

практичні аспекти кондуктометрії

первинний сигнал = виміри опору (R)

параметри **електролітичної комірки**:

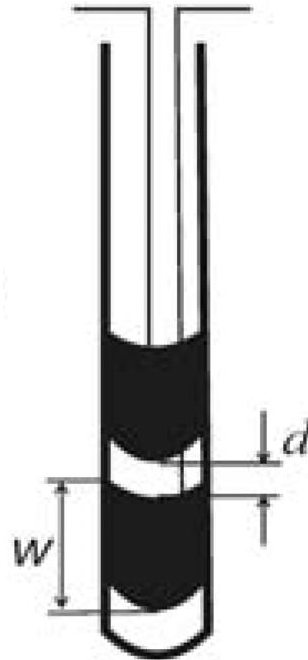
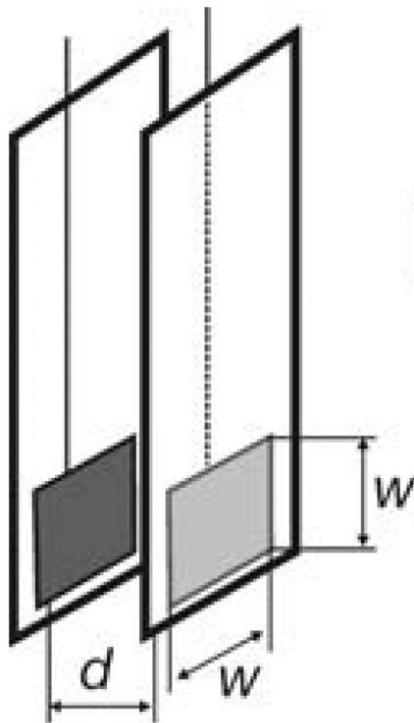
площа електродів (S) і відстань між електродами (d)

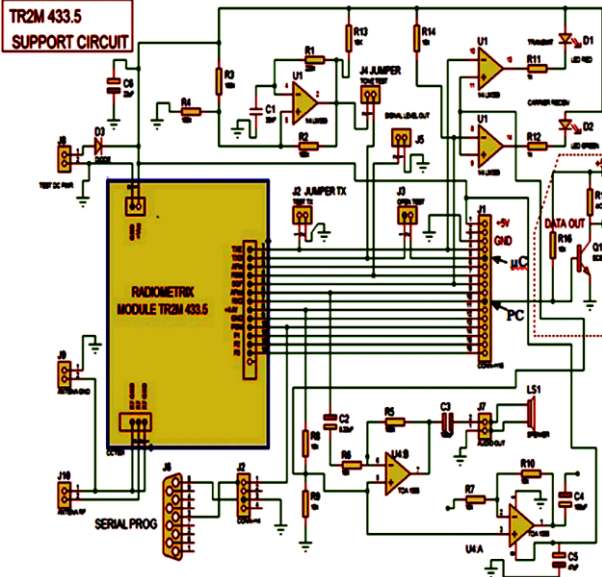
узагальнена характеристика – т.зв. стала електролітичної комірки:

$$K_{\text{комірки}} = d / S = \chi \cdot R$$

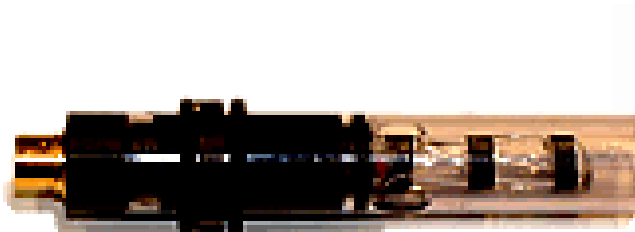
електропровідність розчину:

$$\chi = (d / S) / R = K_{\text{комірки}} / R$$





цифрові виміри:
сталій струм / стала напруга



кондуктометрия:
 + висока чутливість
 + апаратура проста (=надійна)
 + калібровка стабільна
 - залежить від температури
 - низька селективність (TDS)

