

Таблица 3 КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

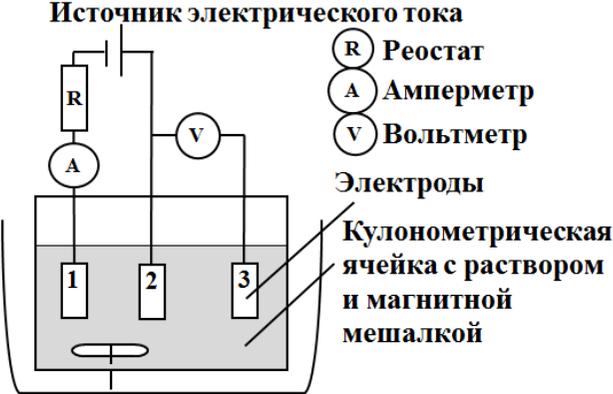
Метод анализа	Уравнение связи, аналитический сигнал	Принципиальная схема прибора
<p>Потенциометрия - однопараметровый анализ, основанный на использовании ионселективных индикаторных электродов.</p>	<p>ИОНОМЕТРИЯ Уравнение Нернста: $E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}},$ где E – равновесный электродный потенциал, E° – стандартный электродный потенциал, R – газовая постоянная, T – температура, n – заряд иона, F – постоянная Фарадея, a_{Ox} – активность (концентрация) окисленной формы, a_{Red} – активность (концентрация) восстановленной формы вещества. Аналитический сигнал: потенциал индикаторного электрода (E).</p>	<p align="center">Регистратор (потенциометр)</p>  <p align="right"> Электроды Раствор, содержащий аналит Магнитная мешалка </p> <ul style="list-style-type: none"> • Гальваническая ячейка состоит из двух электродов: <i>индикаторного</i>, чей потенциал зависит от концентрации аналита, и <i>электрода сравнения</i>, обладающего постоянным значением потенциала. • Регистратор измеряет разность потенциалов между электродами.
	<p>ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ – косвенный метод измерения, используемый для фиксации КТТ в титриметрическом анализе.</p>	

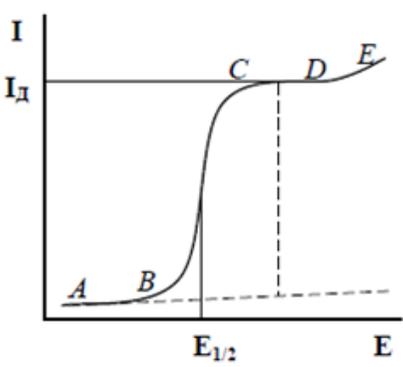
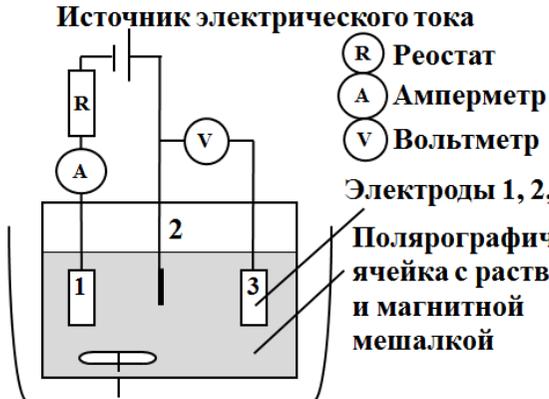
Объекты анализа, области применения: водные растворы электролитов. Ионометрия применяется при определении рН, содержания ионов в водных растворах, экстрактах, почвенных вытяжках и т.д.; потенциометрическое титрование используют в различных методах титриметрического анализа для фиксации КТТ при наличии соответствующего ионселективного электрода.

Качественный анализ ограничен выбором и селективностью индикаторного электрода.

Количественный анализ в ионометрии основан на применении уравнения Нернста; концентрацию аналита в потенциометрическом титровании вычисляют по закону эквивалентов, используя расчетные формулы титриметрии.

Метод анализа	Уравнение связи, аналитический сигнал	Принципиальная схема прибора
<p>Кондуктометрия – метод анализа, основанный на измерении суммарного аналитического сигнала – электросопротивления / электропроводности системы.</p>	<p>ПРЯМАЯ КОНДУКТОМЕТРИЯ</p> <p>Закон Ома.</p> $I = \frac{\varepsilon}{R + r},$ <p>где I – сила тока в цепи, R – сопротивление внешней цепи (постоянно для данной цепи), r – сопротивление электрохимической ячейки с раствором, ε – ЭДС электрохимической ячейки.</p> <p>Аналитический сигнал:</p> <p>электросопротивление ячейки с раствором r, Ом; удельная электропроводность $\kappa = 1/r$, См×см⁻¹</p> <p>КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ</p> <p>– косвенный метод измерения, используемый для фиксации КТТ в титриметрическом анализе.</p>	<p>Источник электрического тока</p>  <p>Электроды Раствор, содержащий аналит Магнитная мешалка</p> <ul style="list-style-type: none"> • Кондуктометрическая ячейка состоит из двух электродов с одинаковой площадью S на расстоянии l друг от друга. • Константу ячейки k определяют экспериментально, измерив сопротивление эталонного раствора: $k = l/S$. • Измерив r, электропроводность раствора κ находят по формуле: $\kappa = k/r$
<p>Объекты анализа, области применения: водные растворы электролитов. Прямая кондуктометрия используется для определения суммарного содержания ионов в растворе. При наличии калибровки прибора по модельным смесям, есть возможность количественного анализа отдельных ионов.</p> <p>Количественный анализ. Количественные определения в прямой кондуктометрии основаны на эмпирической зависимости удельной электропроводности (κ) от концентрации электролитов (c) в растворе: $\kappa = b \cdot c$, где b – эмпирический коэффициент. Концентрацию аналита в кондуктометрическом титровании вычисляют по закону эквивалентов, используя расчетные формулы титриметрии.</p>		

