

Министерство образования и науки Российской Федерации
Государственное образовательное учреждение высшего
профессионального образования
«Нижегородский государственный архитектурно-строительный
университет»

Кафедра химии

ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ
ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Методические указания к выполнению лабораторных работ по химии

Нижний Новгород, 2010

УДК 543.061

Потенциометрия. Потенциометрическое титрование. Методические указания к выполнению лабораторных работ по химии для студентов направлений 020800 Экология и Природопользование, 280200 Защита окружающей среды. Н.Новгород: Издание ННГАСУ, 2010.

В методических указаниях в сжатой форме изложены теоретические основы ионометрии и потенциометрического титрования. Приводятся методики потенциометрического определения компонентов природных и сточных вод.

Составители: доц. С.Ф. Чельшева

ст. пр. Я.А. Васина

ст. пр. И.Л. Смельцова

Под редакцией проф. В.А. Яблокова

© Нижегородский государственный архитектурно-строительный университет, 2010.

Введение

Потенциометрия объединяет методы определения концентрации веществ и различных физико-химических величин, основанные на измерении электродвижущих сил (ЭДС) обратимых электрохимических цепей.

Электрохимическая цепь (электрохимическая ячейка) в потенциометрии включает в себя два правильно подобранных электрода, погруженных в исследуемый раствор. Один электрод - индикаторный. Величина потенциала индикаторного электрода - функция концентрации (точнее активности) определяемых ионов в растворе.

Второй электрод - электрод сравнения. Величина его потенциала в процессе всех измерений остается постоянной, т.к. не зависит от концентрации определяемых ионов. Следовательно, ЭДС электрохимической ячейки также является функцией от концентрации определяемых ионов.

В потенциометрии используют два основных класса индикаторных электродов:

1. Электроды, на межфазных границах которых протекают реакции с участием электронов. Такие электроды называют электронообменными.

2. Электроды, на межфазных границах которых протекают ионообменные реакции. Такие электроды называют мембранными или ионообменными. Их называют также ионоселективными.

К электродам первого класса относятся металлические электроды и окислительно-восстановительные электроды.

Ионоселективные (мембранные) электроды делятся на группы:

- 1) стеклянные электроды;
- 2) твердые электроды с гомогенной или гетерогенной мембраной;
- 3) жидкостные электроды (на основе ионных ассоциатов, хелатов металлов или нейтральных лигандов);
- 4) газовые электроды;
- 5) электроды для измерения активности биологических веществ.

В основе расчётов в потенциометрическом анализе лежит уравнение Нернста:

$$E = const + \frac{0,059}{n} \lg a_i \quad (1)$$

где E - ЭДС электрохимической ячейки,

n - заряд потенциалопределяющего иона или число электронов участвующих в реакции,

a_i - активность потенциалопределяющих ионов (для электроннообменных электродов отношение активностей окисленной и восстановленной формы вещества).

Ионоселективным электродам свойственна определённая избирательность (селективность) и уравнение (1) в этом случае имеет вид (уравнение Никольского):

$$E = const \pm \frac{0,059}{n} \lg \left(a_x + K_{x.m.} \cdot a_m^{n/z_m} \right) \quad (2)$$

Где a_x - активность определяемого иона;

a - активность мешающего иона;

Z_m - заряд мешающего иона;

n - заряд потенциалопределяющего иона или число электронов участвующих в реакции,

$K_{X/M}$ - коэффициент селективности электрода по отношению к определяемому иону X на фоне мешающего иона M .

Потенциометрический анализ применяют в двух вариантах:

1. Прямая потенциометрия (ионометрия),
2. Потенциометрическое титрование.

В ионометрии непосредственно по величине потенциала определяют концентрацию ионов в растворе.

Во втором случае потенциал индикаторного электрода изменяется в ходе титрования и резкое изменение (скачок) его величины позволяет зафиксировать точку эквивалентности.

При измерении ЭДС оба электрода могут быть погружены в один и

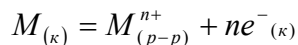
тот же раствор (электрохимическая ячейка без переноса) или в два различных по составу раствора, имеющих между собой жидкостный контакт (цепь с переносом). Индикаторный электрод в цепях с переносом погружают в раствор, содержащий определяемые ионы.