іонний добуток води

- константа автопротолізу води – позначення K_w
- реакція $2 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$
- $\lambda_{\text{H}^+} = 349.6$, $\lambda_{\text{OH}^-} = 199.1 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$
- електропровідність води $\kappa = [\text{H}^+] \lambda_{\text{H}^+} + [\text{OH}^-] \lambda_{\text{OH}^-} \text{ (mol cm}^{-3}\text{) (S cm}^2 \text{ mol}^{-1}\text{)}$
- перевести в моль/літр – множимо cm^{-3} на $(1 \text{ L} / 1000 \text{ cm}^{-3})$
- отримаємо $1000 \kappa = [\text{H}^+] \lambda_{\text{H}^+} + [\text{OH}^-] \lambda_{\text{OH}^-} \text{ S cm}^{-1} \text{ L}^{-1}$
- враховуючи, що в чистій воді $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = K_w^{1/2}$, отримаємо
$$1000 \kappa = (K_w^{1/2})(\lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{OH}^-}) = (K_w^{1/2})(548.7 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1})$$
звідси $K_w = (1000 \kappa / 548.7 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1})^2$
- Kohlrausch виміряв електропровідність води $\kappa = 0.043 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$
- звідси $K_w = (1000 \times 0.043 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1} / 548.7 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1})^2$
$$= 0.614 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ cm}^{-6}$$
