

Електроаналитичните методи за количествен анализ се основават на взаимодействие на изследваното вещество в разтвора с електричната енергия или на възникване на ток в резултат на някакво превръщане на веществото. При тези методи се измерва една от екстензивните величини – напрежение, електрично съпротивление или сила на тока и понякога се измерва масата на продукта от взаимодействието в системата.

В зависимост от промените, които претърпява изследваното вещество в разтвора, електроаналитичните методи се групират в следните 3 раздела:

а) Методи при ток, равен на нула. Тези методи се провеждат чрез използване на електрохимична клетка, през която не протича ток при измерването. При измерването на ЕДН на входа на единия електрод се прилага голямо съпротивление.

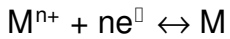
б) Методи, основани на пълна електролиза. При тях се използва електролизна клетка.

в) Методи, основани на електролиза в дифузионния слой, като електродът е най – често капещ живачен електрод. На този принцип почива полярографията.

Потенциометрични методи. Понятието потенциометрия означава, че количествения метод е свързан с измерване на потенциала на един индикаторен електрод, потопен в разтвора на определените йони.

Индикаторни електроди. Като индикатори електроди се означават тези, чийто потенциал зависи от активността на определен вид йони в разтвора. Индикаторните електроди могат да бъдат обединени в 4 групи:

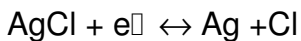
а) Електроди от I род. Представяват метална пластинка, потопена в разтвор на сол, най – често на същия метал. Електродна полуреакция е :



Към тази група се отнасят и окислително – редукионните електроди, които представляват проводник от благороден метал, химически инертен спрямо компонентите на разтвора, потопен в разтвор, съдържащ компонентите на една редоксидвойка. Например: Fe^{3+}/Fe^{2+} , Sn^{4+}/Sn^{2+} и др. Електродната полуреакция е:



б) Електроди от I I род. Електрода е метал, покрит с тънък слой масло от разтворима сол на същия метал и потопен в разтвор, съдържащ аниона на солта. Такива електроди са сребърнохлоридният и каломеловият електрод. Електродната полуреакция е:



в) Електроди от I I I род. Те представляват метален проводник, покрит с малко разтворима сол на същия метал, малко разтворима сол на втори метал със същите аниони и потопен в разтвор на металните аниони на по – разтворимата сол.

г) Мембранни електроди. Представляват метален проводник, отделен от разтвора на електролита с материя с особени свойства и свързан с прибора на измерване на ЕДН. Материята се нарича мембрана и може да бъде проводник, изолатор или йонен обменител. Възниква потенциална разлика на граничната повърхност мембрана – разтвор, която се означава като мембранен потенциал.

Сравнителни електроди. Като сравнителни електроди се използват водородният, сребърнохлоридният и каломеловият електрод. Потенциалът на нормалния водороден електрод се приема условно за равен на нула. Водородния електрод може да бъде

заменен със сребърнохлориден или с каломелов електрод, чийто потенциал зависи от концентрацията на Cl^- в разтвора. Ако концентрацията на KCl и сребърнохлоридния електрод е 3,5 M при 25 °C, потенциалът му е + 0,200 V. Когато концентрацията на KCl в каломеловия електрод е 1 M, тогава каломеловия електрод се нарича нормален с потенциал + 0,280 V, когато разтворът на KCl е наситен - наситен каломелов електрод, с потенциал при 25

C + 0,241 V.

Йоноселективни електроди. Това са мембранни електроди, чийто потенциал зависи от активността на определен вид катиони или аниони в разтвора. Областта на приложение на йоноселективните електроди се наричат йонометрия.

Стъклен електрод. Това е първият мембранен йоноселективен електрод. Той представлява балонче от специално стъкло, запоено към тръбичка от тюрингско стъкло. Дебелината на мембраната е от порядъка на 0.05мм. Стъклото има определена електропроводност, а стъклената тръбица е изолатор.

Още при приготвянето на електрода стените на стъкленото балонче отвън и отвътре се обработват с флуороводородна киселина. Балончето е напълнено с разтвор. Той представлява буферен разтвор с известна стойност на рН, а съдържа разтвор на KCl . Във вътрешен разтвор се потапя отвеждащ електрод, който е сребърнохлориден или каломелов.

