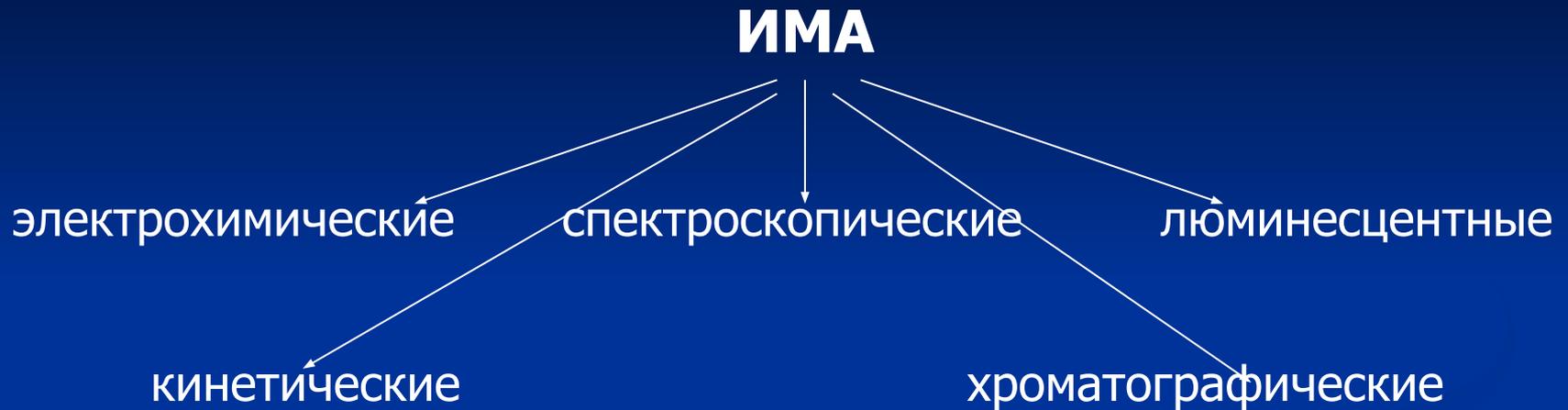


# Инструментальные методы анализа (ИМА)



Коэффициент чувствительности S:  $y = S \cdot X$

$$S = \frac{\Delta y}{\Delta C} = \frac{y_2 - y_1}{C_2 - C_1} = \frac{y_3 - y_2}{C_3 - C_2}$$

Нижний предел обнаружения (НПО),  $C_{\min, p}$  :

$$C_{\min, p} = \frac{3S_{\text{хол.}}}{S}$$

Критерии воспроизводимости:

- отклонение от среднего результата серии измерений ( $\alpha$ )
- размах выборки ( $\omega$ )

Стандартное отклонение S:

$$S = \frac{\sum (y_i - y_{\text{ср.}})^2}{n \cdot (n - 1)}, \quad V = S^2$$

Доверительный интервал:  $X_{\text{ср.}} \pm St_p$

# Электрохимические методы анализа (ЭХМА)

## Классификация ЭХМА

По природе измеряемого параметра электрохимической ячейки

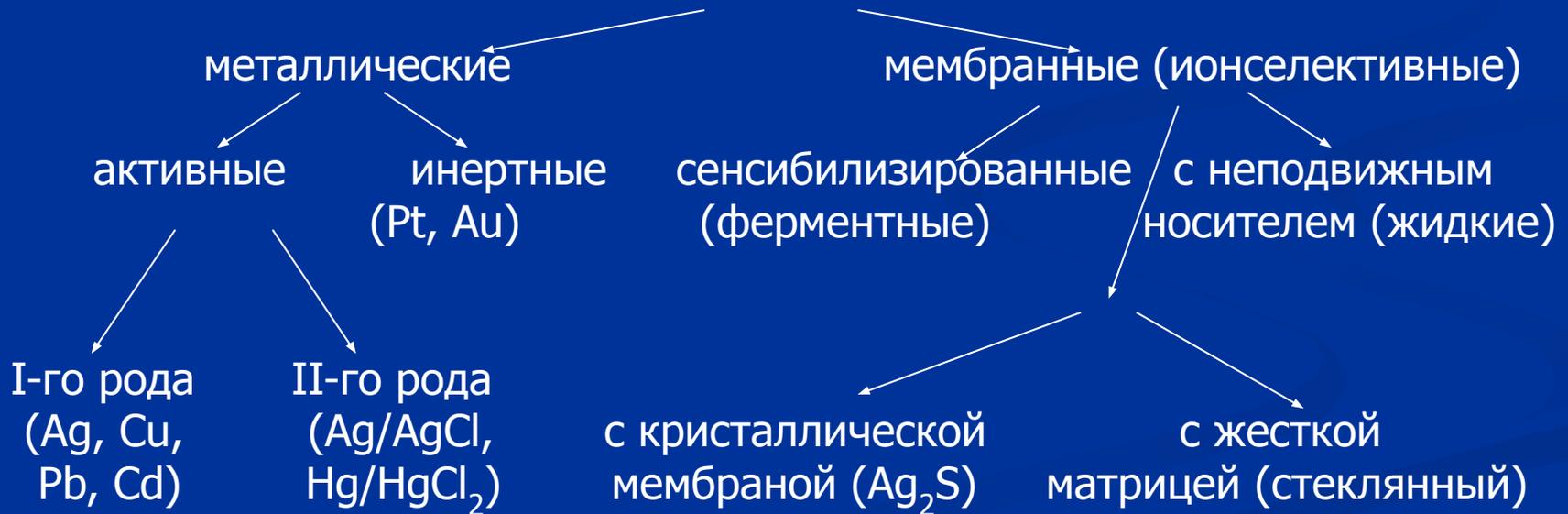
Метод	Измеряемый параметр	Условия измерения
Потенциометрия	Потенциал $E$ , В	$J = 0$
Вольтамперометрия	Ток $J$ , мкА	$J = f(E_{\text{налож.}})$
Кулонометрия	Количество электричества $Q$ , Кл	$E = \text{const}$
Кондуктометрия	Удельная электропроводность $\chi$ , См · см <sup>-1</sup>	$J \sim 1000$ Гц
Электрогравиметрия	Масса $m$ , г	$J = \text{const},$ $E = \text{const}$