I. Ионометрия

I.1. Металлические индикаторные электроды

Электрод - это система, состоящая из контактирующих фаз: электропроводящей и хотя бы одной с ионной проводимостью. Часто термином "электрод" обозначают погруженный в раствор проводник электронов (например, металл, графит).

При погружении металла в раствор его соли или в воду на границе раздела металл - раствор протекает электрохимическая реакция, в ходе которой ионы металла или электроны переходят через границу раздела фаз:



В результате протекания электрохимической реакции на границе раздела фаз возникает двойной электрический слой. Он представляет собой как бы «микроконденсатор», одной из обкладок которого является поверхность металла, другой - слой ионов в растворе электролита. Равновесная разность потенциалов в двойном электрическом слое называется равновесным электродным потенциалом. Величина равновесного потенциала зависит от активностей (a) или соответственно концентраций (C) ионов, участвующих в реакции (потенциалоопределяющих ионов). Эта зависимость выражается уравнением Нернста:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln a(M^{n+}) \quad (3)$$

где $a(M^{n+})$ - активность ионов металла в растворе, моль/л;

φ - равновесный потенциал при активности ионов металла в растворе $a(M^{n+})$, В;

φ^0 - стандартный равновесный потенциал при активности ионов металла $a(M^{n+})=1$ моль/л, В;

R - универсальная газовая постоянная, 8,3144 Дж/моль·К;

T – абсолютная температура, К;

n - число электронов, участвующих в электрохимической реакции;

F - число Фарадея, 96493 А · с/экв,

При 298 К после подстановки значений постоянных величин уравнение (1) принимает вид:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \lg a(M^{n+}) \quad (3')$$

Потенциал измерить непосредственно нельзя. Можно определить лишь ЭДС гальванической ячейки, составленной из двух электродов с контактирующими электролитами. Если использовать в качестве одного из электродов или "полуэлементов" нормальный водородный электрод, стандартный потенциал которого условно принят равным нулю при любых температурах и в любых растворителях, то измеренная ЭДС соответствует относительной величине потенциала, данного электрода. Ее в этом случае называют электродным потенциалом (E). Уравнение Нернста принимает вид:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln a(M^{n+}) \quad (4)$$

или

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg a(M^{n+}) \quad (4')$$

Уравнение Нернста для окислительно-восстановительного электрода имеет вид:

$$E_{ок./восст} = E_{ок./восст}^0 + \frac{0,059}{n} \ln \frac{a_{о.ф.}}{a_{восст.ф.}} \quad (5)$$

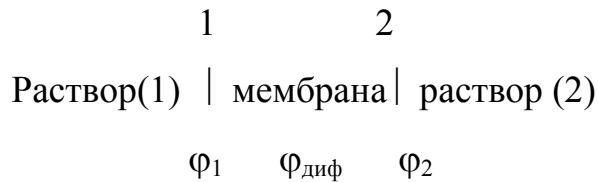
где $a_{о.ф.}$ – активность окисленной формы вещества в растворе, моль/л,

$a_{восст.ф.}$ – активность восстановленной формы вещества в растворе, моль/л,

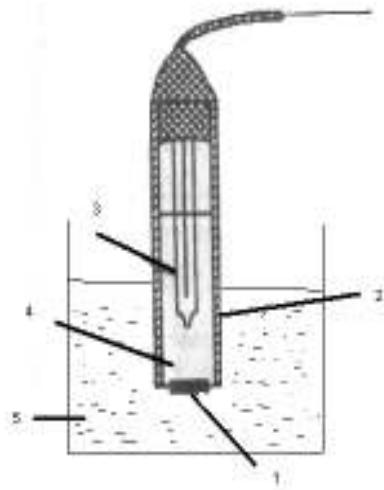
n - число электронов, участвующих в полуреакции.

I.2. Ионоселективные электроды

В ионометрии в качестве индикаторного электрода используют электроды, обладающие селективностью (избирательностью) к отдельным ионам. Главная часть электрохимического элемента, применяемого в ионометрии, - это система, состоящая из полупроницаемой мембраны, которая разделяет два раствора электролита с разной концентрацией:



Мембрана представляет собой устройство, проницаемое для одного вида частиц и непроницаемое для других. В ионометрии мембраны должны быть проницаемы, во-первых, для ионов только одного знака и, во-вторых, преимущественно для определенного вида ионов в присутствии других ионов того же знака заряда. На рис.1 приведена схема мембранного ионселективного электрода.