Метод анализа	Уравнение связи, аналитический сигнал	Принципиальная схема прибора
<p>Кулонометрия - метод анализа, основанный на измерении количества электричества или массы вещества, выделяющегося на электроде при электролизе.</p>	<p>ПРЯМАЯ КУЛОНОМЕТРИЯ</p> <p>Закон Фарадея:</p> $Q = \frac{m \cdot F}{M_{\text{Э}}} \quad \text{или} \quad m = I \cdot \tau \cdot M_{\text{ЭХ}}$ <p>где Q – количество электричества, m – масса вещества, τ – время электролиза, F – постоянная Фарадея, $M_{\text{Э}}$ – эквивалентная масса вещества, $M_{\text{ЭХ}}$ – электрохимическая молярная масса вещества ($M_{\text{ЭХ}} = M_{\text{Э}} / F$).</p> <p>Аналитические сигналы:</p> <ul style="list-style-type: none"> - количество электричества Q, Кл ($Q = I \cdot \tau$) - масса вещества m, г. <p>КУЛОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ</p> <p>заключается в проведении электролиза для раствора в кулонометрической ячейке, содержащего аналит и реагент.</p>	<p>Источники электрического тока</p>  <p> (R) Реостат (A) Амперметр (V) Вольтметр </p> <p>Электроды</p> <p>Кулонометрическая ячейка с раствором и магнитной мешалкой</p> <ul style="list-style-type: none"> • Кулонометрическая ячейка включает два электрода: <i>рабочий</i> (2) – на котором происходит реакция, и <i>вспомогательный (поляризуемый)</i> (1). • При необходимости измерения потенциала рабочего электрода в схему добавляют <i>электрод сравнения</i> (3).
<p>Объекты анализа, области применения: определение содержания в растворах любых электрохимически активных веществ (катионов металлов, анионов, органических веществ: хинонов, гидрохинонов, нитросоединений и др.).</p> <p>Количественный анализ основан на использовании закона Фарадея. При пропускании тока между аналитом и реагентом происходит химическая реакция, в результате сила тока в цепи меняется. По окончании реакции значение I становится постоянным. Зная I и время электролиза τ по закону Фарадея находят массу аналита в пробе. Для фиксации момента окончания реакции иногда используют индикаторы.</p>		

Метод анализа	Уравнение связи, аналитический сигнал	Принципиальная схема прибора
<p>Вольтамперометрия (полярография) – метод анализа, основанный на интерпретации вольтамперных кривых</p>	<p>ПОЛЯРОГРАФИЯ основана на интерпретации вольтамперной зависимости $I = f(E)$ для раствора электролитов.</p> <p>Вид полярографической кривой (волны):</p>  <p>AB – начальный участок, соответствующий увеличению напряжения;</p> <p>BC – участок кривой, соответствующий протеканию электрохимической реакции; CD – участок, соответствующий окончанию реакции; DE – начало следующей полярографической волны для другого катиона металла.</p> <p>Аналитические сигналы: $E_{1/2}$ – потенциал полуволны, I_d – диффузионный ток.</p>	<p>Источник электрического тока</p>  <p>Р Реостат А Амперметр V Вольтметр</p> <p>Электроды 1, 2, 3 Полярографическая ячейка с раствором и магнитной мешалкой</p> <ul style="list-style-type: none"> Полярографическая ячейка включает два электрода: <i>рабочий катод (1)</i> – на котором происходит реакция, имеет малую площадь поверхности, покрыт амальгаммой; <i>вспомогательный (поляризуемый) (2)</i>; для измерения потенциала рабочего электрода в схему добавляют <i>электрод сравнения (3)</i>.
<p>Объекты анализа, области применения: идентификация и определение малых содержаний катионов металлов, в т.ч. токсичных и тяжелых элементов; нахождение конечной точки титрования в амперометрическом титровании.</p> <p>Качественный анализ основан на сравнении величин потенциала полуволны ($E_{1/2}$) для пробы образца и эталона.</p> <p>Количественный анализ основан на сравнении величин предельного диффузионного тока (I_d) для пробы образца и эталона.</p>		