

К. П. Латышенко

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

УЧЕБНИК ДЛЯ ВУЗОВ

3-е издание, исправленное и дополненное

*Рекомендовано Учебно-методическим отделом высшего образования
в качестве учебника для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по инженерно-техническим направлениям*



Курс с практическими заданиями и дополнительными материалами доступен на образовательной платформе «Юрайт», а также в мобильном приложении «Юрайт.Библиотека»

Москва ■ Юрайт ■ 2025

УДК 681.6(075.8)
ББК 32.965я73
Л27

Автор:

Латышенко Константин Павлович — доктор технических наук, профессор, почетный работник высшего профессионального образования Российской Федерации, профессор Академии гражданской защиты МЧС России.

Латышенко, К. П.

Л27 Электрохимические методы анализа : учебник для вузов / К. П. Латышенко. — 3-е изд., испр. и доп. — Москва : Издательство Юрайт, 2025. — 161 с. — (Высшее образование). — Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-534-20946-4

В курсе рассматриваются основы электрохимических методов анализа. Подробно разбираются такие методы, основанные на измерении электрических свойств вещества, такие как кондуктометрия, диэлькометрия, потенциометрия, вольтамперометрия и другие. Описаны приборы для выполнения таких измерений, их принципы действия и устройство.

УДК 681.6(075.8)
ББК 32.965я73

Все права защищены. Никакая часть данной книги не может быть воспроизведена в какой бы то ни было форме без письменного разрешения владельцев авторских прав.

ISBN 978-5-534-20946-4

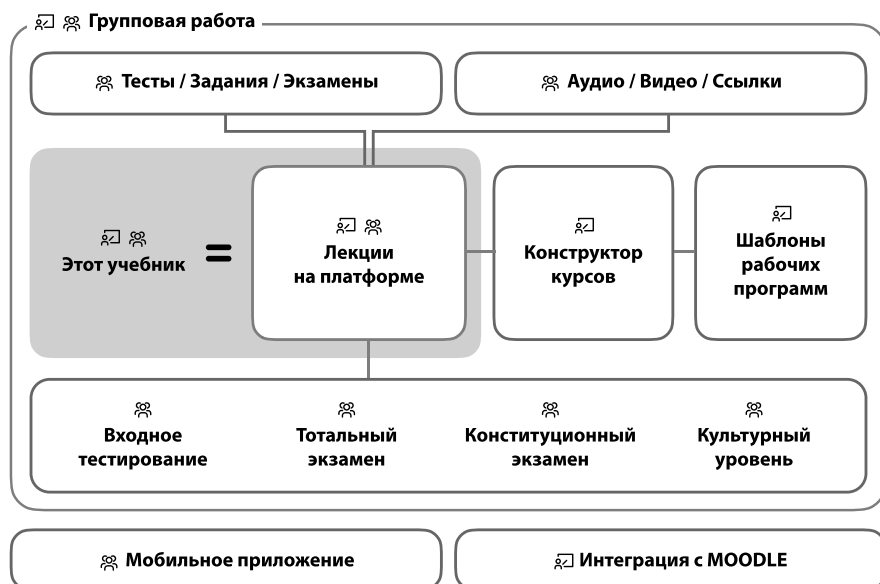
© Латышенко К. П., 2011
© Латышенко К. П., 2025, с изменениями
© ООО «Издательство Юрайт», 2025


Предисловие от редакции


Данный учебник является малой частью обширного курса. Мы рекомендуем вам обратиться к полному набору учебных материалов, доступных на Образовательной платформе «Юрайт».

На платформе вы найдете тесты, интерактивные задания и другие дополнительные ресурсы для самостоятельного обучения, которые помогут вам углубить свои знания и навыки.

Не упустите шанс максимально использовать все доступные возможности для успешного освоения дисциплины!



 — Для студентов

 — Для преподавателей



ОБРАЗОВАТЕЛЬНАЯ ПЛАТФОРМА «ЮРАЙТ»

Преподавателю

Работа с курсом на Образовательной платформе Юрайт

Создавайте группу студентов и назначайте им курсы



Группы
студентов

Группы помогут вам в обучении и аттестации студентов на нашей платформе. Вы сможете:

- получать результаты тестов студентов по назначенным курсам;
- выдавать студентам задания для самостоятельной работы;
- проводить промежуточную и итоговую аттестацию;
- смотреть цифровую активность студентов группы на платформе.

