

**Дисциплина: Методы
геохимического
опробования и анализа**

**Тема:
Электрохимические методы.
Кондуктометрия в анализе объектов
окружающей среды**

Классификации электрохимических методов

Электрохимические методы

Методы, основанные на протекании электродной реакции

В отсутствие тока (потенциометрия)

При протекании тока (вольтамперометрия, кулонометрия)

Методы не связанные с протеканием электродной реакции (кондуктометрия)

Электрохимические методы

прямые

косвенные

инверсионные

Измеряемый сигнал

Электрохимический метод

Потенциал

Потенциометрия

Количество электричества (в Кулонах)

Кулонометрия

Электропроводность (conductivity)

Кондуктометрия

Зависимость тока (в Амперах) от напряжения (в Вольтах)

Вольтамперометрия

Ток (в Амперах)

Амперометрия

Теоретические основы кондуктометрии

$$R = \rho \frac{l}{S} \quad \text{Ом} \quad (1)$$

$$L = \frac{1}{R} \quad \text{См} \quad (2)$$

$$\kappa = \frac{1}{\rho} \quad \text{См/см} \quad (3)$$

$$L = \kappa \frac{S}{l} \quad (4)$$

$$\kappa = \alpha CF(Z_+ U_+ + Z_- U_-) 10^{-3} \quad (5)$$

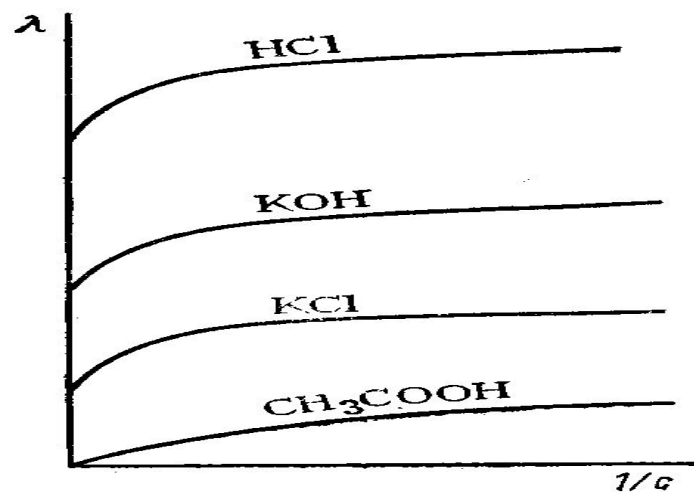
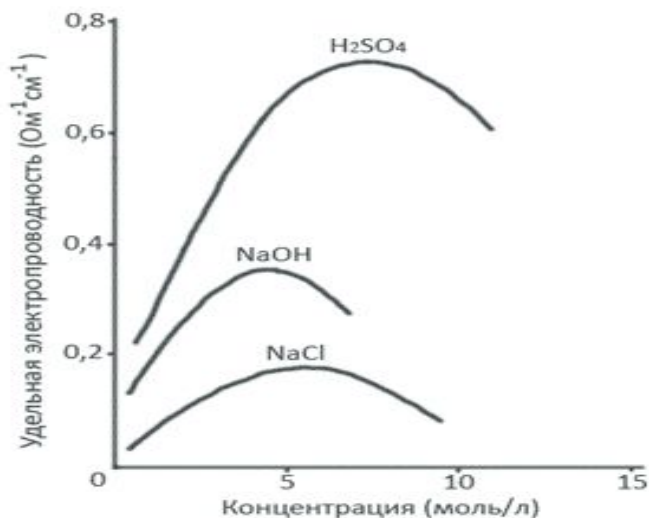
α - степень диссоциации, C – концентрация в молях эквивалентов на литр,
 Z_+, Z_- - заряды катиона и аниона, U_+, U_- - подвижности катиона и аниона, см/с.

$U_{Na^+}, U_{1/2SO_4^{2-}}$

$$\kappa = \alpha CF(U_+ + U_-) 10^{-3} \quad (6)$$



Теоретические основы кондуктометрии



$$\lambda = \kappa \frac{1000}{c} \quad \text{См} \cdot \text{см}^2 / \text{моль-экв} \quad (7)$$

$$\lambda_{\infty} = F U_{+} + F U_{-} = \lambda_{\infty}^{+} + \lambda_{\infty}^{-} \quad (8)$$

$$\kappa 10^3 = \sum C_i \lambda_i \quad (9)$$

Использование прямой кондуктометрии

1. Контроль качества дистиллированной воды $\kappa < 5 \cdot 10^{-6}$ См/см
2. Изучение струйности рек
3. Определение минерализации природных вод
4. Определение сульфатов по ур.(9), зная $[Cl^-]$ и $[HCO_3^-]$,

λ_i - групповая эквивалентная электропроводность, равная среднеарифметическому значению эквивалентных электропроводностей солей i -того аниона с Ca^{2+} , Mg^{2+} и Na^+ .