$$= 0.614 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$$
- сучасні більш точні виміри дають $K_w = 1.008 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$

подібно:

- **константи дисоціації** слабких електролітів
- **константи автопротолізу** органічних розчинників

добутки розчинності малорозчинних сполук

приклад: AgCl

- електропровідність насиченого розчину AgCl

$$2.28 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$$

- електропровідність води

$$0.116 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$$

- граничні молярні електропровідності іонів

$$\lambda_{\text{Ag}^+} = 61.9$$

$$\lambda_{\text{Cl}^-} = 76.3 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

- гранична молярна електропровідність

$$\Lambda_o = \lambda_{\text{Ag}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-} = 138.2 \text{ S cm}^{-1}$$

- електропровідність солі становить різницю

$$\kappa = (2.785 - 0.043) = 2.16 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$$

- підставимо $\Lambda = 1000\kappa/c$

$$c = 1000 \times 2.16 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1} / 138.2 \text{ S cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

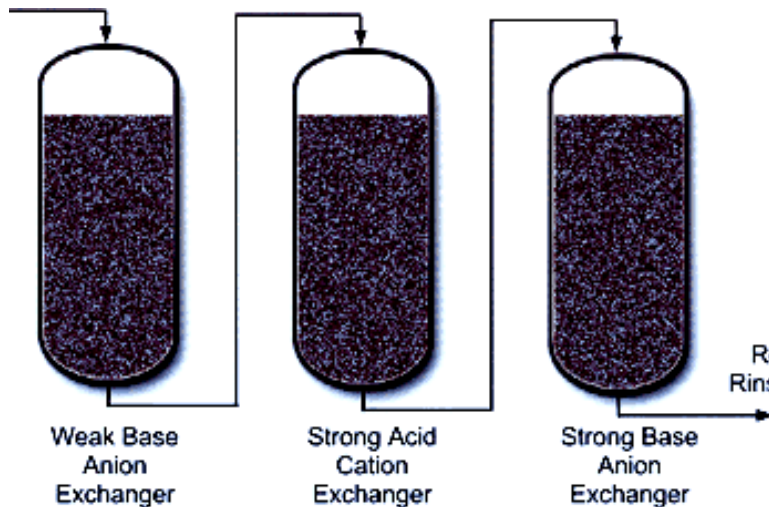
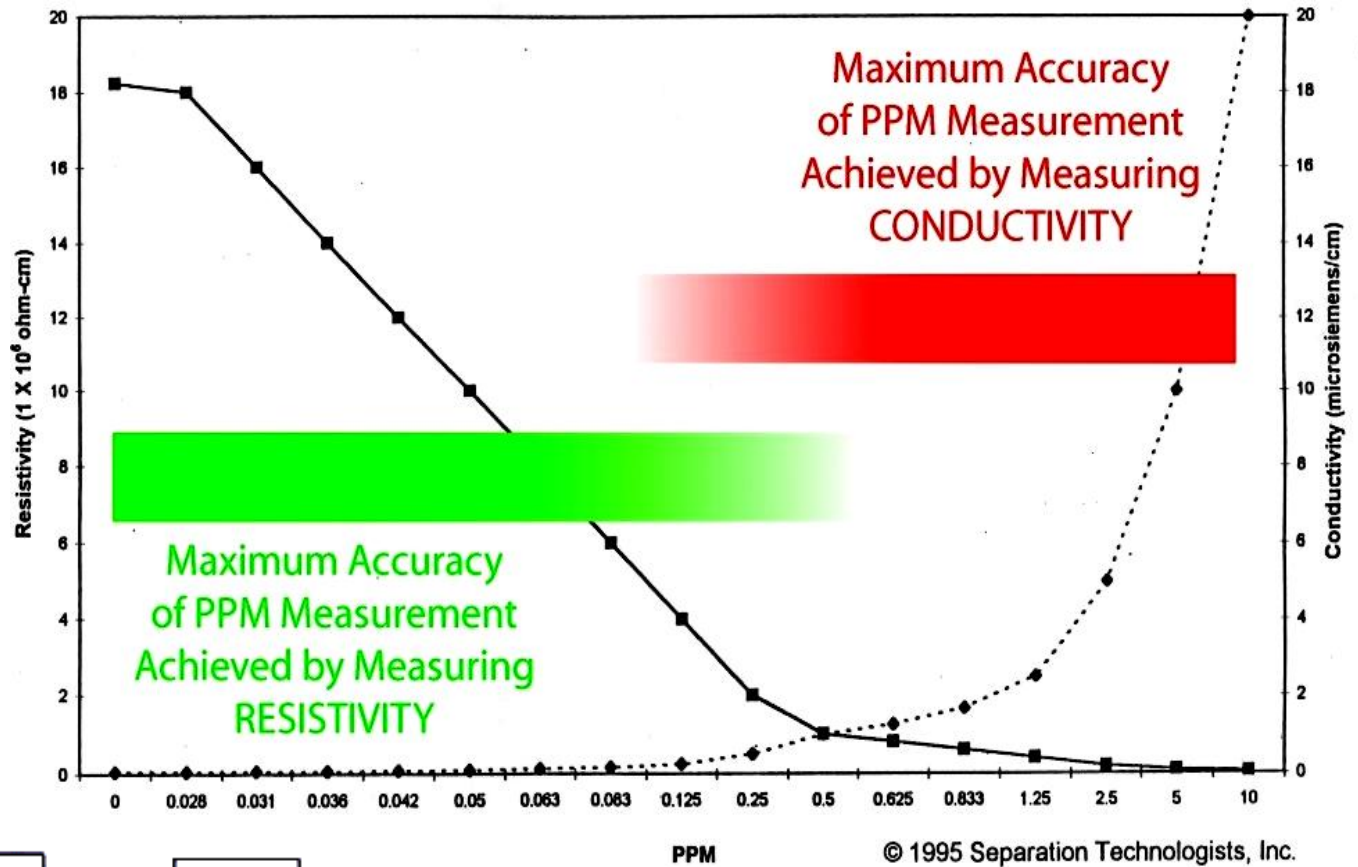
$$= 1.56 \times 10^{-5} \text{ mol/1000 cm}^3$$

