



Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева
Кафедра аналитической химии

Курс «Физико-химические методы анализа»
Лекция № 1:

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

профессор Жуков А. Ф.



КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

В основе всех методов анализа лежит измерение либо химического, либо физического свойства вещества, называемого аналитическим сигналом, зависящего от природы вещества и его содержания в пробе.

Все методы анализа принято разделять на:

- ▶ химические;
- ▶ физические;
- ▶ физико-химические.



В химических методах анализа для получения аналитического сигнала используется химическая реакция. В качестве аналитического сигнала в химических методах выступает либо масса вещества (гравиметрический метод анализа), либо объем реактива – титранта (титриметрические методы).



- ▶ **Физико-химические методы** анализа основаны на регистрации аналитического сигнала какого-либо физического свойства (потенциала, тока, количества электричества, интенсивности излучения света или его поглощения и т. д.) при проведении химической реакции.



Физические методы – методы, при реализации которых регистрируется аналитический сигнал каких-либо физических свойств (ядерные, спектральные, оптические) без проведения химической реакции.

В последнее время в отдельную группу методов анализа выделяют так называемые **биологические методы**, в которых для получения аналитического сигнала используются реакции, протекающие в живых организмах или с участием выделенных из них биологических субстратов (ферментов, антител и др.).



Физико-химические методы анализа:

электрохимические;
спектральные;
термические;
хроматографические.



ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Согласно рекомендациям ИЮПАК электрохимические методы анализа можно классифицировать следующим образом:

- 1) методы без протекания электродной реакции, в которых строение двойного электрического слоя в расчет не принимается (кондуктометрия);
- 2) методы, основанные на электродных реакциях в отсутствие тока (потенциометрия) или под током (вольтамперометрия, кулонометрия, электрогравиметрия).



В состав электролитической ячейки входят
два или три электрода,
один из которых — *индикаторный или*
рабочий,
второй — *электрод сравнения*
и третий — *вспомогательный.*



- ▶ Электрод, действующий как датчик, реагируя на фактор возбуждения и на состав раствора (не оказывая влияния на состав раствора за время измерения), является **индикаторным**.
- ▶ Если под действием тока, протекающего через ячейку, происходит значительное изменение состава раствора, то электрод — **рабочий**.
- ▶ **Электрод сравнения** служит для создания измерительной цепи и поддержания постоянного значения потенциала индикаторного (рабочего) электрода.



ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ

Потенциометрический метод используют для определения содержания веществ в растворе и измерения различных физико-химических величин.

Потенциометрический метод основан на измерении электродвижущих сил (Э.д.с.) обратимых гальванических элементов,



ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ

- ▶ В потенциометрии обычно применяют гальванический элемент, включающий два электрода, которые могут быть погружены в один и тот же раствор (элемент без переноса) или в два различных по составу раствора, имеющих между собой жидкостной контакт (цепь с переносом).



Достоинства метода:

1. быстрота;
2. возможность измерения в мутных, окрашенных растворах, вязких пастах;
3. возможность измерения в микрообъемах (измерения в биологических клетках);
4. автоматизация;
5. несложное, недорогое оборудование;
6. неразрушающий метод анализа.



Ионселективные электроды делятся на группы:

1. Стекланные электроды;
2. Электронообменные электроды;
3. Твердые электроды с гомогенной или гетерогенной мембраной;
4. Жидкостные электроды (на основе жидких катионитов, ионных ассоциатов и нейтральных лигандов);
5. Газовые электроды;
6. Электроды для измерения активности биологических веществ (концентрации) (энзимные).



Уравнение Нернста:

$$E = \text{const} + RT/zF \lg a_{\text{ион}},$$

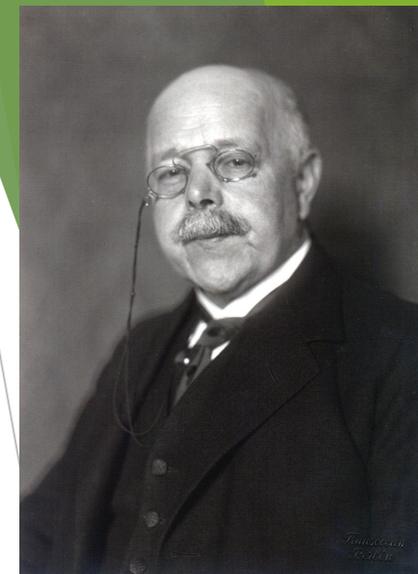
где z — заряд потенциалоопределяющего иона или число электронов, участвующих в реакции; a — активность потенциалоопределяющих ионов (для электронообменных электродов отношение активностей окисленной и восстановленной форм). R — газовая постоянная, T — температура, F — число Фарадея

