

МИНОБРНАУКИ РОССИИ  
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

**Аннотированная рабочая программа дисциплины  
Электрохимические методы анализа**

Специальность  
**04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия**

Квалификация  
**Специалист**

Форма обучения  
**Очная**

Томск 2016

1. **Код и наименование дисциплины** – Б1.В.ДВ.1.2.1. Электрохимические методы анализа

2. **Цель изучения дисциплины** – формирование у студентов теоретических понятий и практических навыков основных электрохимических методов, используемых как в аналитической химии, так и в физико-химических исследованиях. Задачи курса:

– изучение электрохимических свойств системы, связанных с составом функциональной зависимостью;

– исследование факторов, влияющих на величину аналитического сигнала (устранение мешающих анализу параметров, оптимизация отношения сигнал/помеха);

– освоение основных методов электрохимического анализа и исследования;

– оценивание метрологических характеристик известных методик (чувствительность, точность, воспроизводимость, экспрессность и т. д.) и возможностей их улучшения.

3. **Год/годы и семестр/семестры обучения** – 4 курс, 7 семестр

4. **Общая трудоемкость дисциплины** составляет 4 зачетные единицы, 144 часа, из которых 64 часа составляет контактная работа обучающегося с преподавателем (32 часа – занятия лекционного типа, 24 часа – семинарского и лабораторного типа, 8 часов – коллоквиумы), 44 часа – самостоятельная работа обучающегося (в том числе 12 часов – консультации), 36 часов отведено на промежуточный контроль (подготовка к экзамену).

5. **Планируемые результаты обучения по дисциплине, соотнесенные с планируемыми результатами освоения образовательной программы**

<b>Формируемые компетенции (код компетенции, уровень (этап) освоения)</b>	<b>Планируемые результаты обучения по дисциплине</b>
<b>Первый уровень</b> (пороговый) <b>(ОПК-1) – I</b> <b>Второй уровень</b> (углубленный) <b>(ОПК-1) – II</b> – способностью воспринимать, развивать и использовать теоретические основы традиционных и новых разделов химии при решении профессиональных задач	<b>В (ОПК-1) – I – Владеть:</b> навыками работы с учебной литературой по основным разделам электрохимических методов анализа, ориентироваться в современной литературе по электрохимическим методам анализа <b>У (ОПК-1) – II – Уметь:</b> самостоятельно выбирать метод электрохимического исследования для решения поставленных теоретических и практических задач
<b>Второй уровень</b> (углубленный) <b>(ОПК-2) – II</b> – владение навыками проведения химического эксперимента, основными синтетическими и аналитическими методами получения и исследования химических веществ и реакций	<b>В (ОПК-2) – II – Владеть:</b> способностью проводить физико-химические исследования или анализ электрохимическими методами, осуществлять обработку полученных данных, в том числе с помощью компьютерных программ
<b>Первый уровень</b> (пороговый) <b>(СК-2) – I</b> <b>Второй уровень</b> (углубленный) <b>(СК-2) – II</b> – владение основами методов пробоотбора и пробоподготовки, идентификации и определения, математической статистики для обработки аналитической информации и умением их применять в анализе реальных объектов	<b>З (СК-2) – I – Знать:</b> теории, описывающие закономерности формирования электрохимического сигнала; факторы, влияющие на величину сигнала и разрешающую способность конкретного электрохимического метода; <b>У (СК-2) – II – Уметь:</b> обосновывать вид и форму аналитического сигнала; обсуждать полученные результаты анализа/исследования

**6. Содержание дисциплины «Электрохимические методы анализа» и структура учебных видов деятельности**

Общая трудоемкость дисциплины составляет 4 зачетных единицы, 144 часа.

