

The background features a light blue gradient with several semi-transparent blue spheres of varying sizes scattered across the frame. In the background, there are faint, light blue chemical structures, including what appears to be a benzene ring and other organic molecules. At the bottom of the image, there is a white curved banner that contains the text.

Аналитическая химия

**4 семестр, Лекция 3.
Модуль 1. Электрохимические методы анализа.**

Прямая потенциометрия и методы добавок

- 1. Ячейки с переносом и без переноса.**
- 2. Аналитический сигнал и градуировочная характеристика потенциометрии.**
- 3. Прямая потенциометрия.**
- 4. Метод известной добавки.**
- 5. Метод двойной известной добавки.**

Название электродов по назначению:

Индикаторный (рабочий) электрод - электрод, потенциал которого зависит от активности (концентрации) определяемых ионов - **ИЭ**;

Электрод сравнения Эср - должен иметь постоянный потенциал, стабильный во времени. С ним сравнивают потенциал ИЭ и измеряют разность потенциалов.

Ячейки без переноса

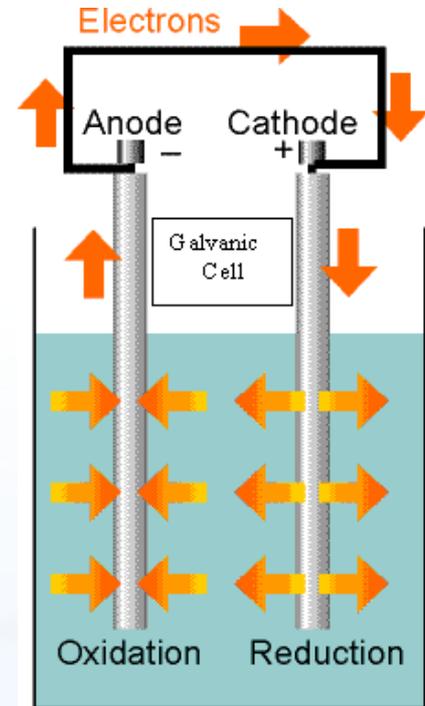
Индикаторный электрод и электрод сравнения в анализируемом растворе:

$$E_{\text{ИЭ}} = E_{\text{ИЭ}}^0 + k \lg a(A)$$

$$E_{\text{ЭС}} = E_{\text{ЭС}}^0 - k \lg a(\text{Cl}^-)$$

Разность потенциалов:

$$E_{\text{ИЭ}} - E_{\text{ЭС}} = E_{\text{ИЭ}}^0 - E_{\text{ЭС}}^0 + k \lg a(A) + k \lg a(\text{Cl}^-)$$



Ячейки с переносом

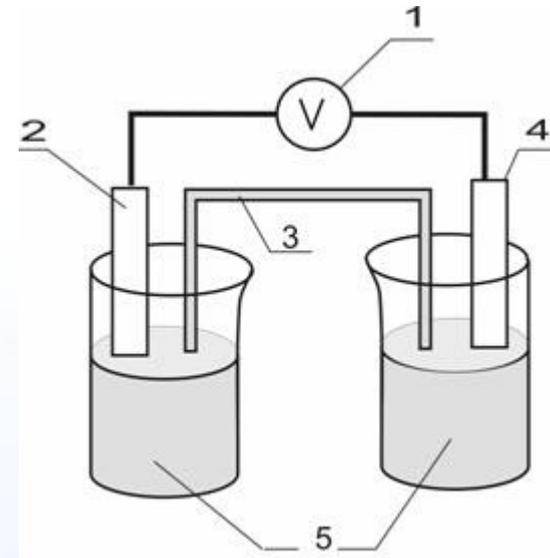
Индикаторный электрод в анализируемом растворе, а электрод сравнения в своем растворе:

$$E_{\text{ИЭ}} = E_{\text{ИЭ}}^0 + k \lg a(A)$$

$$E_{\text{ЭС}} = E_{\text{ЭС}}^0 - k \lg a(\text{Cl}^-) = \text{const}$$

Разность потенциалов:

$$E = E_{\text{ИЭ}} - E_{\text{ЭС}} + E_{\text{диф}} = E_{\text{ИЭ}}^0 - E_{\text{ЭС}} + E_{\text{диф}} + k \lg a(A)$$