1. мембрана
2. корпус из диэлектрика
3. вспомогательный электрод
4. внутренний раствор сравнения
5. исследуемый раствор

Рис.1. Мембранный ионселективный электрод.

Между растворами электролитов, разделенными мембраной, возникает разность потенциалов (мембранный потенциал) φ , который алгебраически складывается из двух фазовых граничных потенциалов φ_1 и φ_2

и диффузионного потенциала $\varphi_{\text{диф}}$ за счет движения ионов внутри мембраны:

$$\varphi = \varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_{\text{диф}} \quad (6)$$

Если раствор (2) – внутренний раствор сравнения с известной и постоянной концентрацией иона (стандартный раствор), то φ_2 можно обозначить $\varphi_2 = -\varphi^0$.

Тогда

$$\varphi = \varphi_1 + \varphi^0 + \varphi_{\text{диф}} \quad (7)$$

Уравнение для потенциала φ_1 на границе раздела исследуемый раствор – мембрана имеет вид:

$$\varphi_1 = \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{a_{i\text{p-p}}}{a_{i\text{м.б}}} \quad (8)$$

где: Z_i – заряд электроактивного (обменивающегося) иона;

$a_{i\text{p-p}}$ – активность i -го иона в исследуемом растворе;

$a_{i\text{м.б}}$ – активность i -го иона в мембране.

Диффузионный потенциал $\varphi_{\text{диф}}$ возникает за счет различия в подвижности катиона и аниона внутри мембраны.

По агрегатному состоянию и строению мембраны делят на твердые, жидкостные, пленочные.

1.2.1. Стекло́нные электроды (с жесткой матрицей)

Стекло́нный электрод представляет собой тонкостенный (0,06-0,15 мм) стекло́нный шарик (мембрана), закреплённый на конце стекло́нной трубки (рис.2). Внутри заливается стандартный раствор соляной кислоты с постоянной концентрацией 0,1М. Как в обычных мембранных электродах в раствор сравнения погружается вспомогательный хлоридсеребряный электрод.

Основными свойствами стекло́нной мембраны являются ее проводимость и обмен ионами с раствором. Этим требованиям отвечают мембраны из определенных сортов стекол. Большое количество рецептов стекол для электродов разработано академиком Никольским и сотрудниками.

Чаще всего это литиевые стекла с примесью оксидов щелочных и щелочноземельных элементов.

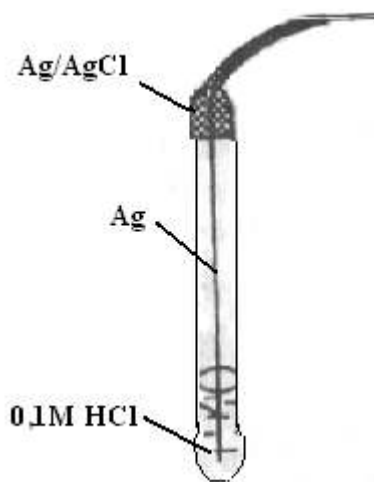


Рис.2. Стекланный электрод.

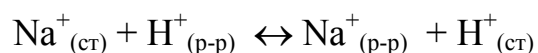
Например, для электродов с водородной функцией могут использоваться стекла следующего состава:

Стекло №1 SiO₂ – 64%, Li₂O – 28%, BaO – 7%, La₂O₃ – 3%.

Стекло №2 SiO₂ – 64%, Li₂O – 28%, BaO – 4%, Cs₂O – 3%.

Стекло №3 SiO₂ – 72%, Na₂O – 22%, CaO – 6%.

Возникновение потенциала на поверхности стеклянной мембраны связано с ионным обменом стекла с раствором. При вымачивании электрода в воде поверхностный слой мембраны набухает, ионы щелочного металла становятся «подвижными». На границе раздела поверхность мембраны – раствор протекает реакция:



Стеклянная мембрана ведет себя как электрод обратимый по отношению к ионами водорода. Формула Нернста для стекляннного электрода имеет вид:

$$E_{(ст)} = k + 0,059 \lg a_{H^+} \quad (9)$$

$$\text{или} \quad E_{(ст)} = k - 0,059 \text{ рН} \quad (9')$$

k – константа, зависящая от сорта стекла.