$$= 1.56 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

застосування кондуктометрії – наближена оцінка концентрації

- 0,05 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ультрачиста
- 1 - 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$ дистильована
- 10 -100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ прісна вода
- 0,1 - 2 mS/cm напої
- 1 - 100 mS/cm хімічні розчини

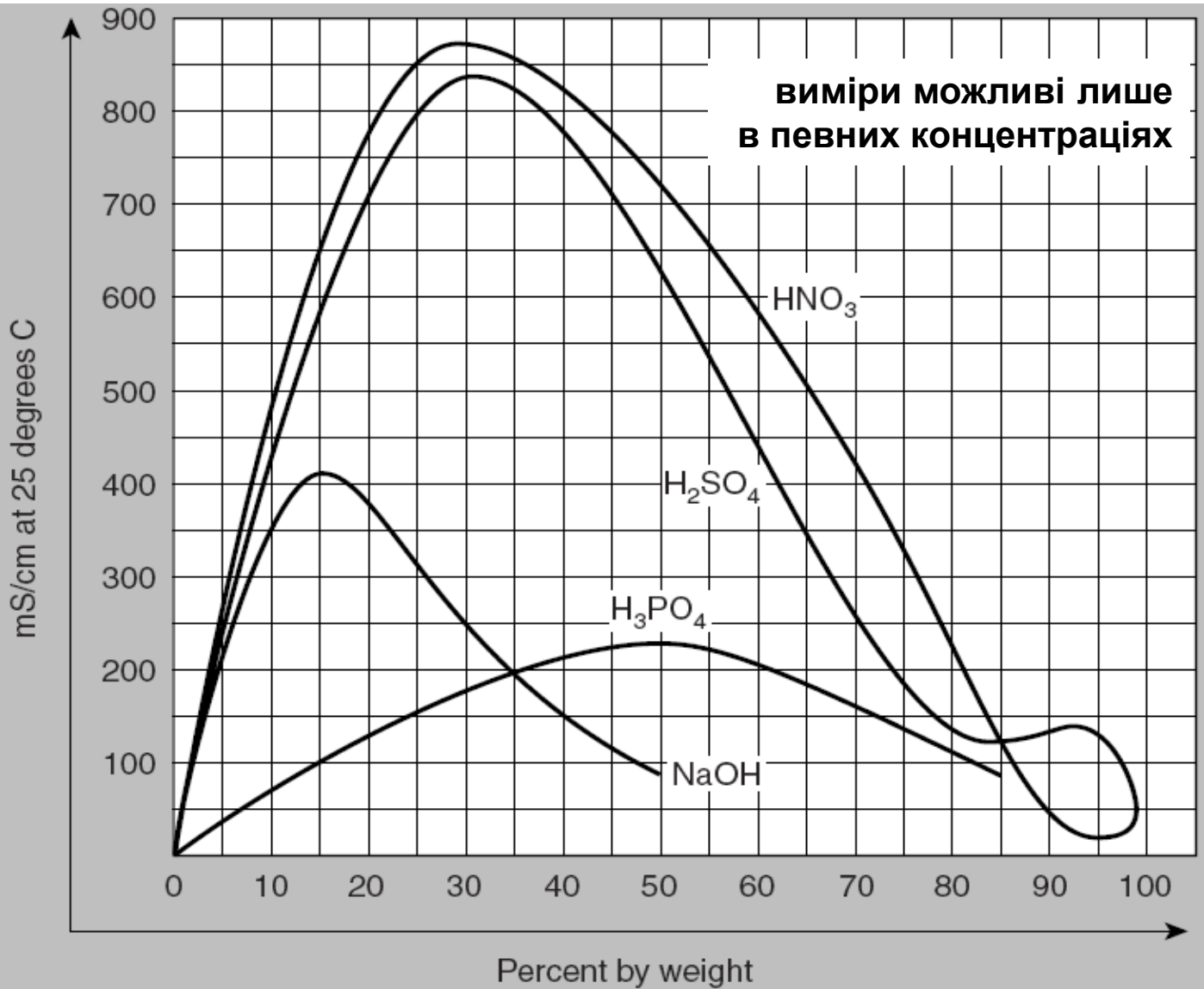




контроль якості демінералізованої води енергетика (+ конденсат)

18-20 MΩ cm
= стандарт

вимірювання концентрації розчинів



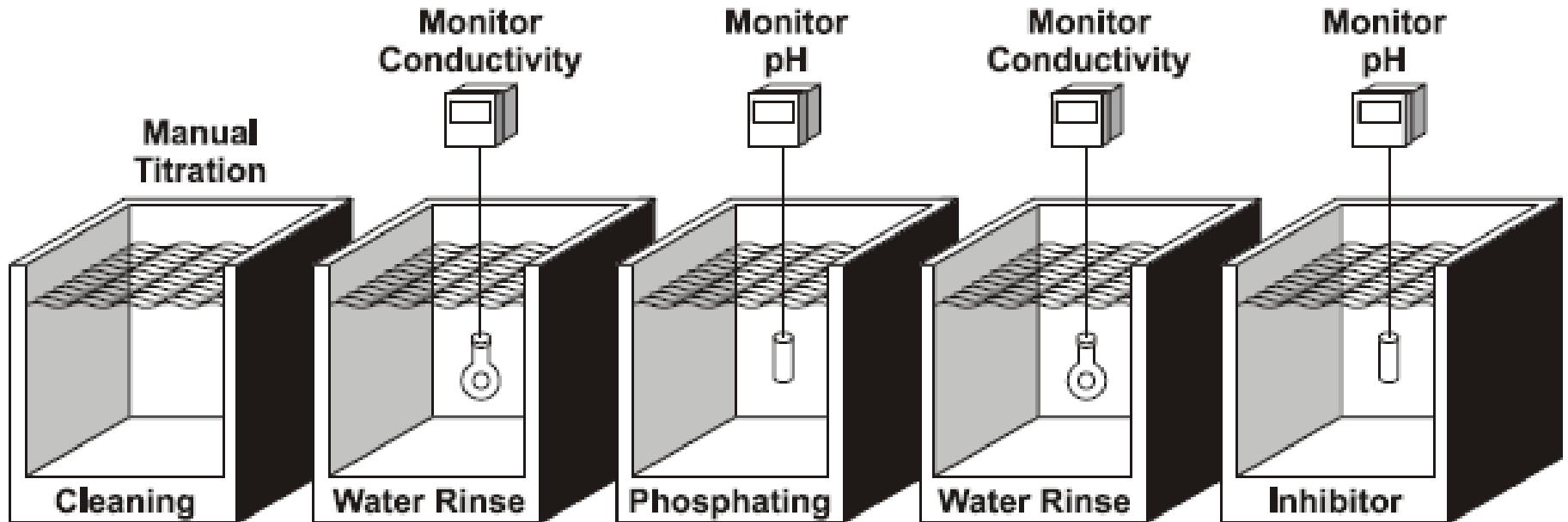
- NaCl: 0–26 %
- CaCl₂ 0–22 %
- NaOH: 0–16 %
- KOH: 0–45 %
- H₃PO₄: 0–40 %
- HCl: 0–18 %
- HCl: 22–36 %
- HNO₃: 0–28 %
- HNO₃: 36–96 %
- H₂SO₄: 0–30 %
- H₂SO₄: 40–80 %;
- H₂SO₄: 93–99 %
- HF: 0–30%
- HBr: 0–35 %