# Потенциометрия

Уравнение Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \cdot a_{\text{H}}^p$$

## Индикаторные электроды



Активные металлические электроды I-го рода (Ag, Pb, Cu, Cd):

$$E = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0.059 \cdot \lg a_{\text{Ag}^+}$$

Электроды II-го рода (Ag/AgCl//p-p KCl):

$$E = E^0_{\text{AgCl}/\text{Ag},\text{Cl}} - 0.059 \lg a_{\text{Cl}^-} = 0.222 \text{ В}$$

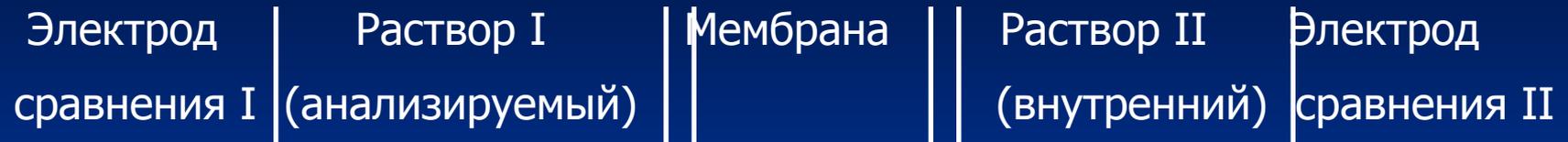
Инертные металлические электроды (Pt, Au):

$$E = E^0_{\text{Ox}/\text{Red}} + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}$$

Ионселективные (мембранные) электроды:

$$E_X = \frac{0.058}{n} \cdot \lg a_X, \text{ X – определяемый ион}$$

## Электроды с твердыми кристаллическими мембранами:

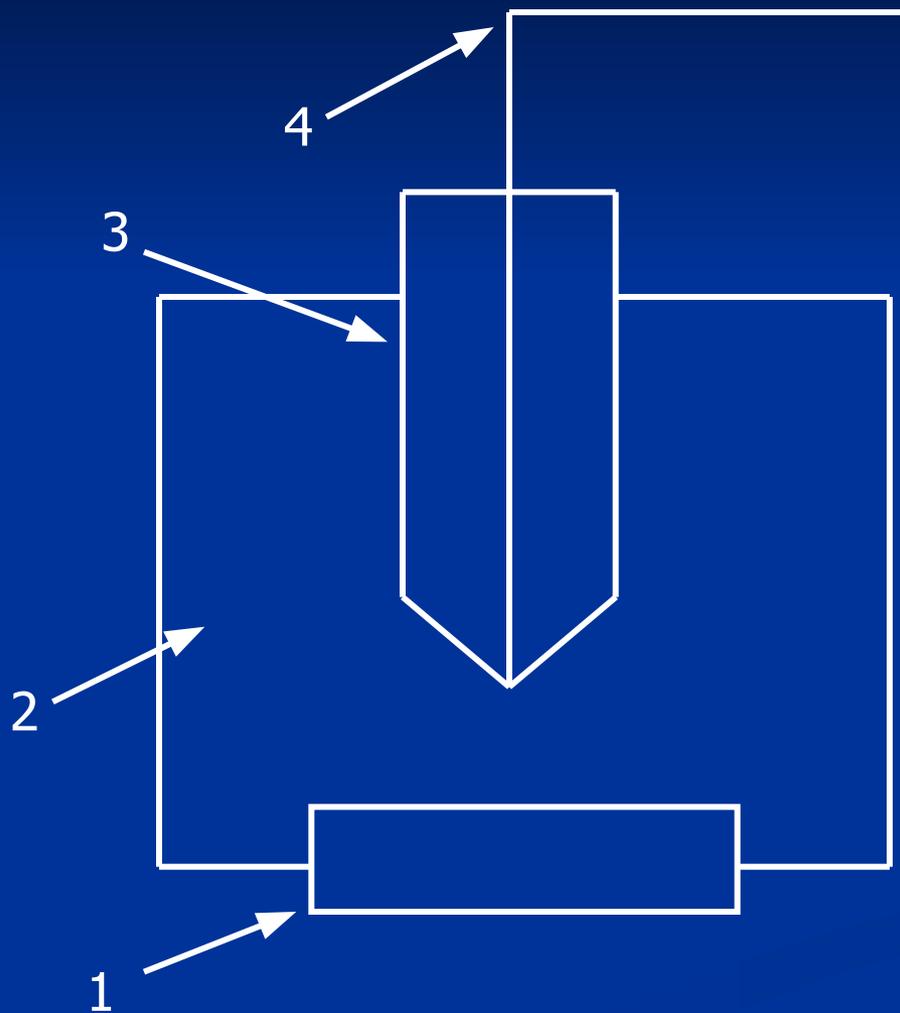


Разность потенциалов:  $E_1 - E_2 = E_M$  – мембранный потенциал

$$E_M = 0.059 \cdot \lg \frac{a_1}{a_2}, \text{ так как раствор II имеет } a_2 = \text{const, тогда:}$$