**6.1. Структура учебных видов деятельности**

Наименование разделов и тем	Всего (час.)	Контактная работа (час.)			Самостоятельная работа (час.)	Консультации (час.)	Промежуточный контроль (час.)
		Лекции	Лабораторные работы	Коллоквиумы, защита ИЗ			
Введение в электрохимические методы анализа (ЭХМА)	6	2			4		
Равновесные электрохимические методы	30	8	8	2	8	4	
Основные закономерности электрохимической кинетики. Электрохимические методы, основанные на поляризации электродов	36	12	8	2	10	4	
Вольтамперометрические методы анализа	36	10	8	4	10	4	
Промежуточный контроль	36						36
<b>Итого:</b>	<b>144</b>	<b>32</b>	<b>24</b>	<b>8</b>	<b>44</b>		<b>36</b>

## 6.2. Содержание дисциплины

### Модуль 1. Введение в электрохимические методы анализа (ЭХМА)

Место и роль ЭХМА среди других методов анализа. Классификация ЭХМА, их особенности, чувствительность, точность, разрешающая способность. Применение в практике анализа: научные исследования, промышленность, экология, медицина, решение современных проблем аналитической химии. Тенденции и перспективы развития ЭХМА. Пути повышения чувствительности. Определяемые компоненты. Вещества, мешающие проведению анализа. Требования, предъявляемые к подготовке проб. Основные стадии электрохимического анализа.

### Модуль 2. Равновесные электрохимические методы

Кондуктометрические методы анализа. Принципы и классификация метода. Электропроводность растворов электролитов (удельная, эквивалентная, молекулярная). Зависимость электропроводности от экспериментальных параметров (природы ионов и растворителя, концентрации, температуры и др.). Применение прямой кондуктометрии. Определение электропроводности слабых электролитов, констант диссоциации слабых кислот и оснований, растворимости малорастворимых соединений, состава и константы устойчивости комплексных соединений.

Аппаратура и техника кондуктометрических измерений. Кондуктометрическое титрование (КТ). Реакции, используемые в КТ. Кривые КТ по методу нейтрализации, осаждения, комплексообразования, окисления-восстановления. Титрование многокомпонентных смесей электролитов. Неводное титрование. Хронокондуктометрия. Высокочастотное кондуктометрическое титрование (принцип метода, аппаратура, кривые титрования). Особенности кондуктометрического метода анализа, преимущества и недостатки.

Потенциометрические методы анализа. Принцип и классификация методов потенциометрии. Преимущества и ограничения метода. Возникновение двойного электрического слоя (ДЭС) на границе металл – раствор. Равновесный потенциал. Термодинамический вывод уравнения Нернста. Классификация электродов. Электроды I рода (металлические, амальгамные, металлоидные, газовые). Электроды II рода (каломельный, хлоридсеребряный, металлоокисные). Электроды III рода. Окислительно-восстановительные электроды (хингидронный, инертный металл в растворе, содержащем окислительно-восстановительную пару). Ионоселективные электроды. Измерение потенциалов в ионоселективных электродах. Определение коэффициента селективности ионоселективного электрода. Классификация ионоселективных электродов. Стекланные электроды. Электроды на основе жидких мембран. Твердые мембранные электроды (кристаллические и некристаллические мембраны). Ферментационные мембранные электроды. Способы определения концентраций с помощью ионоселективных электродов (уравнение Нернста, метод градуировочных прямых, метод стандартных добавок, титрование с ионселективными электродами).

Электрохимические цепи (концентрационные цепи, химические цепи, гальванический элемент). Измерение потенциалов. Измерение pH электрохимическим методом. Общая техника и аппаратура потенциометрического анализа. Индикаторные электроды и электроды сравнения. Методы определения конечной точки потенциометрического титрования (ПТ). Компенсационные и некомпенсационные методы ПТ. Методы титрования до ЭДС, равной нулю и до тока, равного нулю (при потенциале конечной точки титрования). Биметаллические системы электродов в практике ПТ. Потенциометрическое титрование по методу нейтрализации, осаждения, комплексообразования и окисления-восстановления (типы индикаторных электродов,

кривые титрования). Примеры определения веществ методами ПТ. Обработка кривых титрования (метод Грана, метод Б. М. Марьянова).

### **Модуль 3. Основные закономерности электрохимической кинетики. Электрохимические методы, основанные на поляризации электродов**

Электрохимические методы, основанные на поляризации электродов и протекании тока через электроды. Основные закономерности электрохимической кинетики. Основные понятия электрохимической кинетики (ток, перенапряжение, обратимые и необратимые процессы). Стадии электрохимического процесса. Диффузионно-концентрационная поляризация. Закономерности диффузии. 1-ый и 2-ой законы Фика. Уравнения концентрационной поляризации (теория Нернста-Левича). Критика теории Нернста.