$$E = \text{const} + (0,059/z) \lg a,$$

Уравнение Никольского:

$$E = \text{const} + \frac{0,059}{z_x} \lg \left[a_x + \sum_{n=1}^n K_{x/y} \cdot a_y^{\frac{z_x}{z_y}} \right]$$

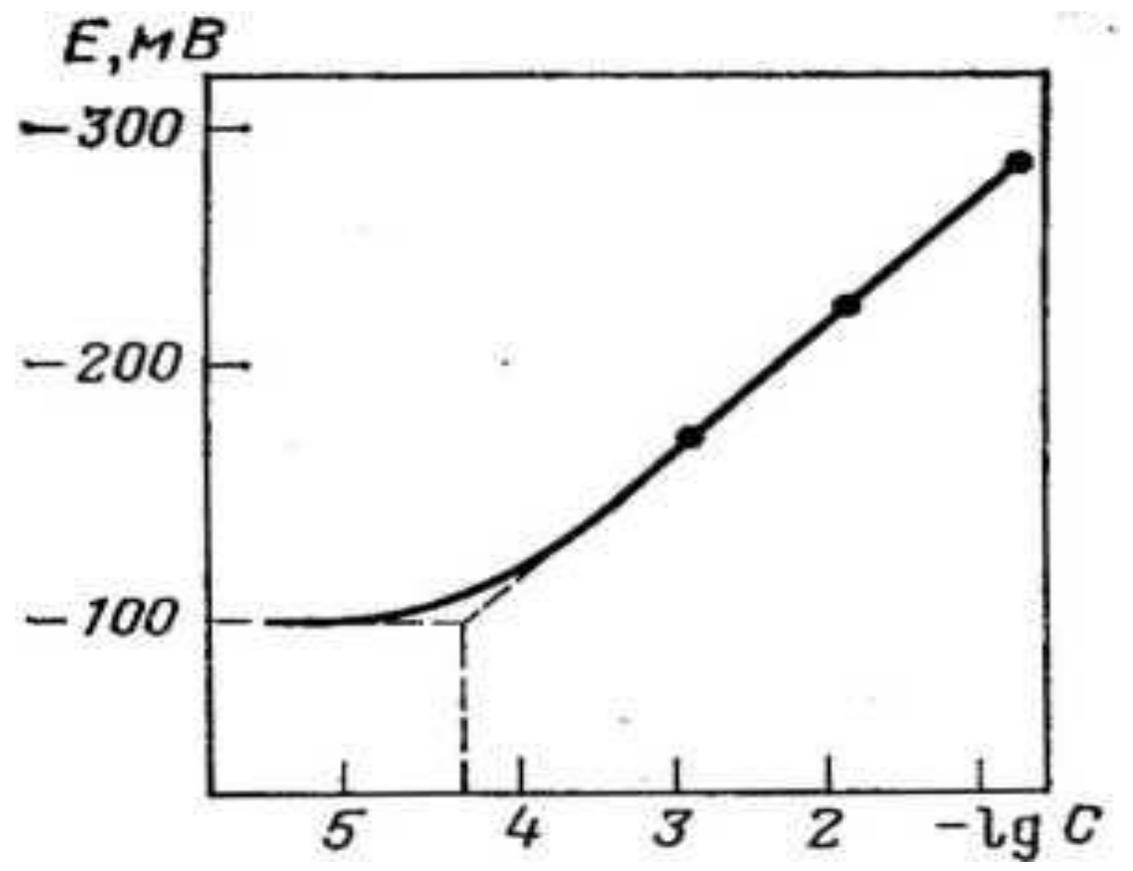
где a_x — активность определяемого иона; a_y — активность мешающего иона; z_x — заряд определяемого иона; z_y — заряд мешающего иона; $K_{x,y}$ — коэффициент селективности электрода по отношению к определяемому иону X на фоне мешающего иона Y .