Преди употреба стъкленият електрод се активира чрез потапяне на балончето в 0.1M разтвор на HCl в продължение на 24h. След това се промива и се оставя още 4-5h в дестилирана вода и накрая в буферен разтвор с рН 6-7. Стъклените мембрани са проницаеми за водните молекули и за H_3O^+ . Ако активността на H_3O^+ е еднаква в буферния разтвор и в разтвора, в който ще се определя концентрацията на Н

з
○
+
, потенциалът на двете мембрани трябва да бъде еднакъв. На практика има известна потенциална разлика, която се означава като асиметрия на електрода. Когато активността на Н

з
○
+

в двата разтвора е различна, между двете мембрани съществува потенциална разлика, което всъщност се приема за потенциал на стъкления електрод. Потенциалът на стъкления електрод се изразява с уравнението:

$$E = E^0 + 0,06 \lg a_{\text{H}_3\text{O}^+} (\text{външния } p - p)$$

$$a_{\text{H}_3\text{O}^+} (\text{вътрешния } p - p)$$

Активността на H_3O^+ във вътрешния разтвор може да се включи в една обща константа А. Тогава:

$$E = A - 0,06 \text{pH} (\text{вътрешен разтвор})$$

Измерването на рН на разтвора се свежда до потапяне на стъкления електрод в разтвора и измерване на потенциалната разлика спрямо един сравнителен електрод.

Приборът, с който се измерва потенциалната разлика, се нарича рН – метър. Зависимостта на потенциала на стъкления електрод от рН в интеграла 0-14 линейна.

Стъкленият електрод има някои предимства: равновесният потенциал се установява бързо; потенциалът му не зависи от наличието на окислителни и редуктори в разтвора и др.

Има и недостатъци стъкления електрод: малката дебелина на стъкленото балонче изисква много внимателно използване поради опасност от счупване; показанията на стъкления електрод не са коректни; не може да се използва в кисела среда, когато в разтвора присъстват F^- . Стъклените електроди с течение на времето остаряват.

Едно от характерните приложения на стъкления електрод е при т.нар. потенциометрично титруване или потенциометрично определяне на еквивалентния пункт в протометрията. То се състои в измервания на промените на стойността на рН в хода на титруването.

Електротегловен анализ. Провежда се в електролизна клетка, на основата на която е конструиран прост прибор. Определяният компонент се отделя под

действието на постоянен електричен ток върху предварително претеглен катод или анод.

В електрохимичната клетка процесите протичат спонтанно, а когато се приложи външно, обратно насочено ЕДН, електрохимичната клетка се превръща в електролизна. При подходяща стойност на приложеното напрежение намиращите се в разтвора йони се насочват към електродите и там протичат съответни окислително - редукиционни процеси. Например в разтвора на CuCl_2 при определена стойност на външното ЕДН протичат процесите:



За да се осигури пълно протичане на електролизата на електродите трябва да се приложи определено напрежение със стойност, по-висока от ЕДН на електрохимичната клетка. ЕДН на електрохимичната клетка се изчислява съгласно израза $E = E_{(+)} - E_{(-)}$, където E

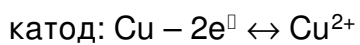
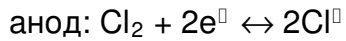
(+)
е потенциалът на анода и E

(-)
– потенциалът на катода.

Ако например два платинови електрода се потопят в разтвора на CuCl_2 в концентрация

0.1M може да се изчисли ЕДН на електрохимичната клетка и да се прецени какво външно ЕДН да се приложи , за да се извърши електролизата.

В електрохимичната клетка спонтанните процеси, които биха могли да протекат са:



Като се използва уравнението на Нернст може да се изчисли потенциалът на катода и анода при концентрация на CuCl_2 0,1 M

$$E_{\text{анод}} = 1,36 + 0,06 \lg P_{\text{Cl}} = 1,40 \text{ V}$$

2

$c_{\text{Cl}^{2+}}$

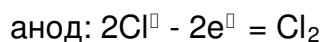
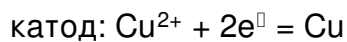
$$E_{\text{катода}} = 0,34 + 0,06 \lg c_{\text{Cu}^{2+}} = 0,31 \text{ V}$$

2

ЕДН на електрохимичната клетка е:

$$E_{\text{ДН}} = 1,40 - 0,31 = 1,09 \text{ V}$$

Следователно, при прилагане на външно, обратно насочено ЕДН, по – високо от 1,09 V може да се очаква извършване на електролиза в разтвора на CuCl_2 . Тя се изразява чрез процесите:



Стойността на ЕДН, при която може да се очаква започване на процеса на електролизата, се нарича разложителен потенциал на електролита, а стойностите на потенциалите на катода и анода – отделителен потенциал за съответния вид йони.