Электрохимическая поляризация. Теория замедленного разряда-ионизации. Потенциальные кривые. Ток обмена. Кинетический вывод уравнения Нернста. Вывод уравнений для общей и частных поляризационных кривых. Поляризационные кривые при малых и больших перенапряжениях и токах. Уравнение Тафеля.

Строение двойного электрического слоя (ДЭС) и его влияние на кинетику электрохимических процессов. Причины образования ДЭС. Потенциал нулевого заряда. Распределение зарядов в ДЭС. Факторы, влияющие на потенциал. Учет потенциала при выводе уравнения электрохимической кинетики. Методы изучения ДЭС. Электрокапиллярные кривые.

Фазовая поляризация. Факторы, влияющие на перенапряжение и структуру осадка. Перенапряжение при выделении водорода, стадии выделения водорода.

Электролиз. Электрохимическое выделение металлов. Устойчивость водных растворов при электролизе. Диаграмма устойчивости воды при равновесных потенциалах. Напряжение разложения.

Влияние природы металла на перенапряжение. Влияние плотности тока, состава раствора, поверхностно-активных веществ (ПАВ) на перенапряжение. Раздельное выделение металлов при электролизе. Подготовка поверхностей перед нанесением электрохимических покрытий. Законы Фарадея. Выход по току.

Аппаратура и общая техника электрохимических определений. Методы электроанализа. Выделение на катоде, на аноде. Осаждение на ртутном электроде. Электролиз при контролируемом токе и электролиз при контролируемом потенциале. Примеры определения веществ методами электролиза. Метод внутреннего электролиза. Механизм электродных процессов на катоде и аноде.

Кулонометрия. Принцип метода, классификация. Условия, определяющие 100 % выход по току при электродных процессах. Кулонометрия при контролируемом потенциале. Аппаратура. Методы измерения количества электричества. Кулонометрия при постоянном токе. Аппаратура, техника выполнения. Кулонометрическое титрование. Внутренняя и внешняя генерация реагента. Методы фиксирования конца реакции (оптические, электрохимические). Метрологические характеристики метода. Преимущества. Примеры определений.

Методы потенциометрии в условиях поляризации электродов. Потенциометрическое титрование с одним поляризованным электродом. Потенциометрическое титрование с двумя поляризованными электродами. Виды кривых ПТ для обратимых и необратимых систем.

### **Модуль 4. Вольтамперометрические методы анализа**

Полярнографический метод анализа. Сущность метода, история возникновения и развития. Области применения полярнографии. Принцип полярнографических измерений.

Особенности ртутного капающего электрода. Требования к составу полярографируемого раствора. Теория полярографических методов анализа. Диффузионный ток. Вывод уравнений для диффузионного тока на плоском и сферическом электродах. Линейная диффузия к растущему капельному электроду. Уравнение Ильковича. Факторы, влияющие на величину диффузионного тока.

Миграционный ток в полярографии. Влияние миграции на величину предельного тока в случаях окисления и восстановления катионов и анионов.

Емкостный ток. Влияние адсорбции катионов, анионов и поверхностно-активных веществ на вид электрокапиллярной кривой.

Полярографические волны. Уравнение обратимых полярографических волн при восстановлении аква-ионов до амальгамы, комплексных ионов, для восстановления ионов, не образующих амальгамы. Обратимая анодная и анодно-катодная волна. Исследование обратимости полярографических волн. Полярографический метод определения координационного числа и константы нестойкости комплексных ионов. Уравнение необратимой полярографической волны.

Полярографические максимумы; причины их возникновения. Влияние растворенного кислорода на вид полярографической волны. Максимумы I и II рода. Подавление максимумов. Использование максимумов I и II рода для аналитических целей.

Способы определения концентрации деполаризаторов в полярографии (метод калибровочных прямых, метод стандартных добавок, логарифмический анализ). Каталитические токи.