Основные характеристики электродов

- ▶ *Предел обнаружения* — минимальное количество вещества, определяемое с заданной достоверностью с помощью данного ионоселективного электрода.
- ▶ Для ионоселективных электродов предел обнаружения зависит прежде всего от растворимости материала мембраны в анализируемом растворе и обычно составляет 10^{-5} - 10^{-7} моль/л.





- ▶ *Коэффициент селективности* позволяет количественно оценить влияние мешающих ионов Y на результаты измерения концентрации определяемых ионов X с помощью ионоселективного электрода. Численное значение его рассчитывается по уравнению Никольского.
- ▶ Коэффициент селективности электродов в общем случае определяется константой скорости гетерогенной реакции обмена определяемого и мешающего иона и подвижностью этих ионов в фазе мембраны.



- ▶ $K_{X.Y}$ - коэффициент селективности электрода по отношению к иону X на фоне мешающего иона Y
- ▶ $K_{X.Y} = 10^{-3} - 1000$ кратный избыток ионов Y не влияет на работу данного электрода (электрод селективен к ионам X)



- ▶ **Время отклика** — время отклика τ_{90} определяется как время, в течение которого потенциал ионоселективного электрода изменяется от величины E_1 до величины $E_x + 0,9(E_2 - E_1)$, т. е. достигает 90% величины общего изменения (от E_1 до E_2 , где E_1 и E_2 — значения потенциала электрода, устанавливаемые при перемещении его из одного раствора в другой, отличающийся по концентрации определяемого иона).



- ▶ Обычно для относительно концентрированных растворов (10^{-4} - 10^{-2} М) время отклика не превышает 10-15 с, но для очень разбавленных растворов (10^{-6} М) может достигать нескольких минут.
- ▶ Время отклика зависит от типа электрода.



Интервал определения содержания компонентов потенциометрическим методом в различных природных и промышленных объектах находится в пределах от 0 до 14 рН для стеклянных электродов, и от 10^0 до 10^{-5} (10^{-7}) М определяемого иона для других типов ионселективных электродов.





Иономер И-510 предназначен для определения в водных растворах активности ионов водорода (pH), окислительно-восстановительного потенциала, концентрации (активности) различных ионов, а также для потенциометрического титрования.



АТП-02 – автоматический высокоточный потенциометрический титратор.

Прибор позволяет проводить титрование, используя следующие методы:

- общий метод потенциометрического титрования;
- кислотно-основное титрование;
- титрование по методу осаждения;
- титрование по методу комплексообразования.



Стеклянный электрод

Работа стеклянного электрода основана на том, что между тонкой стеклянной стенкой и водным раствором возникает разность потенциалов, величина которой зависит от концентрации ионов водорода раствора.



Стекланный электрод

- ▶ Стекланный электрод представляет собой тонкостенную мембрану из специального легкоплавкого стекла [22% Na_2O , 6% CaO и 72% SiO_2], припаянную к стекланный трубе.
- ▶ Внутрь трубки наливают раствор с известной концентрацией ионов водорода и погружают ее в испытуемый раствор.
- ▶ Во внутренний и внешний растворы вводят два сравнительных электрода и измеряют разность потенциалов между ними.
- ▶ Величина этой разности определяется концентрацией ионов водорода раствора.



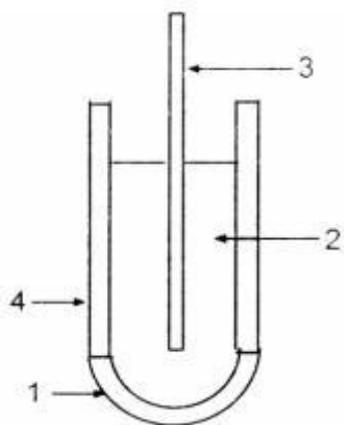
Принцип *действия стеклянного электрода* основан на процессе ионного обмена.

При погружении стеклянного электрода в раствор щелочные ионы из стекла (Na^+ или Li^+) переходят в раствор, а их места занимают более подвижные ионы водорода из раствора.