Стеклянный электрод с водородной функцией используют для определения рН. Определение рН основано на том, что изменение величины рН раствора на единицу вызывает при 293К изменение потенциала электрода на 58,1 мВ, причем результат изменения зависит от температуры. Измерению не мешают окраска, мутность раствора, присутствие в нем свободного хлора, окисляющихся и восстанавливающихся веществ, повышенное содержание солей. Однако некоторая ошибка возникает при рН > 10 и повышенном содержании ионов натрия.

В большинстве природных вод значение рН обусловлено лишь соотношением концентрации свободной углекислоты и гидрокарбонат-ионов. В этом случае рН колеблется от 4,5 до 8,3. На величину рН могут повлиять гуминовые кислоты, гидроксиды, карбонаты, гидролизующие соли и многие другие менее значимые факторы. В сточных и загрязненных природных водах, кроме того, могут находиться сильные кислоты и основания.

1.2.2. Электроды с жидкостной и пленочной мембранами

Жидкостные мембраны –это растворы ионообменных веществ (жидкостных катионитов или анионитов) или нейтральных хелатов в органических растворителях, несмешивающихся с водой. Они отделены от водных растворов перегородками (полимерными, стеклянными, керамическими). Поры нейтральной перегородки (матрицы) заполняют органическим или водным раствором, что обеспечивает электролитический контакт фаз. Иногда перегородка отсутствует, а водный и органический растворы непосредственно соприкасаются. Простейшие конструкции жидкостных электродов представлены на рис.3а и 3б.

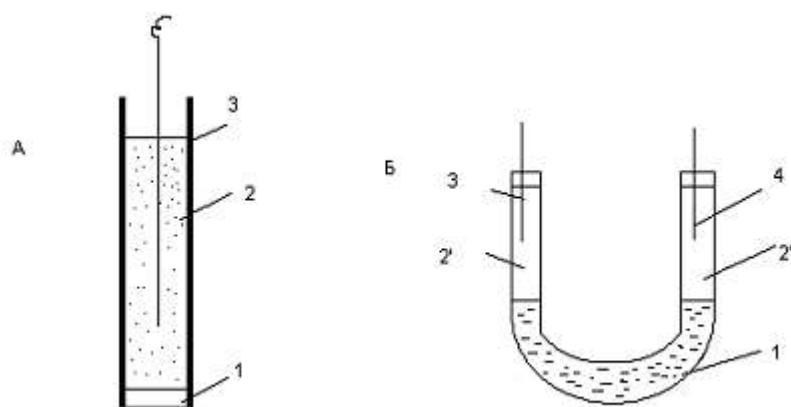


Рис.3. Типы жидкостных электродов:

а – электрод с пористой мембраной, пропитанной органическим раствором ионнообменника (1), с внутренним раствором (2) и внутренним электродом сравнения(3);

б – электрод с непосредственным контактом между органической и водной фазами с жидкой мембраной (1) со сравнительным внешним (4) и внутренним (3) электродами, с внутренним (2') и исследуемым (2'') растворами.

Определяемый ион проникает через границу раздела фаз вода – органический растворитель и обменивается на ион органофильного вещества, растворенного в органическом растворителе. Реакция обмена начинается за счет разности концентраций ионов в органической и водной фазах. При этом возникает двойной элетрический слой и межфазный потенциал

$$\varphi = \varphi^0 \pm \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_e}{a_{мб}} \quad (10)$$

где: a_v – активность определяемого иона в водной фазе,

$a_{мб}$ – активность определяемого иона в мембране,

Z - заряд иона;

φ^0 – стандартный межфазный потенциал при равенстве активностей иона в водной и органической фазах 1 моль/л.

Если активность ионов внутри мембраны постоянна, то

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_e \quad (11)$$

Осложнения при работе с жидкостными электродами с пористыми перегородками обусловлены главным образом постепенным растворением ионнообменника во внешнем растворе. Кроме того не просто достичь полного заполнения пор перегородки органическим раствором.

Эти недостатки устранены в электродах с пленочной мембраной. Пленочная мембрана представляет собой полимерную пластифицированную пленку с введенным в нее раствором жидкого ионита или хелата в органическом растворителе, несмешивающемся с водой. Этот растворитель одновременно служит и пластификатором. В пленочных электродах в качестве матрицы чаще всего используют поливинилхлорид, иногда применяют ацетилцеллюлозу. Приготовить такую мембрану можно, например, следующим образом: в стеклянный бюкс вносят 6 г пластификатора, 2 г порошка поливинилхлорида и перемешивают их в течение 2-5 мин. на магнитной мешалке, затем вносят 15-20 мл циклогексанона, растворение проводят при нагревании до 60°C. После охлаждения в полученный раствор вносят навеску электродноактивного вещества (ионита или хелата), растворяют его до гомогенного состояния. Раствор выливают в чашку Петри диаметром 10 см. После испарения циклогексанона (3-5 суток) на воздухе, получается эластичная пленка толщиной 1 мм. Из нее вырезают диск для изготовления электродов.