Инверсионная вольтамперометрия (ИВ). Сущность метода, классификация. Теоретические основы метода. Параметрическая теория метода ИВ на ртутном сферическом электроде. Влияние факторов на глубину анодного пика (концентрация ионов, время электролиза, объем раствора, объем ртутной капли, потенциал электролиза). Факторы, влияющие на разрешающую способность метода. Чувствительность метода ИВ.

Электроды, используемые в методе ИВ (ртутные и ртутно-графитовые электроды). Твердые (инертные) электроды. Инверсионная вольтамперометрия твердых фаз. Теория электрохимического растворения металлов с поверхности твердого индифферентного электрода. Определяемые вещества. Методика определения предела обнаружения в методе ИВ. Возможности метода ИВ и перспективы развития.

Методы вольтамперометрического анализа (общая характеристика). Вольтамперометрия с быстрой (линейной) разверткой потенциала (осциллографическая полярография). Циклическая вольтамперометрия.

Переменнотоковая вольтамперометрия. Нормальная и дифференциальная импульсная полярография. Квадратно-волновая полярография.

Амперометрия и амперометрическое титрование. Сущность метода. Кривые амперометрического титрования (АТ) при постоянном и изменяющемся объеме титруемого раствора. Амперометрическое титрование с одним и двумя поляризованными электродами. Приложение амперометрического метода для определения физико-химических характеристик (определение произведения растворимости и константы нестойкости комплексных ионов). Преимущества метода.

### **6.3. Форма промежуточной аттестации: экзамен.**

## **7. Ресурсное обеспечение дисциплины «Электрохимические методы анализа»**

### **7.1. Основная литература**

1. Будников Г.К. Основы современного электрохимического анализа / Г.К. Будников, В.Н. Майстренко, М.Р. Вяселев. – М.: Мир: Бином ЛЗ, 2003. – 592 с.

2. Миомандр Ф. Электрохимия / Ф. Миомандр, С. Садки, П. Одебер, Р. Меалле-Рено; пер. с фр. В.Н. Грасевича; пор ред. Ю.Д. Гамбурга, В.А. Сафонова. М.: Техносфера, 2008. – 359 с.
3. Электроаналитические методы. Теория и практика / Под ред. Ф. Шольца. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2006. – 326 с.

### 7.2. Дополнительная литература

1. Юинг Г. Инструментальные методы химического анализа / Г. Юинг; пер. с англ. – М.: Мир, 1989. – 608 с.
2. Плэмбек Дж. Электрохимические методы анализа / Дж. Плэмбек. М.: Мир, 1985. – 496 с.
3. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа; пер. с польского / З. Галюс. М.: Мир, 1974. – 552 с.
4. Брайнина Х.З. Твердофазные реакции в электроаналитической химии / Х.З. Брайнина, Е.Я. Нейман. М.: Химия, 1982. – 264 с.
5. Выдра Ф. Инверсионная вольтамперометрия / Ф. Выдра, К. Штулик, Э. Юлакова. М.: Мир, 1985. – 496 с.
6. Захаров М.С. Электрохимические методы анализа природных и сточных вод / М.С. Захаров, Н.Ф. Захарчук. Новосибирск: Наука, 1985. – 220 с.
7. Захарова Э.А. Лабораторный практикум по электрохимическим методам анализа / Э.А. Захарова, Л.А. Игнатьева. Томск: Изд-во Томского ун-та, 1980.
8. Захарова Э.А. Практикум по методу инверсионной вольтамперометрии на ртутных электродах / Э.А. Захарова. Томск: Изд-во Томского ун-та, 1980.
9. Химические и биологические сенсоры: основы и применения /Ф.Г. Баника; пер. с англ. И.М. Лазера, под ред. В.А. Шубарева. Москва: Техносфера, 2014. – 879 с.

### 7.3. Электронные ресурсы:

1. Шелковников В. В., Анищенко М. В. Электрохимические методы анализа (мультимедийное учебное пособие). Томск. ИДО ТГУ, 2007. [http://ido.tsu.ru/iop\\_res1/electrohimmetod](http://ido.tsu.ru/iop_res1/electrohimmetod)
2. Электронная библиотека учебных материалов по химии – М.: МГУ <http://www.chem.msu.ru/rus/elibrary/>

**8. Преподаватель (автор):** канд. хим. наук, доцент В.В. Шелковников