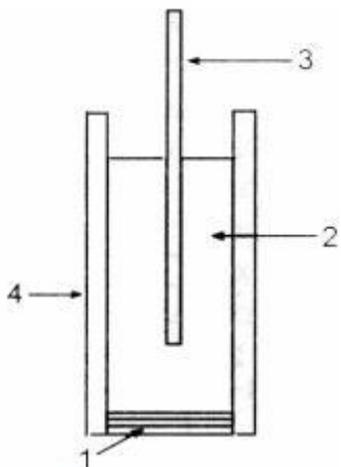
В результате этого процесса, поверхностный слой стекла оказывается насыщенным ионами водорода и стеклянный электрод приобретает свойства водородного электрода.



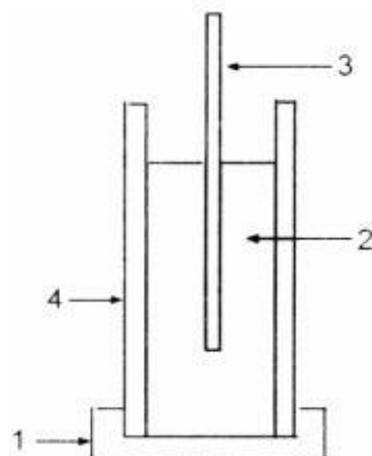
Схемы устройства ионселективных (ИСЭ) электродов:



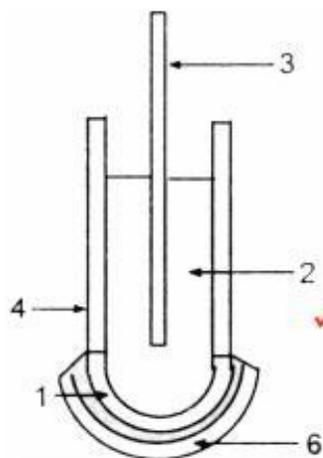
✓ **стеклянный электрод**



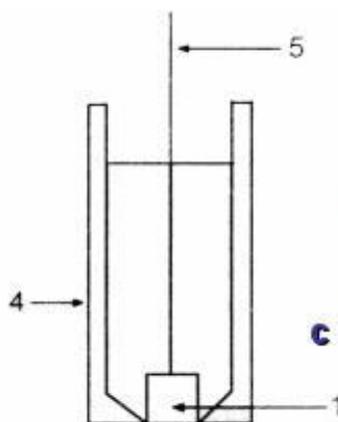
✓ **электрод с твердой мембраной**



✓ **электрод с жидкостной пластифицированной мембраной**



✓ **ферментный электрод**



✓ **электрод с твердой мембраной с металлическим контактом.**



- ▶ В последнее время большое распространение получили так называемые комбинированные стеклянные электроды
- ▶ Работает в диапазоне рН от 0 до 14
- ▶ **Нельзя применять во фторсодержащих растворах!!!**



Электронообменные электроды

В окислительно-восстановительных электродах в качестве индикаторных электродов часто применяют инертные металлы, например, платину, золото.

Потенциал, возникающий на платиновом электроде, зависит от отношения концентраций окисленной и восстановленной форм одного или нескольких веществ в растворе.



- ▶ **Металлические индикаторные электроды** изготавливают из плоской металлической пластинки, скрученной проволоки или металлизированного стекла.
- ▶ Обычно при погружении в раствор такого электрода быстро устанавливается равновесие. Очень важно перед работой тщательно очистить поверхность металла.



Твердые электроды



Фторидселективный электрод

Чувствительный элемент: LaF_3

Наиболее совершенным и высокоселективным электродом для определения F^- ионов является монокристаллический лантанфторидный электрод.