точність ± 0,5%

- хімія
- фармація
- біотехнологія
- електроніка

контроль технологічних розчинів (гальванічні, фосфатування, травлення ітп)

- промивання: швидка оцінка концентрації → економія води і реактивів



приготування розчинів – легко автоматизується

Specific Conductance at Willamette River at Portland, OR

Provisional Data - Subject to Revision

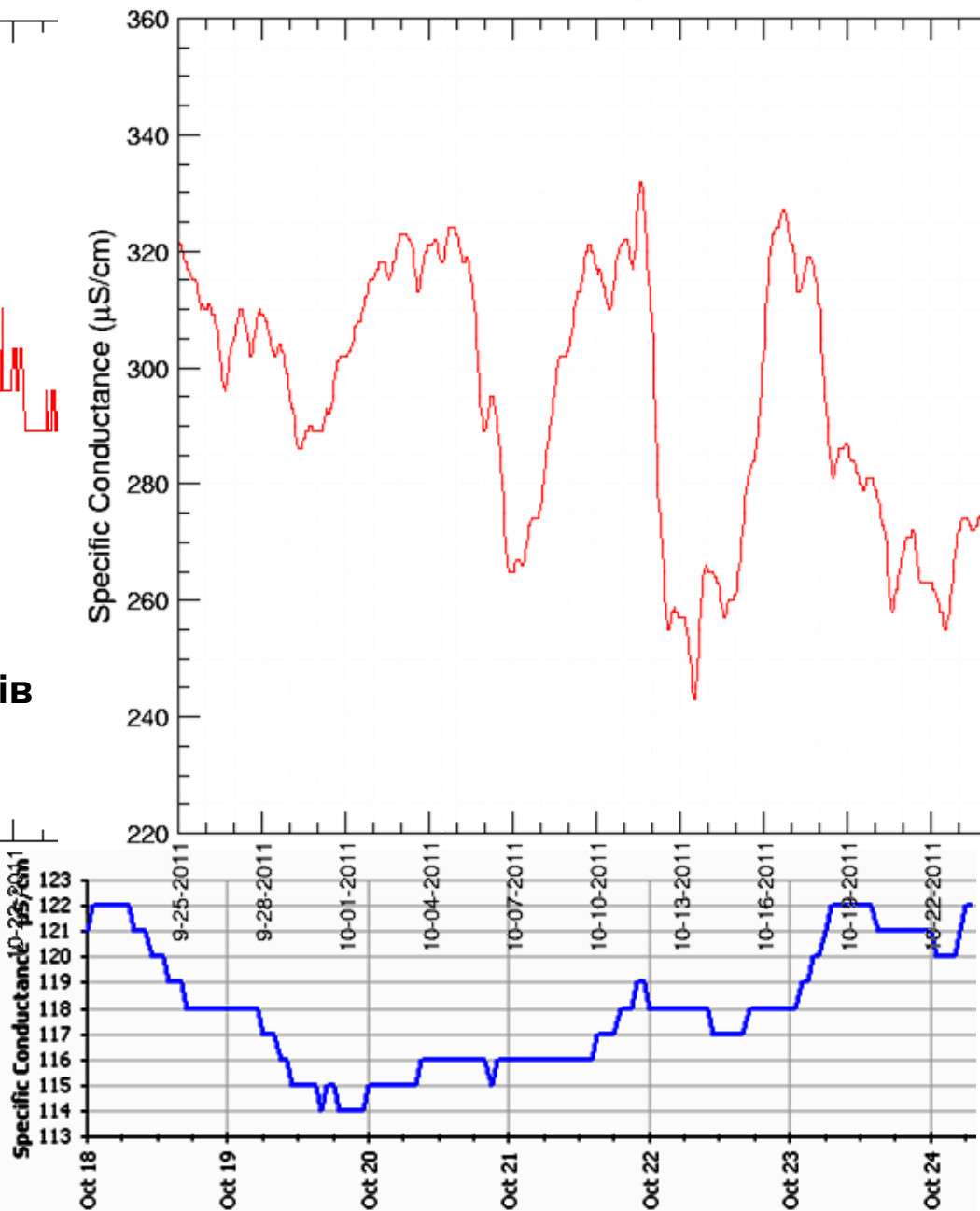


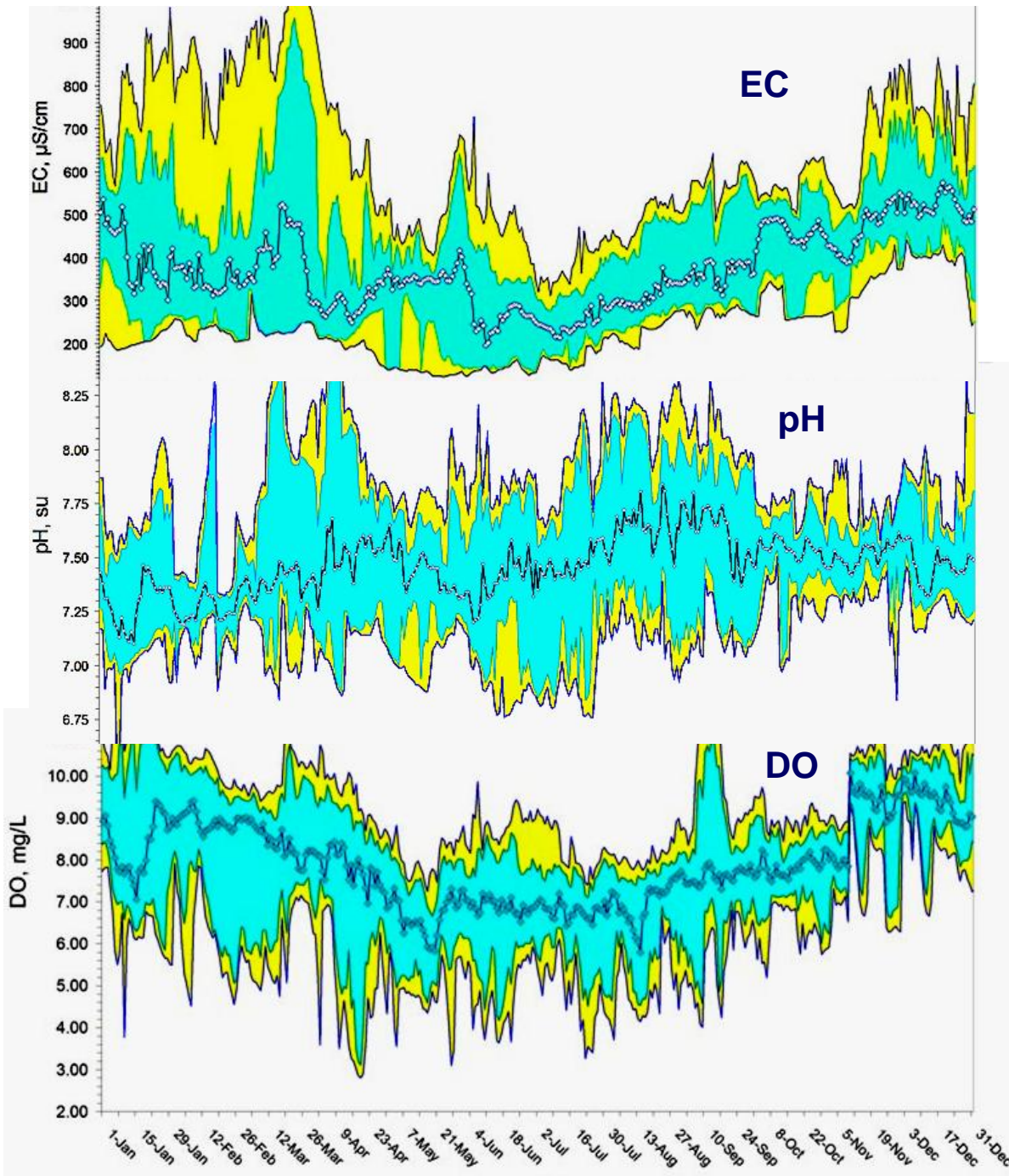
висока чутливість →
контроль електролітів
в стоках

неселективний метод → **сума іонів**
($\text{TDS}_{\text{NaCl}} = 0,49 \text{ ppm} / \mu\text{S}$)

Specific Conductance at Oswego Diversion Dam (14207200)