Работа с группами студентов:

- группу можно создать в разделе личного кабинета Преподавателя «Группы студентов»;
- добавить студентов в группу можно по ФИО, адресу электронной почты или загрузить их списком Excel;
- назначить курс группе можно на странице любого курса на платформе.

Выдавайте студентам тесты



Тесты

Наши тесты помогут вам быстро проверить знания ваших студентов:

- проверяйте знания по конкретным темам или по всему курсу, указывайте сроки и количество попыток;
- выдавайте тесты студентам индивидуально или всей группе;
- платформа автоматически проверит ответы и пришлет вам результаты в личный кабинет;
- используйте анализ тестов, чтобы узнать с какими вопросами и темами у студентов проблемы;
- после прохождения теста студенты получают индивидуальные рекомендации и смогут сразу перейти к повторению нужных тем.

Работа с тестами:

- результаты тестов доступны в разделе личного кабинета Преподавателя «Результаты тестов студентов»;
- выдать тест можно на странице любого курса, который содержит тесты.

Выдавайте студентам задания для самостоятельной работы

Задания помогут вам с подбором образовательных задач, которые структурируют самостоятельную работу студентов в онлайн, делают ее интерактивной, разнообразной и удобной:



Задания

- на платформе доступно 28 видов заданий для формирования профессиональных навыков студентов, в том числе кейсы, деловые игры и групповые дебаты;
- студенты могут выполнять задания как индивидуально, так и работая в команде;
- указывайте сроки и критерии выполнения самостоятельной работы;
- общайтесь со студентами и отвечайте на вопросы во время выполнения задания с помощью комментариев;
- отправляйте на доработку сданные работы, которые выполнены не полностью или не соответствуют критериям.

Работа с заданиями:

- результаты самостоятельной работы студентов доступны в разделе личного кабинета Преподавателя «Задания»;
- выдать студентам самостоятельную работу можно на странице любого курса, который содержит задания.

Проводите со студентами промежуточную и итоговую аттестацию

Сервис «Экзамен» поможет вам просто и оперативно провести зачеты и экзамены в онлайн:



Экзамены

- назначайте экзамен из одной или двух частей: тестовой и заданий, требующих развернутого ответа;
- выбирайте только необходимые вам для контроля темы курса;
- по окончании экзамена получайте цифровую ведомость, которую можно выгрузить в Excel;
- назначайте пересдачу для студентов с плохими результатами или пропустивших экзамен.

Работа с экзаменами:

- результаты экзаменов доступны в разделе личного кабинета Преподавателя «Экзамены»;
- назначить студентам экзамен можно на странице любого курса, который подходит для экзамена.

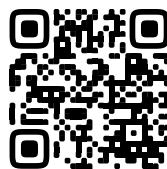
Студенту

Работа с курсом на Образовательной платформе Юрайт

Добавляйтесь в группу к своему преподавателю

Группы помогут вам полноценно изучать курсы, назначенные преподавателем, и пользоваться сервисами платформы:

- смотрите список своих преподавателей и курсы, которые они вам назначили;
- переходите в чат группы в социальных сетях при наличии в группе ссылки на него;
- делитесь быстро результатами тестов с преподавателем;
- выполняйте задания, выданные преподавателем;
- проходите экзамен, назначенный преподавателем.



Мои
преподаватели

Как добавиться в группу преподавателя:

- после регистрации и авторизации на платформе получите ссылку на группу от преподавателя и перейдите по ней;
- преподавателя можно добавить в разделе личного кабинета Студента «Преподаватели».

Проходите тесты

Тесты в наших курсах помогут вам проверить знания по различным дисциплинам:

- проверяйте знания по конкретным темам или по всему курсу;
- после прохождения теста получайте индивидуальные рекомендации и сразу переходите к повторению нужных тем;
- платформа автоматически проверит ответы и пришлет вам результаты в личный кабинет;
- делитесь результатами тестов с преподавателем и с сокурсниками в соцсетях.



Тесты

Работа с тестами:

- пройти тест можно на странице любого курса, который содержит тесты;
- результаты тестов доступны в разделе личного кабинета Студента «Тесты».

Выполняйте задания



Задания

Задания помогут развить навыки, востребованные на рынке труда:

- на платформе доступны различные типы заданий для формирования профессиональных навыков;
- выполняйте выданные преподавателем задания индивидуально или в команде с другими студентами и одногруппниками;
- общайтесь с преподавателем и отвечайте на вопросы во время выполнения задания с помощью прикрепления файлов и комментариев;
- получайте обратную связь и оценку знаний.