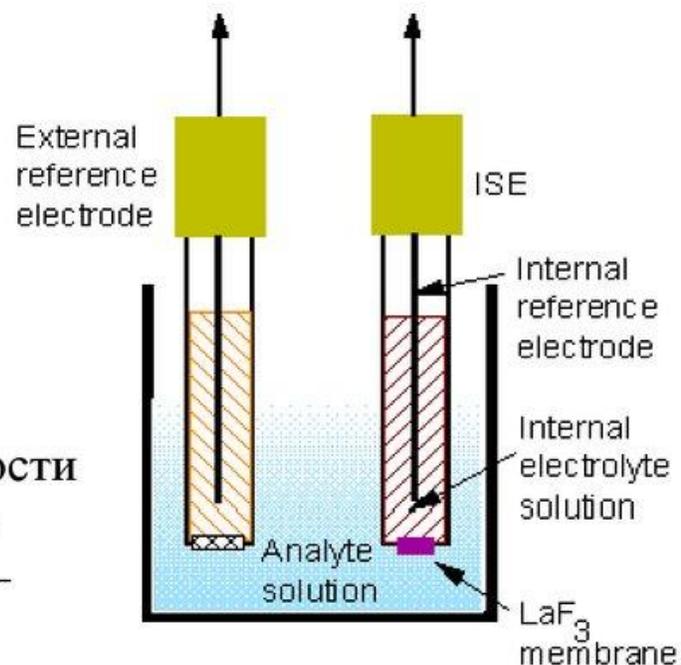
Потенциал LaF_3 -электрода подчиняется уравнению Нернста в интервале концентраций 10^0 - 10^{-6} М.

Селективность LaF_3 -электрода в присутствии многих других анионов может быть охарактеризована возможностью определения активности ионов F^- при более чем 1000-кратных избытках галоген-ионов, NO_3^- , PO_4^{3-} , HCO_3^- и других анионов.



Фторид-селективный электрод

- Определяемый ион: фторид-анион F^-
- Материал мембраны: монокристалл $LaF_3 + EuF_2$
- Диапазон измерения, моль/л: $10^{-5} - 10^{-1}$
- Диапазон pH: 4.5.- 8.0
- Рабочая температура, °C: 5 – 50
- Существенно мешают определению активности фторид-ионов только катионы, образующие комплексные соединения с фторид-ионами – Al^{3+} , Fe^{3+} , Ce^{4+} , Si^{4+} , Li^+ , Th^{4+} .



. Применяют лантанфторидный электрод для определения ионов F^- в различных жидких средах и твердых веществах, для анализа биологических материалов, сточных вод, минеральных удобрений, фармацевтических средств.



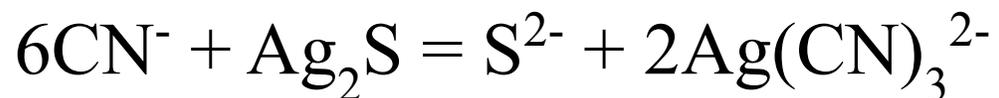
Сульфидсеребряные электроды

Сульфидсеребряные электроды - этот вид электродов является универсальным, с одной стороны Ag_2S является основой одного из первых гомогенных кристаллических электродов с высокой избирательностью по отношению к ионам Ag^+ и S^{2-} , с другой стороны - Ag_2S оказался превосходной инертной матрицей для кристаллических галогенидов серебра и многих сульфидов двузарядных металлов. Ag_2S -электрод в растворах AgNO_3 обладает полной Ag^+ -функцией в интервале концентраций 10^0 - 10^{-7} М Ag^+ .



▶ Нижний концентрационный предел обусловлен нестабильностью растворов при концентрации ниже 10^{-7} М Ag^+ . Однако, можно измерить очень низкие концентрации свободных ионов Ag^+ в присутствии комплексообразователей, которые создают буфер раствора относительно измеряемого иона.

S^{2-} -функция экспериментально выполняется в интервале от 10^{-2} до 10^{-7} М в сильнощелочных сульфидных растворах. На потенциал рассматриваемого электрода влияют Hg^{2+} и CN^- ионы. Влияние ионов CN^- обусловлено реакцией:



В обычной конструкции ионселективного электрода с твердой мембранной внутренняя поверхность мембраны контактирует со стандартным раствором электролита, в который погружен вспомогательный электрод, создающий обратимый переход от ионной проводимости в электролите к электронной проводимости в металлическом проводнике. Однако удобнее внутренний контакт создавать с помощью твердых веществ (графит, металлы) - такие электроды называются *твердофазными*.



Галогенид-селективные электроды

Галогенид-селективные электроды - для определения концентрации галогенид-ионов на основе солей серебра (гомогенные электроды с твердыми мембранами или монокристаллами, принципиально не отличаются от так называемых гетерогенных, мембраны которых содержат такие же труднорастворимые соли, внедренные в пластическую матрицу).