4. Оценка правильности определения ионного состава атмосферных осадков. Для этого $\kappa_{\text{эксп.}}$ сравнивают с $\kappa_{\text{расч.}}$.

$$\kappa_{\text{расч.}} = \sum_{i=1}^n \lambda_i C_i 10^{-3} \quad (10)$$

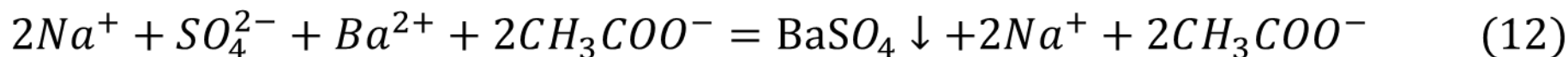
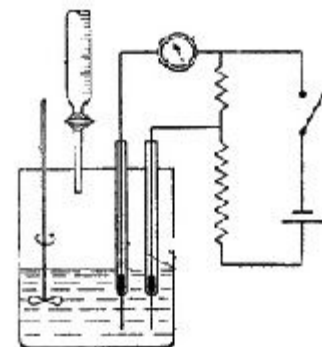
Где C_i – концентрация ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , H^+ , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , моль-экв/л, λ_i - их эквивалентные электропроводности при бесконечном разбавлении, найденные по справочнику, См·см²/моль-экв.

$$\delta = \frac{\kappa_{\text{эксп.}} - \kappa_{\text{расч.}}}{\kappa_{\text{эксп.}} + \kappa_{\text{расч.}}} 200\% \quad (11)$$

$$\delta \leq \pm 5\%$$

Кондуктометрическое титрование

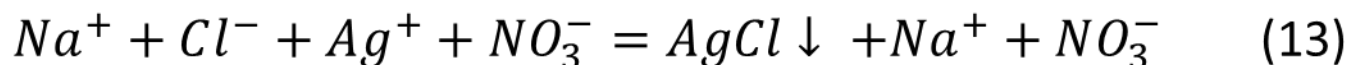
Определение сульфатов титрованием
ацетатом бария



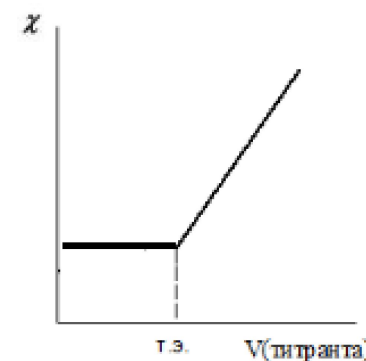
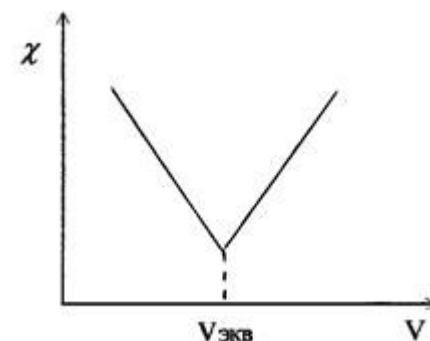
$$\lambda_{\infty}(Na^+) = 52; \quad \lambda_{\infty}(SO_4^{2-}) = 83; \quad \lambda_{\infty}(CH_3COO^-) = 42$$

$$\lambda_{\infty}(Ba^{2+}) = 66$$

Определение хлоридов титрованием $AgNO_3$



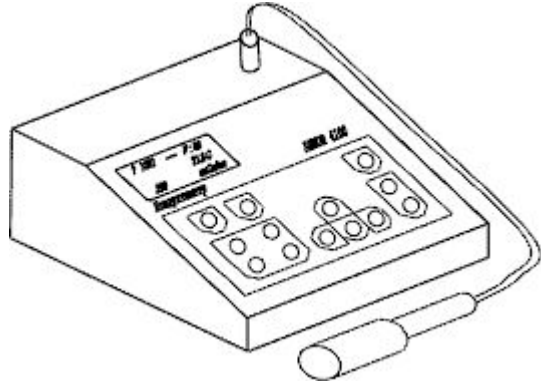
$$\lambda_{\infty}(Cl^-) = 76; \quad \lambda_{\infty}(NO_3^-) = 71; \quad \lambda_{\infty}(Ag^+) = 62$$



Подвижности некоторых ионов

$$\lambda_{\infty}(H^+) = 350; \quad \lambda_{\infty}(OH^-) = 200$$

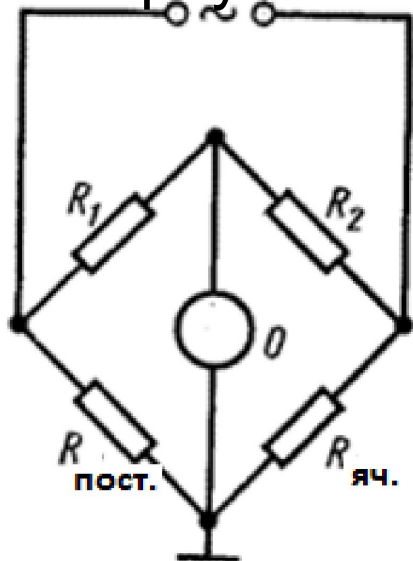
$$\lambda_{\infty}(Li^+) = 39; \quad \lambda_{\infty}(Be^{2+}) = 28$$



Техника эксперимента

$$U = E_a - E_k + IR \quad (14)$$

Мост
Кольрауша



$$\frac{R_{\text{яч.}}}{R_{\text{пост.}}} = \frac{R_2}{R_1} \quad (15)$$

$$L = \alpha \frac{S}{l} = \frac{1}{R_{\text{яч.}}} \quad (16)$$

$$\alpha = \frac{1}{R_{\text{яч.}}} \frac{l}{S}; \quad \frac{l}{S} = K \quad (17)$$