Работа с заданиями:

- вы можете получить самостоятельную работу от преподавателя на основе материалов любого курса, который содержит задания;
- результаты доступны в разделе личного кабинета Студента «Задания».

Проходите промежуточную и итоговую аттестации



Экзамены

Сервис «Экзамен» поможет вам просто и оперативно сдать зачеты и экзамены дистанционно:

- сдавайте экзамен в спокойной домашней обстановке;
- счетчик покажет, сколько осталось времени на экзамен;
- оставляйте ответы на платформе или прикрепляйте файлы.

Работа с экзаменами:

- о назначении экзамена вам придет уведомление с датой и временем на сайте и на почту;
- в назначенное время вы сможете начать проходить экзамен;
- ответьте на тестовую часть экзамена и прикрепите развернутый ответ на вторую часть экзамена в окошке на платформе;
- система автоматически проверит ваши ответы на первую часть экзамена;
- преподаватель проверит ответы второй части и выставит оценку за обе части;
- результаты экзаменов доступны в разделе личного кабинета Студента «Экзамены».

Оглавление

Введение.....	5
Условные сокращения.....	6
Тема 1. Методы и приборы аналитического контроля.....	8
1.1. Концентрация вещества.....	8
1.2. Методы анализа вещества.....	11
1.3. Методы анализа и анализаторы жидкостей и газов	17
1.4. Отбор пробы	25
1.5. Пробоподготовка.....	32
1.6. Метрологическое обеспечение технологических измерений.....	34
1.7. Микропроцессоры в приборах и системах контроля	40
Тема 2. Кондуктометрический метод анализа	48
2.1. Электрохимические методы анализа	48
2.2. Основы кондуктометрического метода анализа и классификация кондуктометров.....	50
2.3. Первичные измерительные преобразователи (ячейки) кондуктометров	58
2.4. Контактные кондуктометры	64
2.5. Бесконтактные низкочастотные кондуктометры	73
2.6. Бесконтактные высокочастотные кондуктометры	75
Тема 3. Диэлькометрический метод анализа	80
3.1. Основы диэлькометрического метода анализа	80
3.1.1. Диэлектрики в постоянном поле	81
3.1.2. Диэлектрики в переменном поле	84
3.2. Емкостные ПИП диэлькометров	85
3.3. Методы и приборы для измерения диэлектрических характеристик вещества	89
Тема 4. Потенциометрический метод анализа.....	103
4.1. Основы потенциометрического метода анализа	103
4.2. Классификация рН-метров и электродов	106
4.3. Измерительные электроды для потенциометрических измерений.....	108
4.4. рН-метры	118
Тема 5. Вольтамперометрический метод анализа	123
5.1. Полярография.....	123
5.2. Вольтамперометрия	135

Тема 6. Кулонометрический метод анализа	141
Тема 7. Автоматическое титрование	147
Список литературы	159

Введение

Настоящий курс посвящен количественному и качественному анализу.

Первыми аналитическими приборами были весы, известные с глубокой древности. В XIX веке немалые достижения связаны с использованием оптических приборов: компараторов, колориметров, спектроскопов и спектрографов. В первые десятилетия XX века быстро развивались новые аналитические методы и соответствующие им технические средства: хроматографы, масс-спектрометры, полярографы, рН-метры, УФ- и ИК-спектрометры, приборы для радиометрических измерений, рентгеновской спектроскопии и многие другие.

В послевоенные годы создание приборов получило новое развитие. В это время начался массовый выпуск автоматизированных приборов, в частности, газоанализаторов. Автоматизация коснулась даже классических методов анализа (титраторы, электронные весы, дериватографы, от лат. *derivatio* — отведение и ...*граф* и др.).

Второй этап внедрения электроники в аналитическое приборостроение начинается в начале 1960-х годов, когда стали внедряться полупроводниковые приборы.

Постепенно происходило разделение аналитических приборов на две большие группы. Приборы первой группы предназначались для определения одного вещества в более или менее однотипных объектах (анализаторы). Приборы второй группы — универсальные, пригодные для определения множества компонентов в объектах разного типа, например, спектрофотометры.

Дальнейшие этапы автоматизации связаны с развитием микроэлектроники, использованием микропроцессоров и компьютеров.