Provisional Data - Subject to Revision





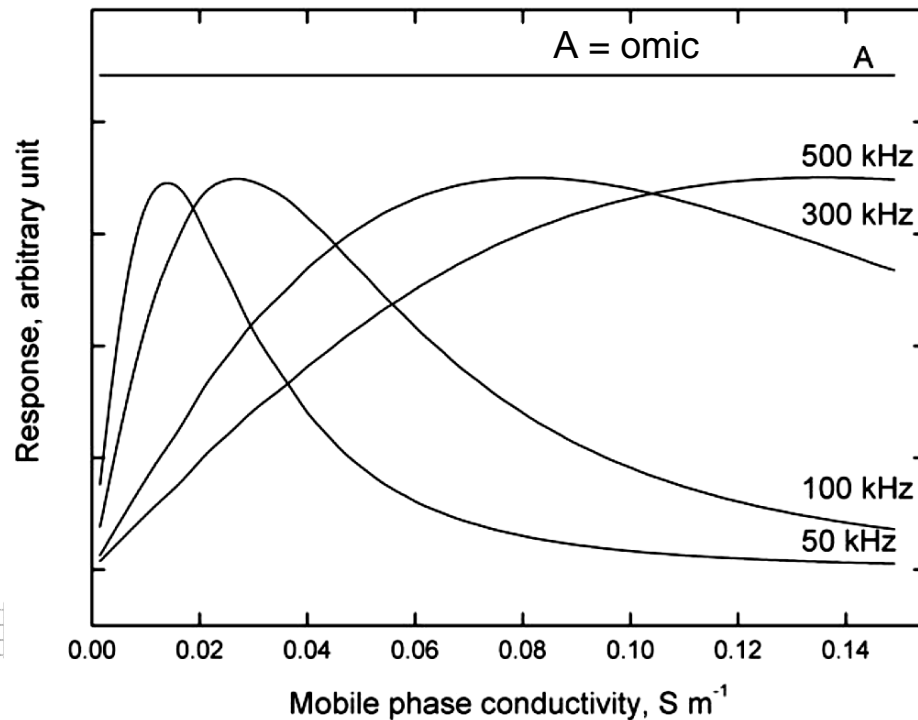
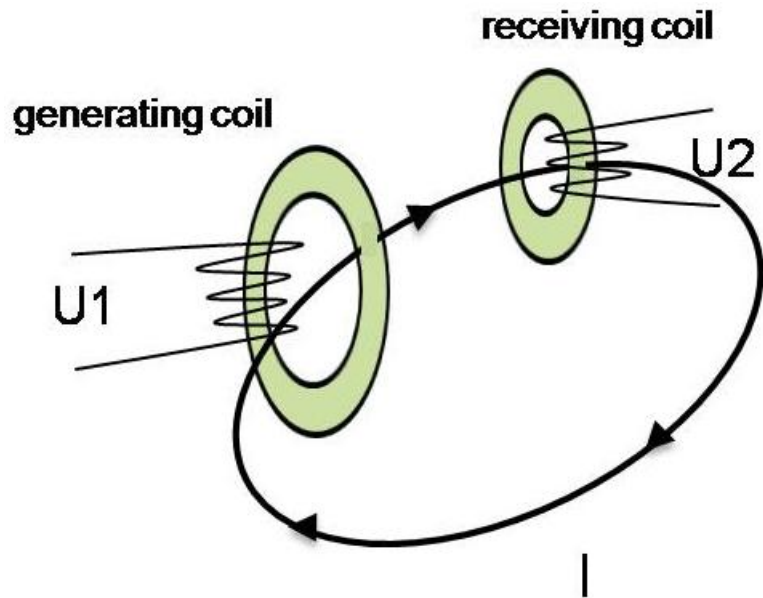
„standard six”:
pH + EC + DO + ORP + turb + t

контактні комірки

- матеріал: Pt, Ti, графіт, нерж.сталь
- чутливість: 100 / 1000 / 10000 / 200000 $\mu\text{S}/\text{cm}$
- температура: до 150°C