$$E_M = \text{const} + 0.059 \cdot \lg a_1$$

**Пример.** Фторидселективный электрод (мембрана сделана из монокристалла  $\text{LaF}_3$ )



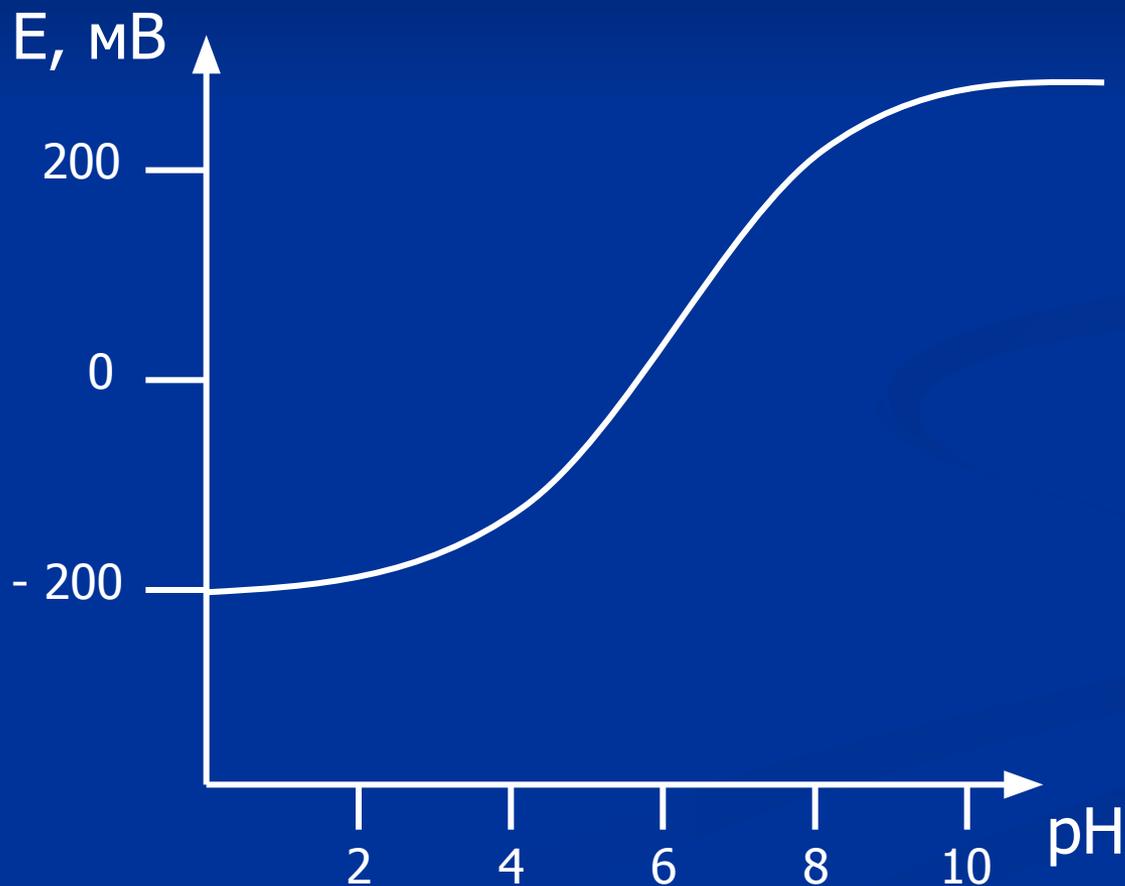
- 1 – пластинка из  $\text{LaF}_3$
- 2 – внутренний стандартный раствор (0.1M NaF)
- 3 – внутренний электрод сравнения
- 4 - токоотвод

## Электроды с жесткой матрицей (стеклянный):

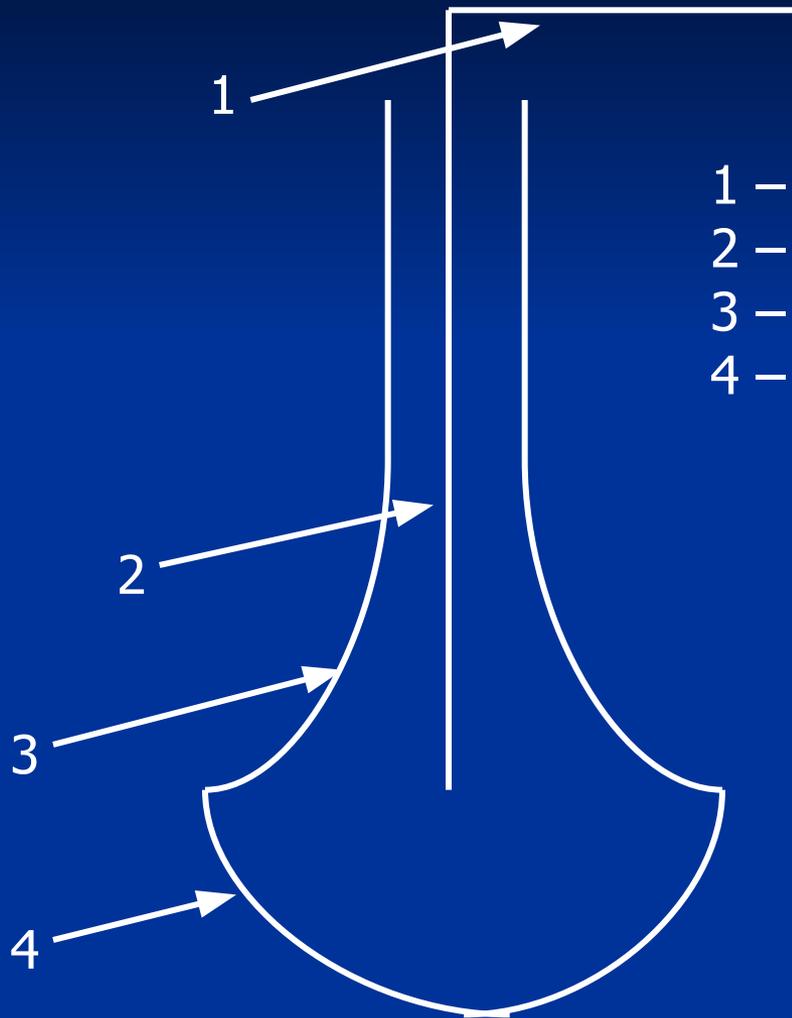


Уравнение Никольского:

$$E_{\text{H}} = a + b \cdot \lg (a_{\text{H}^+} + K_{\text{H}^+, \text{ai}})$$

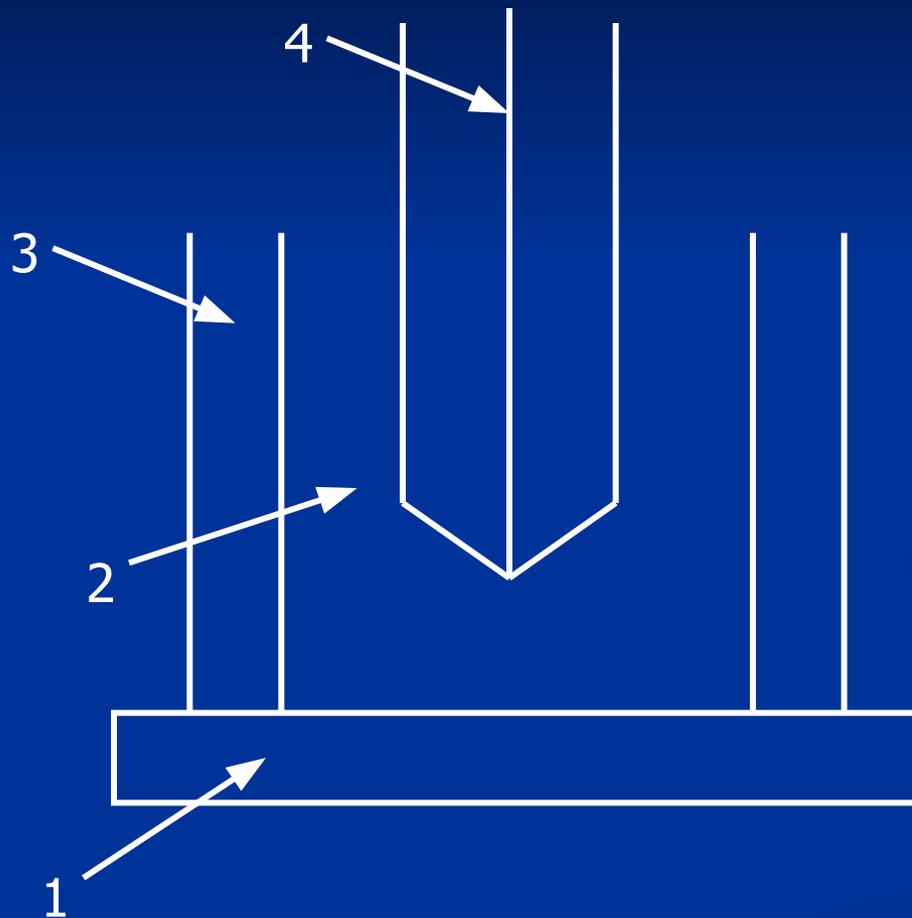


# Устройство стеклянного электрода



- 1 – токоотвод
- 2 – серебряная проволока
- 3 – 0.1М раствор HCl,
- 4 – стеклянная мембрана

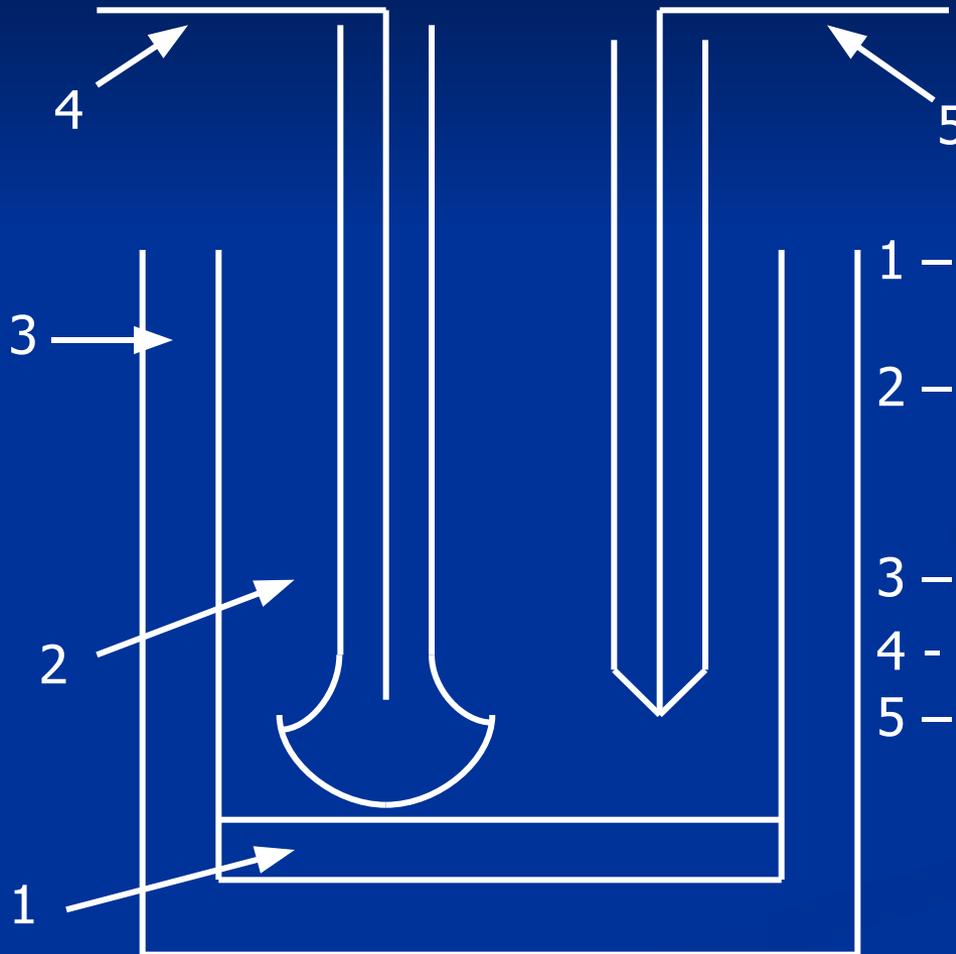
Электроды на основе мембран с подвижным носителем (с жидкими мембранами) – кальцийселективный электрод:



- 1 – мембрана
- 2 – внутренний стандартный раствор
- 3 – ионит
- 4 – внутренний электрод сравнения

## Сенсибилизированные электроды

Газочувствительные электроды – электрод для определения аммиака:



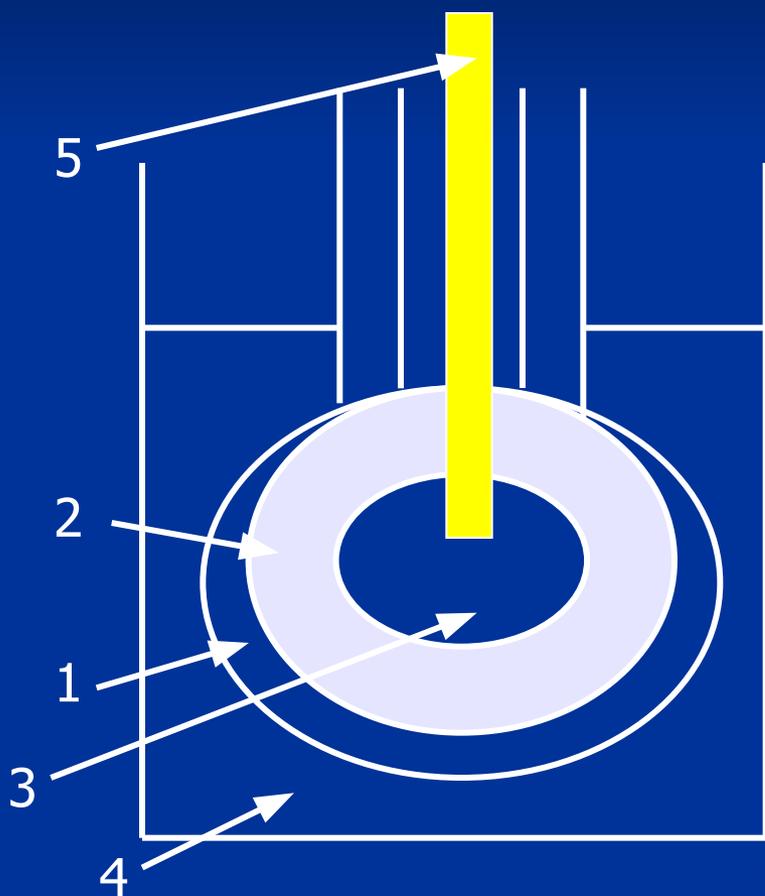
- 1 – гидрофобная газопроницаемая мембрана
- 2 – внутренний раствор электрода (0.01M раствор NH<sub>4</sub>Cl + 0.1M раствор KCl)
- 3 – анализируемый раствор
- 4 - NH<sub>4</sub><sup>+</sup> - селективный электрод
- 5 – электрод сравнения

Ферментные электроды – электрод для определения мочевины по ферментативной реакции:

уреаза



pH = 7



- 1 – гель, содержащий фермент уреазу
- 2 – стеклянная мембрана, селективная к  $\text{NH}_4^+$  - иону
- 3 – внутренний стандартный раствор  $\text{NH}_4^+$
- 4 – субстрат – определяемое вещество
- 5 – внутренний электрод сравнения

## Практическое определение содержания ионов методом прямой потенциометрии

Уравнение связи:

$$E_{\text{ИСЭ}} = \text{const} + \frac{RT}{nF} \cdot \lg a_M$$

Крутизна электрода:

$$E = \text{const} + S \cdot \lg a_M, \text{ где } S = \frac{RT}{nF} = \frac{0.059}{n}$$

для стеклянного электрода:  $E = 0.059 \cdot \lg a_{\text{H}^+}$

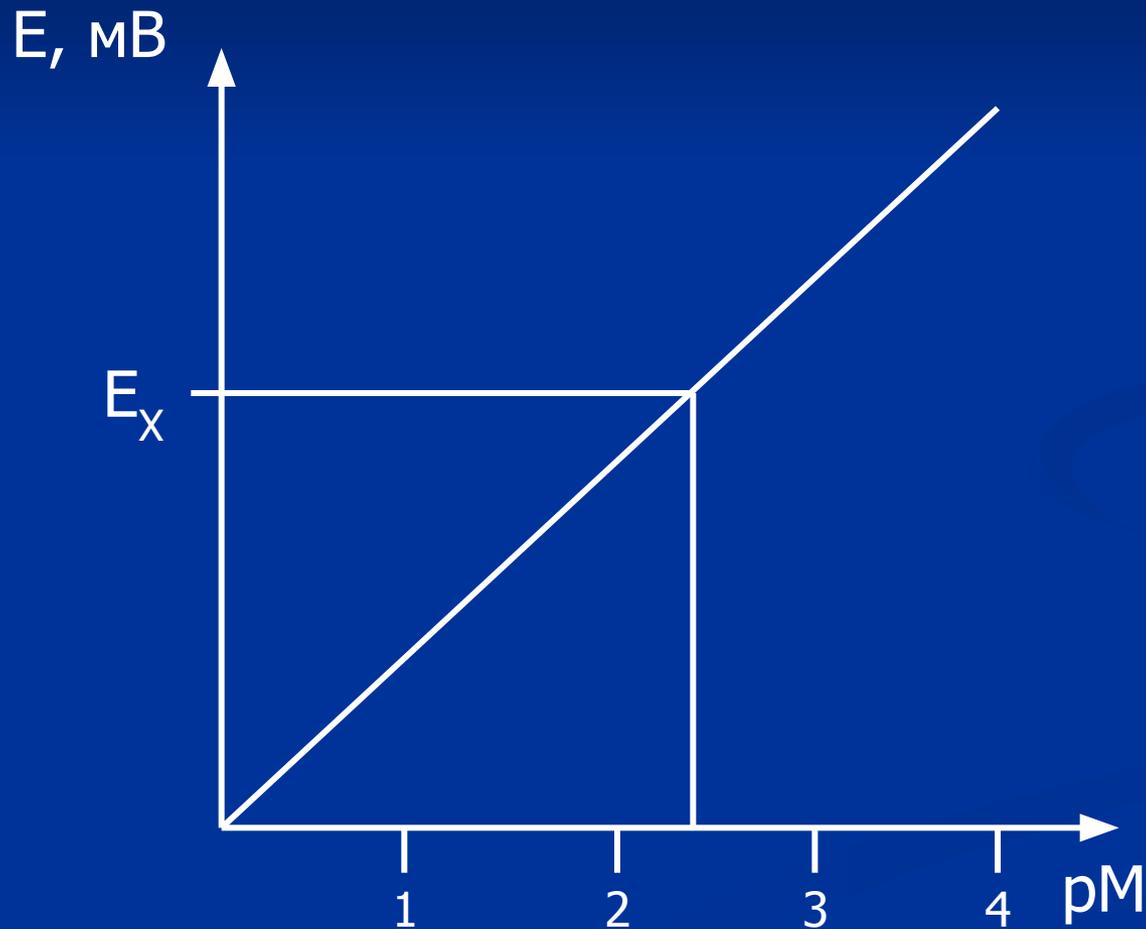
Обозначим  $-\lg a_M = \text{pM}$  ( $-\lg a_{\text{H}^+} = \text{pH}$  или  $-\lg a_{\text{Na}^+} = \text{pNa}$ ), тогда:

$E = \text{const} - SpM$ , следовательно:

$$SpM = \frac{E - \text{const}}{S} \quad (1)$$

## Приемы определения концентрации ионов

1. Метод градуировки электрода.
2. Метод градуировочного графика:



$$pM = X$$

$$C_M = 10^{-X}$$

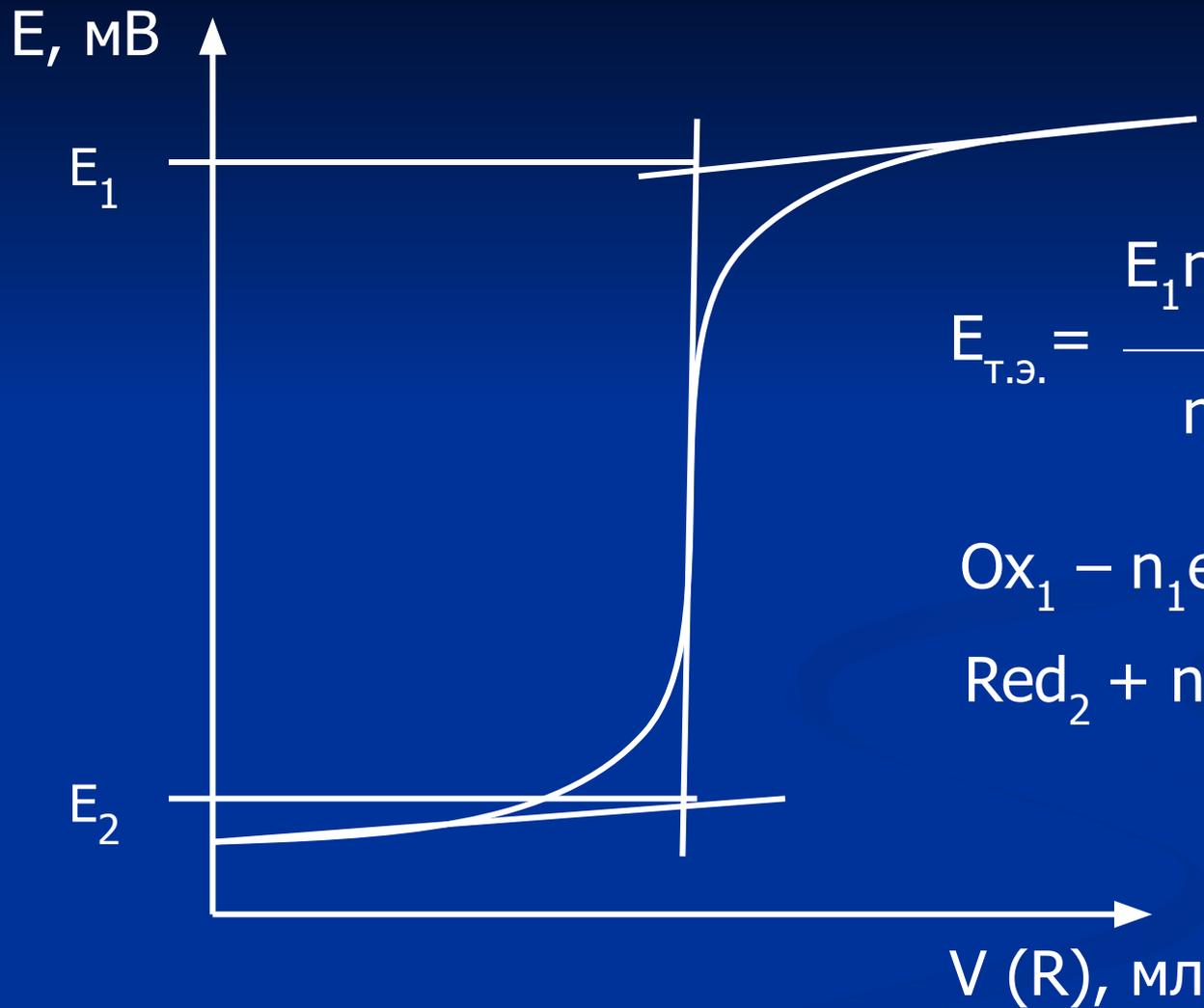
### 3. Метод добавок:

$$- \lg C_{XjX} = \frac{n (E_1 - K')}{0.059} ; a_X = C_{XjX}$$

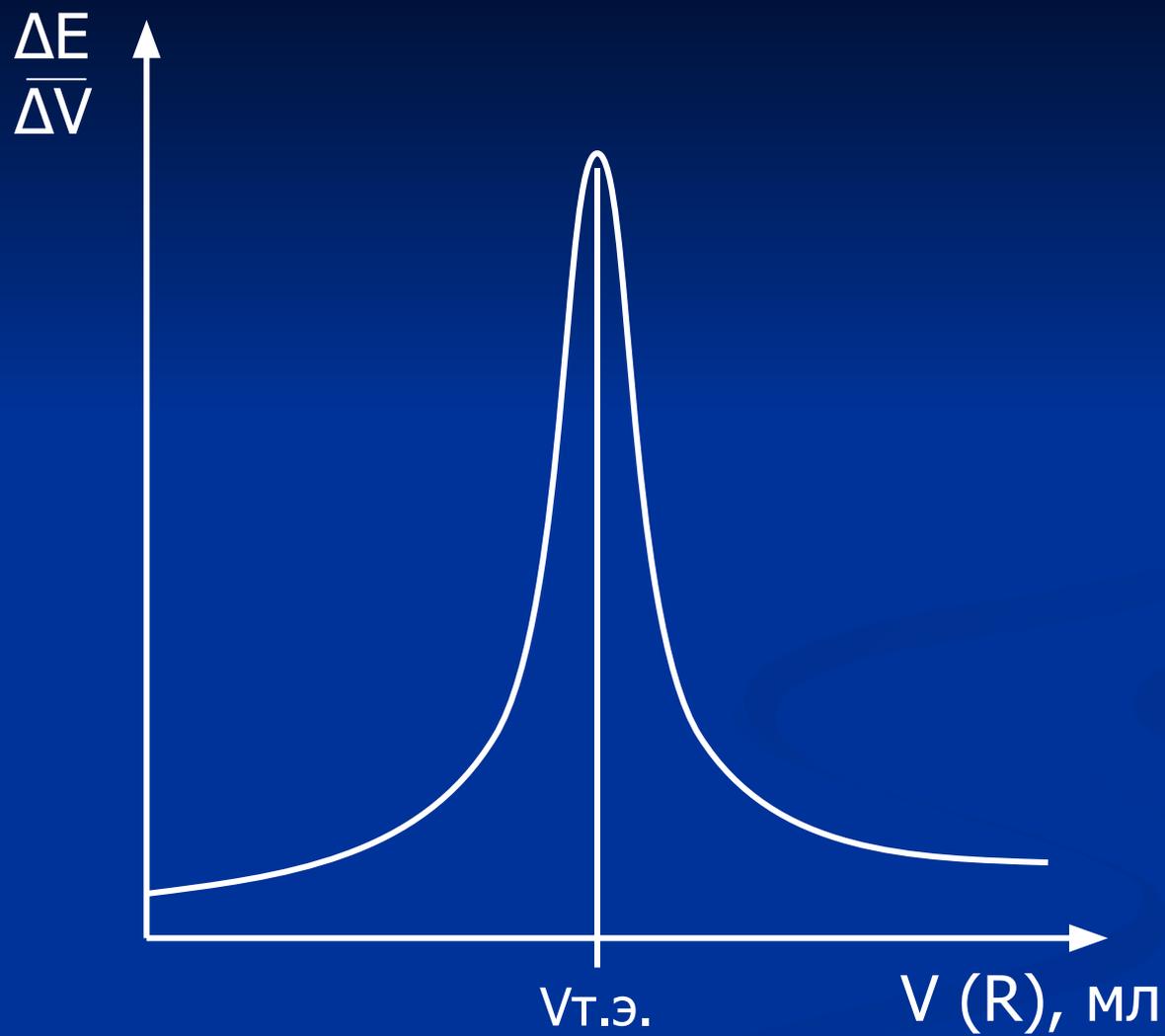
$$- \lg \frac{C_X \cdot V_X + C_{\text{ст.}} \cdot V_{\text{ст.}}}{V_X + V_{\text{ст.}}} \cdot j_X = \frac{n (E_2 - K)}{0.059}, \text{ отсюда:}$$

$$C_X = \frac{C_{\text{ст.}} \cdot V_{\text{ст.}}}{V_X + V_{\text{ст.}}} \cdot \left( 10^{\frac{-n \cdot (E_2 - E_1)}{0.059}} - \frac{V_X}{V_X + V_{\text{ст.}}} \right)^{-1}$$

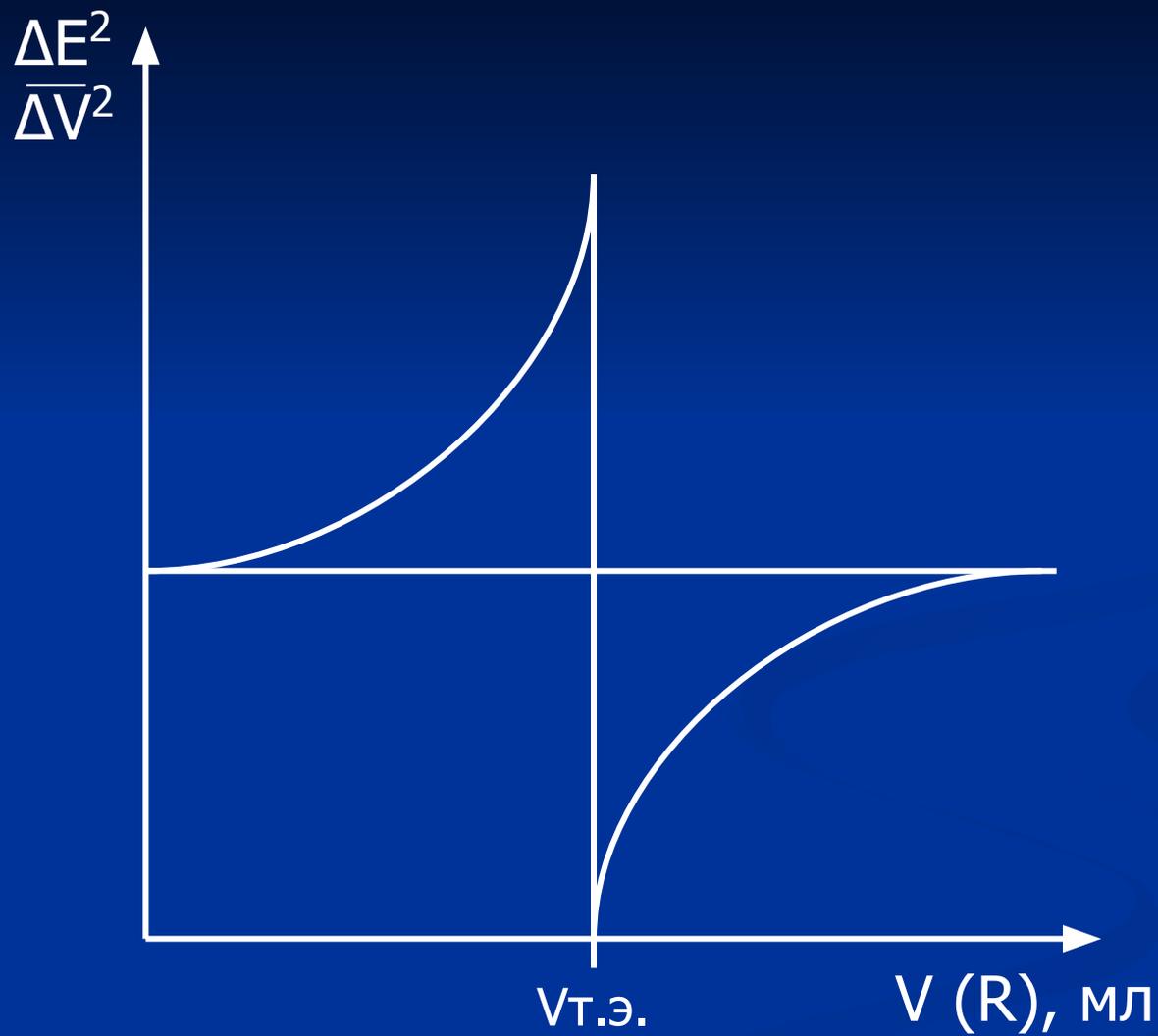
# Потенциометрическое титрование (ПМТ)