Развитие микроэлектроники привело к появлению приборов нового типа и радикальным образом изменило возможности известных приборов.

Условные сокращения

- ААС — атомно-абсорбционная спектроскопия
АФС — атомно-флуоресцентная спектроскопия
АЭС — атомно-эмиссионная спектроскопия
АЛУ — арифметико-логическое устройство
АСКЗА — автоматическая станция контроля загрязнения атмосферы
АСАТ-ПЖ-Л — агрегатные средства аналитической техники для пробоподготовки жидких сред лабораторного назначения
АЦП — аналого-цифровой преобразователь
БИС — большая интегральная схема
ВКПР — верхний концентрационный предел распространения пламени
ВЭЖХ — высокоэффективная жидкостная хроматография
ГВЧ — генератор высокой частоты
ГОСТ — государственный общероссийский стандарт
ГСП — государственная система приборов и средств автоматизации
ГСИ — государственная система обеспечения единства измерений
ГСО — государственный стандартный образец
ГСС — государственная система стандартизации
ГССО — государственная служба стандартных образцов
ГСССД — государственная служба стандартных справочных данных
ГЭК — государственный экологический контроль
ДНК — дезоксирибонуклеиновая кислота
ДП — диэлектрическая проницаемость
ЕМФ — единица мутности формазининовая
ИП — измерительный преобразователь
ИС — измерительная система
ИСП — индуктивно связанная плазма
ИТ — индикаторная трубка
КР — комбинационное рассеяние
МВИ — методика выполнения измерений
НПВ — нижний предел воспламенения
НТД — нормативно-техническая документация

НКПР — нижний концентрационный предел распространения
пламени

НТД — нормативно-техническая документация

ОА — оптико-акустический

ОЗУ — оперативное запоминающее устройство

ОСТ — общероссийский стандарт

ОУ — операционный усилитель

ОЭС — оже-электронная спектроскопия

ПЗУ — постоянное запоминающее устройство

ПИП — первичный измерительный преобразователь

ПИП — первичный измерительный преобразователь

ПЛЭК — передвижная лаборатория экологического контроля

ППУ — пенополиуретан

РАА — рентгеноабсорбционный анализ

РНК — рибонуклеиновая кислота

РФА — рентгенофлуоресцентный анализ

РФЭС — рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

РЭА — рентгеноэмиссионный анализ

САК — система автоматического контроля

СБИС — сверхбольшая интегральная схема

СИ — средство измерений

СКО — среднеквадратическое отклонение

СО — стандартный образец

СРО — система распознавания образов

СТД — система технической диагностики

ТИС — телеизмерительная система

ТКС — температурный коэффициент сопротивления

УЭП — удельная электрическая проводимость

ЦАП — цифроаналоговый преобразователь

ЭПР — электронный парамагнитный резонанс

ЯМР — ядерный магнитный резонанс

ЯКР — ядерный квадрупольный резонанс

Тема 1

МЕТОДЫ И ПРИБОРЫ

АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ

1.1. Концентрация вещества

Состав вещества характеризуется числом частиц отдельных компонентов (от лат. *componens* — составляющий) пробы и может быть выражен в граммах или других единицах массы. Однако в практических целях состав выражают через концентрацию C компонентов.

Концентрация (от новолат. *concentratio* — сосредоточение) — величина, определяющая содержание компонента в смеси, растворе, сплаве.

Массовая доля i -го компонента в веществе (материале, газе) — отношение массы i -го компонента, содержащегося в веществе, к общей массе вещества.

Молярная доля i -го компонента в газе — отношение количества вещества i -го компонента, содержащегося в газе, к общему количеству вещества газа.

Моль — количество вещества системы, содержащей столько структурных элементов, сколько атомов содержится в нуклиде (от лат. *nucleus* — ядро) углерода-12 массой 0,012 кг.

Слово «моль» происходит от слова «молекула» (новолат. *molecula*, уменьшит. от лат. *moles* — масса). Число частиц, содержащееся в моле любого вещества, называют постоянной (числом) Авогадро (А. Avogadro — итальянский физик и химик, 1776—1856)

$$N_A = \frac{0,012}{m_c} = (6,0221367 \pm 0,0000036) \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1},$$

где m_c — масса атома углерода.

При обычных расчетах пользуются приближенным значением $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$. В округленных числах моль, например, содержит 2 г водорода, 32 г кислорода, 18 г воды.