Аналитический сигнал и градуировочная характеристика потенциометрии

Аналитический сигнал: **разность потенциалов;**

$$E = E_{ИЭ} - E_{ЭС} + E_{диф}$$

Градуировочная характеристика:

$$E = E + k \lg a(A)$$

Постоянная составляющая разности потенциалов:

$$E^{\square} = E_{ИЭ}^0 - E_{ЭС} + E_{диф}$$

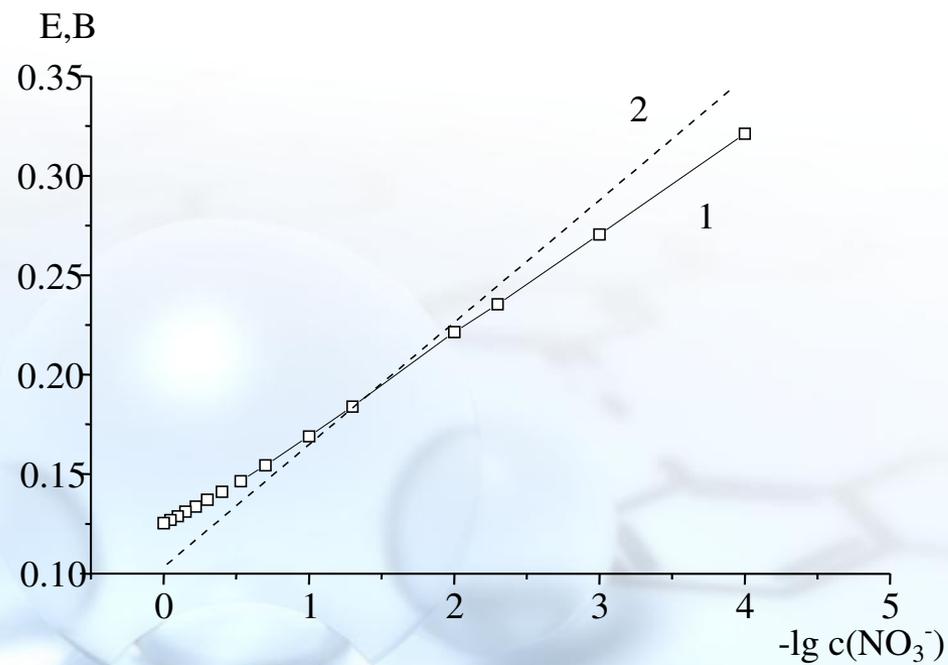
А это?



Электрод сравнения + жидкостное соединение = полуэлемент сравнения



Градуировочный график



Концентрационное выражение градуировочной характеристики

$$E = E^{\square} + k \lg a(A) \quad \longrightarrow \quad E = E^{\square} + kd \lg A(\quad) + k \lg f_A$$

Если все растворы имеют одинаковую ионную силу, то коэффициент активности $f_A = \text{const}$, тогда

$$E = E^{\square} + k \lg f_A + kd \lg A(\quad); \quad E^{\diamond} = E^{\diamond} + k \lg f_A$$

$$E = E^{\square} + kd \lg A(\quad)$$

А если определяемый ион в растворе участвует в реакциях (маскируется)...



Тогда концентрационное выражение градуировочной характеристики для потенциометрии:

$$E = E_0 + k \lg[A]$$

Прямая потенциометрия

- Измерить АС в градуировочных растворах;
- Построить ГГ или вычислить градуировочные параметры;
- Измерить АС в анализируемом растворе;
- Найти концентрацию определяемого иона.

ВАЖНО: градуировочные растворы и анализируемый раствор должен быть похожи по солевому составу и иметь одинаковую ионную силу (фоновый электролит).

ЗАЧЕМ:


$$E = E + kdgA(\quad)$$

Метод известной добавки

- 1) Взять аликвоту анализируемого раствора;
- 2) Измерить АС в анализируемом растворе (E_1)
- 3) Добавить известный объем (v_s) раствора с известной (c_s) концентрацией определяемого иона.
- 4) Измерить АС в анализируемом растворе с добавкой (E_2)
- 5) Вычислить концентрацию определяемого иона.

Вычисления в методе одной известной добавки

$$\begin{cases} E_1 = E + k \lg c_x; \\ E_2 = E + k \lg \frac{c_x V + c_s v_s}{V + v_s}; \end{cases}$$

$$E_2 - E_1 = k \lg \frac{c_x V + c_s v_s}{c_x (V + v_s)};$$

$$c_x = \frac{c_s v_s}{V + v_s} \cdot 10^{\frac{E_2 - E_1}{k}} - \frac{V}{V + v_s};$$