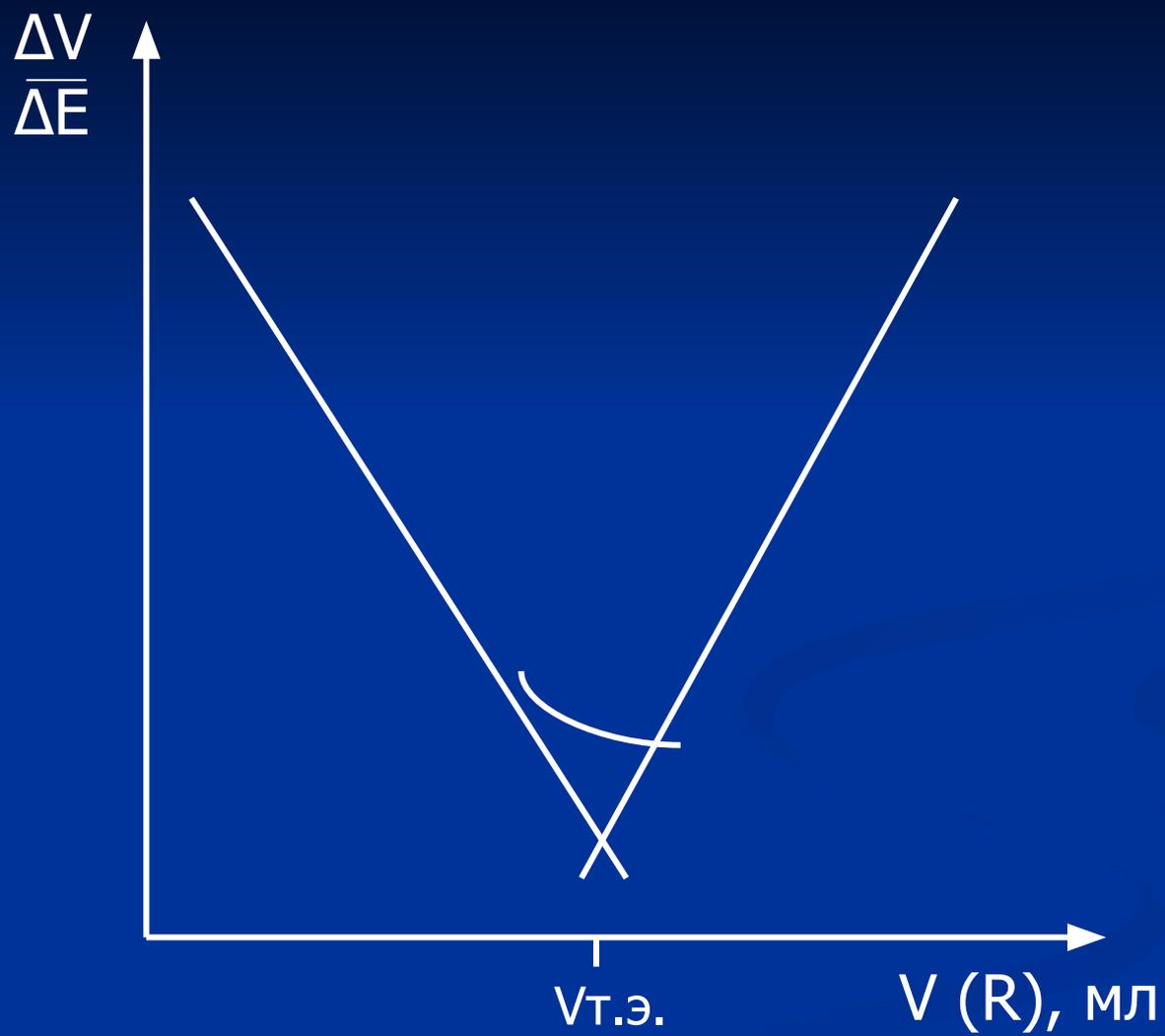
По первой производной:



По второй производной:



# Метод Грана



# Типы реакций и электроды, используемые в потенциометрическом титровании

Типы реакций	Индикаторные электроды
1. Нейтрализации	Стеклянный, хингидронный,
	водородный
2. Окислительно – восстановительные	Платиновый (инертный)
3. Осаждения	Электрод, чувствительный к
	иону – осадителю или
	иону – реагенту
	Электрод, чувствительный к
4. Комплексообразования	иону металла или лиганда