безконтактні (індуктивні) вимірювачі
сигнал залежать від частоти

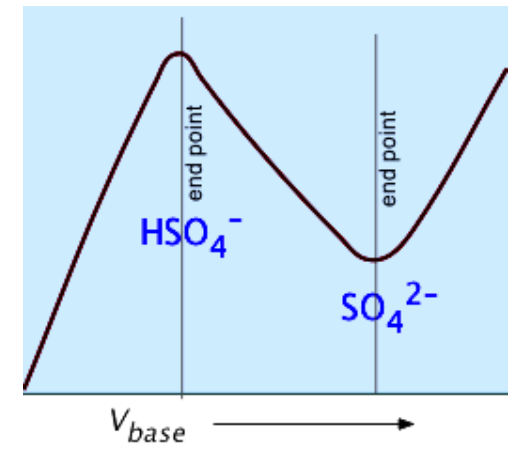
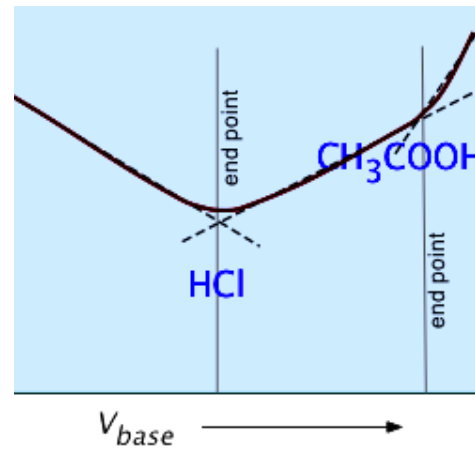
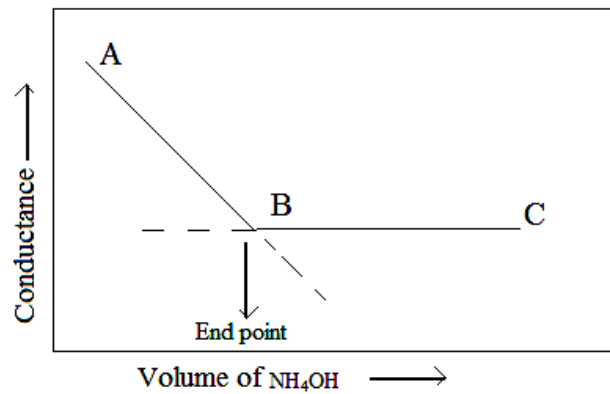
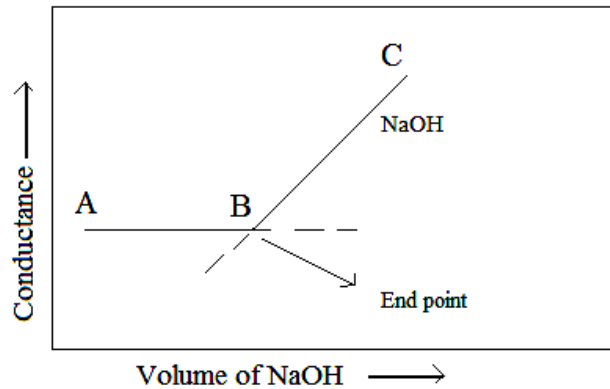
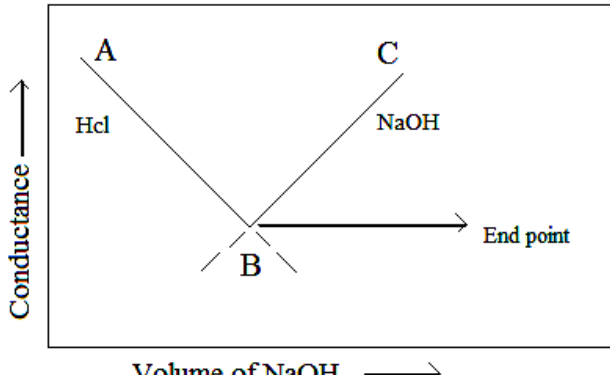


- + хімічно стійкі (PP, PVDF, PTFE)
- + нечутливі до забруднень
- + широкий інтервал вимірювання
- + температура до 200 °C
- чутливі до електромагнітного смогу



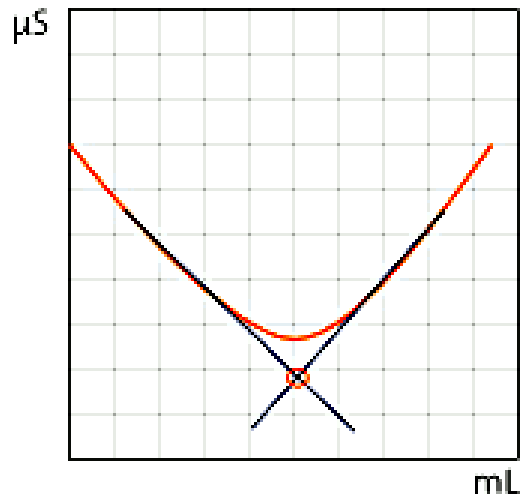
кондуктометричне титрування

- точне визначення кінцевого пункту
- придатне для розведених розчинів
- придатне для слабких кислот/основ
- придатне для сумішей сильн+слаб



кондуктометричне титрування

втрачає точність при високих концентраціях електролітів



графічна екстраполяція

- КИСЛОТНО-ОСНОВНІ
- ОСАДЖЕННЯ
- ЗАМІЩЕННЯ
- РЕД/ОКС
- КОМПЛЕКСОМЕТРИЧНІ

