного разделения. Электрофорез в анализе природных и промышленных объектов. Применение электрофореза для изучения состояния ионов в растворах. Примеры практического использования.

Электродиализ

Выделение и концентрирование ионизованных примесей из суспензий и осадков. Неактивные и ионообменные материалы. Применение электродиализа для глубокой очистки неорганических соединений. Принцип действия жидких экстракционных мембран. Электрофильтрация коллоидных растворов.

Рекомендуемая литература

1. Номенклатурные правила ИЮПАК по химии. Т.4. Аналитическая химия. М.: 1985. 180 с.
2. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высшая школа. 1983. 400 с.
3. Фрумкин А.Н., Багоцкий В.С., Иофа З.А., Кабанов Б.Н. Кинетика электродных процессов. Изд.: МГУ. 1952. 278 с.
4. Укше А.Е., Букун Н.Г. Твердые электролиты. М.: Наука. 1977. 176с.
5. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов.3-е изд. М.: Химия. 1976. 488 с.
6. Багоцкий В.С. Основы электрохимии. М.: Химия. 1987. 400 с.
7. Будников Г.К., Улахович Н.А., Медянцева Э.П. Основы электроаналитической химии. Изд. Казанского университета. 1986. 288 с.
8. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа. Пер. с польского М.: Мир. 1974.

552 с.

9. Лопатин Б.А. Теоретические основы электрохимических методов анализа. М.: Высшая школа. 1986. 296 с.
10. Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн. 1. Общие вопросы. Методы разделения. Кн.2. Методы химического анализа Учеб. для вузов. / Золотов Ю.А., Дорохова Я.Н., Фадеева и др. Под ред. Золотова Ю.А.. М.: Высш. шк. 1996. Кн.1 - 383с.: ил. Кн.2 - 461с.: ил.
11. Плэмбек Дж. Электрохимические методы анализа Пер. с англ. М.: Мир.. 1985. 496 с.
12. Юинг Д. Инструментальные методы анализа. М.: Мир. 1989.
13. Сонгина О.А.. Амперометрическое титрование. М.: Химия. 1967.
14. Бонд А.М. Полярографические методы в аналитической химии. М.:Химия. 1983. 226с.
15. Брайнина Х.З. Инверсионная вольтамперометрия твердых фаз. М.: Химия. 1972.
16. Брайнина Х.З., Нейман Е.Я. Твердофазные реакции в электроаналитической химии М.: Химия. 1982. 264 с.
17. Брайнина Х.З., Нейман Е.Я., Слепушкин В.В. Инверсионные электроаналитические методы. М.: Химия. 1988. 240 с.
18. Будников Г.К., Майстренко В.Н., Муринов Ю.И.. Вольтамперометрия с модифицированными и ультрамикрoэлектродами. М.: Наука. 1994. 239 с.
19. Вольтамперометрия органических и неорганических соединений. М.:Наука.. 1985. 248 с.
20. Выдра Ф., Штулик К., Юлакова Э. Инверсионная вольтамперометрия. М.: Мир. 1980. 278 с.
21. Гейровский Я., Кута Я. Основы полярографии. Пер.с англ. М.: Мир. 1965. 560 с.
22. Каплан Б.Я., Пац Р.Г. Салихджанова Р. М-Ф. Вольтамперометрия переменного тока. М.: Химия. 1985. 264 с.
23. Крюкова Т.А., Синякова С.И., Арефьева Т.В. Полярографический анализ. М.:Госхимиздат.. 1956. 772с.
24. Майрановский С.Г., Страдынь Я.П., Безуглый В.Д. Полярография в органической химии. Химия. Ленинградское отд. 1975. 352 с.
25. Плесков Ю.В., Филиновский В.Ю. Вращающийся дисковый электрод. М.: Наука. 1972. 344 с.
26. Тарасевич М.Р., Хрущева Е.Н., Филиновский В.Ю. Вращающийся дисковый электрод с кольцом. М.: Наука, 1987, 248 с.
27. Грилихес М.С., Филановский Б.К.. Контактная кондуктометрия. Л.: Химия. 1980 г.
28. Заринский В.А., Ермаков В.Л. Высокочастотный химический анализ. М.: Наука. 1970.
29. Агасян П.К., Хамракулов Т.К. Кулонометрический метод анализа. М.: Химия. 1984. 168 с.
30. Никольский Б.П., Матерова Е.А. Ионоселективные электроды. Л.:Химия. 1980. 240 с.
31. Корыта И. Ионы, электроды, мембраны. Пер. с чешского. М: Мир. 1983. 264 с.
32. Захаров М.С., Баканов В.Н., Пнев В.В. Хронопотенциометрия. М.: Химия. 1978. 200 с.
33. Степанов А.В., Корчемная Е.К. Электромиграционный метод в неорганическом анализе. М.: Химия. 1979. 326 с.