Погрешность измерения постоянной Авогадро (в виде относительного среднего квадратического отклонения — СКО) оценивается в настоящее время как $0,59 \cdot 10^{-6}$.

Число структурных элементов Z можно определить по формуле

$$Z = nN_A, \quad (1.1)$$

где n — количество вещества в молях.

Структурным элементом может быть молекула, ион, электрон, группа частиц (например, функциональная группа, часть молекулы, ассоциация, радикал и т. п.). Одни структурные элементы существуют реально (молекула H_2 , ион IO_3^-), другие — чисто условно (молекула $NaCl$ в растворе, половина молекулы, протон в растворе). Поэтому единица «моль» условных частиц удобна и обычно используется для выражения микрообъектов.

С 1999 года официально введена новая производная единица СИ — катал (моль в секунду) для измерения каталитической активности ферментов.

Молярная масса (M) — это масса одного моля вещества. Если имеется вещество массой m , то $M = \frac{m}{n}$. Молярная масса имеет размерность г/моль. Численно молярная масса равна относительной молекулярной массе, т. е. суммарной массе всех атомов в частице, отнесенной к $1/12$ массе атома углерода. Относительная молекулярная масса есть безразмерная величина, ее легко вычислить по таблицам атомных масс элементов.

Молярный объем (V_0) — это объем одного моля вещества при нормальных условиях. Обычно эту величину используют для газов, в этом случае $V_0 = 22,4$ моль $^{-1}$.

Молярный заряд (Q) — это общий заряд одного моля вещества. Для однозарядных частиц $Q = F = 96,485$ Кл·моль $^{-1}$ (F — число Фарадея, *M. Faraday* — английский физик, 1791—1867), для z -зарядных частиц $Q = zF$.

Объемная доля i -го компонента в веществе — отношение объема i -го компонента, содержащегося в веществе, к общему объему вещества.

Массовое отношение i -го компонента в веществе — отношение массы i -го компонента, содержащегося в веществе, к массе остальной части вещества.

Массовая, объемная и молярная доли компонентов веществ смесей — относительные величины, поэтому их измеряют в долях единицы, процентах (%), тысячных — промилле (от лат. *pro mille* — за тысячу, ‰), миллионных (ppm), миллиардных (ppb) и триллионных (ppt) долях.

В табл. 1.1 приведены способы выражения концентрации вещества.

Свойства веществ характеризуются числовыми значениями физических или физико-химических величин, например, плотности,

вязкости, электрической проводимости и тому подобное, поддающихся измерениям.

Таблица 1.1

Концентрация вещества

Концентрация	Уравнение	Единица измерения	Размерность
Массовая доля	$w_1 = \frac{m_1}{m}$	%, млн ⁻¹	—
Молярная доля	$x_1 = \frac{n(x_1)}{n(x) \frac{V_1}{V}}$	%, млн ⁻¹	—
Объемная доля	$C_1 = \frac{V_1}{V}$	%, млн ⁻¹	—
Массовая концентрация	$w = \frac{m}{V}$	кг/м ³ , мг/л	ML ⁻³
Молярная концентрация	$C(x) = \frac{n(x)}{V}$	моль/м ³	NL ⁻³
Концентрация молекул (концентрационная плотность частиц)	$C = \frac{N_i}{V}$	частица/м ³	L ⁻³

Моляльность — количество вещества в единице массы (1 кг) растворителя. Преимущество моляльности состоит в независимости от температуры.

Эквивалент. Между условными частицами в соединении существуют определенные соотношения, называемые стехиометрическими (от греч. *στοιχημειον* — первоначало, элемент и ...*метрия*). Например, в NaCl на один атом натрия приходится один атом хлора, в молекуле H₂SO₃ два протона связаны с одной частицей SO₃²⁻. Между реагирующими частицами также устанавливаются стехиометрические отношения, например в реакции



a условных единиц вещества А реагируют с *b* условными частицами вещества В. Следовательно, одна частица А эквивалентна $\frac{b}{a}$ частицам вещества В при условии, что $a \geq b$. Отношение $\frac{b}{a}$ называют фактором эквивалентности вещества В и обозначают $f_{\text{ЭКВ}}(В)$.

Вещества реагируют между собой по закону Дальтона (*J. Dalton* — английский химик и физик, 1766—1844). Этот закон является основой всех количественных расчетов в аналитической химии, особенно в титриметрических методах анализа. На практике имеют дело не с отдельными эквивалентами или единичным химическим