Метод двойной известной добавки

- 1) Взять аликвоту анализируемого раствора;
- 2) Измерить АС в анализируемом растворе (E_1)
- 3) Добавить известный объем (v_s) раствора с известной (c_s)
- 4) Измерить АС в анализируемом растворе с добавкой (E_2)
- 5) **Еще раз** добавить известный объем (v_s) раствора с
- 6) Измерить АС в анализируемом растворе с добавкой (E_3)

Метод двойной известной добавки

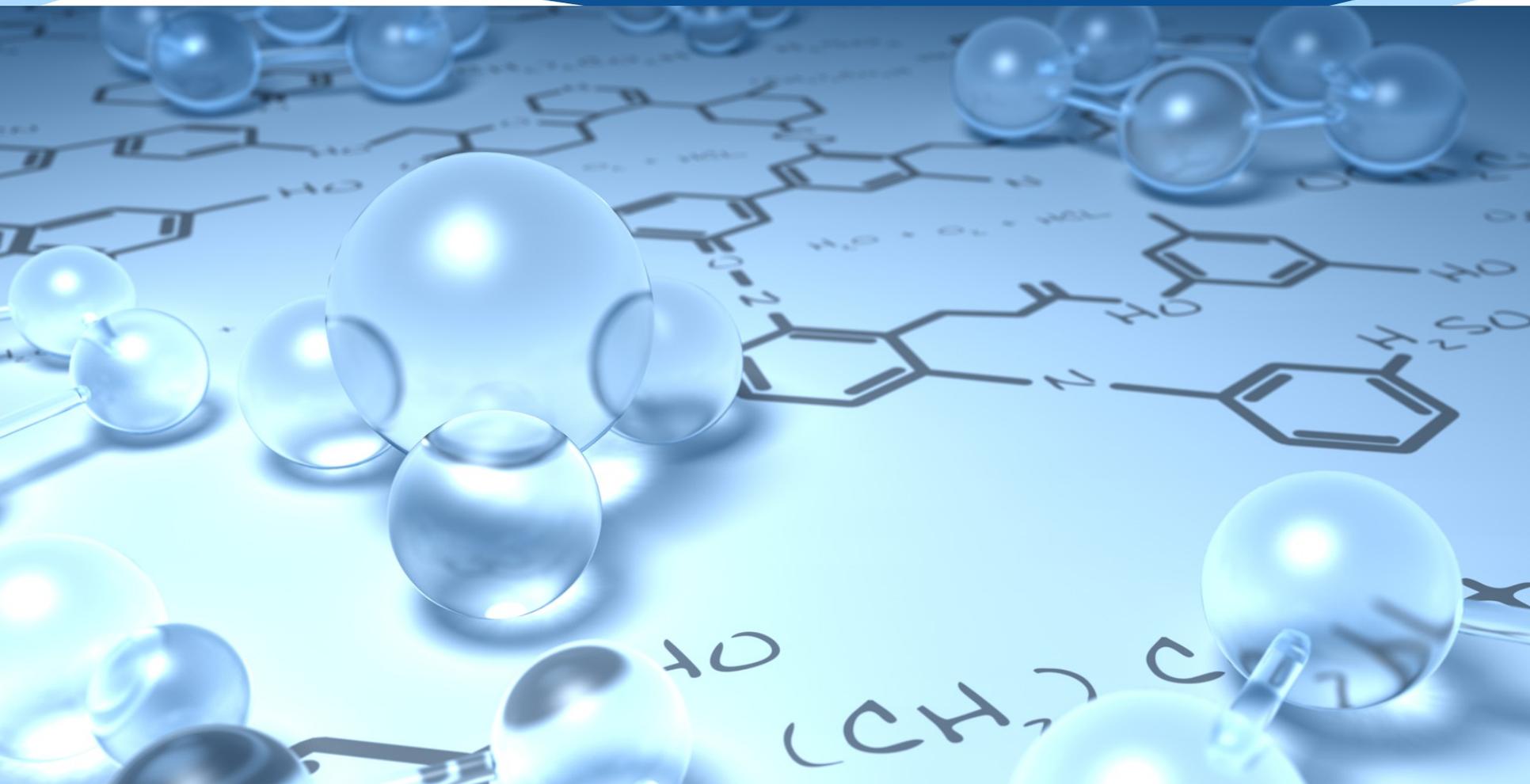
$$E_1 = E + k \lg c_x;$$

$$E_2 = E + k \lg \frac{c_x V + c_s v_s}{V + v_s};$$

$$E_3 = E + k \lg \frac{c_x V + 2c_s v_s}{V + 2v_s};$$

Найти разности $(E_3 - E_2)$, $(E_2 - E_1)$ и их отношение;

По таблицам найти C_x .



СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!