1.2.3. Электроды с твердыми кристаллическими мембранами

Мембраны этих электродов представляют собой моно- или поликристаллы труднорастворимых в воде солей. Пусть мембрана – тонкая пластинка из кристалла соли ВХ, разделяет два раствора с различной концентрацией соли АХ:

Внутренний раствор: АХ, ВХ	Мембрана ВХ	Исследуемый раствор: АХ, ВХ
-------------------------------	----------------	--------------------------------

Соль ВХ присутствует в обоих растворах в пределах растворимости. За счет различия в активности аниона X^- и катиона V^+ в двух растворах между ними возникает разность потенциалов. Граничный потенциал мембрана – раствор должен отвечать на изменение активности ионов X^- в растворе. Наиболее совершенным и селективным электродом с твердой мембраной является монокристаллический лантан – фторидный электрод (LaF_3).

Монокристалл LaF_3 имеет гексагональную решетку, состоящую из слоев LaF_3 , окруженных ионами F^- , ионы F^- отличаются высокой подвижностью.

Потенциал LaF_3 – электрода подчиняется уравнению Нернста в интервале концентраций фторид-иона от 10^{-6} до 10М:

$$\varphi_F = \varphi_F^0 - 0,059 \lg a_{F^-} \quad (12)$$

Активность фторидов можно определить на фоне 1000-кратного избытка галогенов, нитратов, фосфатов, гидрокарбонатов и др. Электрод характеризуется высокой селективностью при рН 5-5,5.

Важнейшие характеристики ионселективных электродов: 1. Коэффициент селективности; 2. Рабочий диапазон измеряемых концентраций.

Коэффициент селективности ионселективного электрода $K_{X/M}$ отражает относительное влияние X и M на величину мембранного потенциала и характеризует способность мембраны различать ионы X и M. Если $K_{X/M} < 1$, электрод селективен относительно X. Чем меньше численная величина $K_{X/M}$, тем выше селективность по отношению к X.

Например, для натрий-селективного электрода $K_{Na^+/K^+} = 2800$. Это значит, что электрод в 2800 раз чувствителен к ионам Na^+ , чем к ионам K^+ . Чтобы достичь того же значения φ потенциала, что при $C_{Na^+} = 1$ моль/л, C_{K^+} должна быть в 2800 раз выше.

Другой способ выражения селективности состоит в нахождении

величины обратной, $K_{Na^+/K^+} = 1/2800 = 3,6 \cdot 10^{-4}$. Это означает, что раствор $C_{Na^+} = 3,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л будет давать тот же эффект, что и раствор $C_{K^+} = 1$ моль/л. Чем меньше $K_{x/m}$, тем меньше влияние посторонних ионов.

В таблице 1 приведены характеристики некоторых ионселективных электродов.

Таблица 1

Основная электродная функция	Тип мембраны	Компоненты электродной мембраны	Определяемый ион (А)	Диапазон измеряемых концентраций (моль/л)	Коэффициенты селективности $K(A/B^x)$	pH
pNO ₃	Жидкостная	Ni ²⁺ – фенантролинновый комплекс	NO ₃ ⁻	10 ⁻¹ – 10 ⁻⁵	ClO ₄ ⁻ ≈ 10 ³ ; ClO ₃ ⁻ ≈ 2; Γ ≈ 2; NO ₂ ⁻ ≈ 2 · 10 ⁻²	2–12
	Пленочная	Нитраттетрадециламмонийдибутилфталат		2 – 10 ⁻⁴	SO ₄ ²⁻ ≈ 6 · 10 ⁻⁴ F ⁻ ≈ 9 · 10 ⁻⁴	0–12
pCd	Твердая	CdS/Ag ₂ S	Cd ²⁺	10 ⁻¹ – 10 ⁻⁷	Fe ²⁺ , Tl ⁺ ≈ 120 Pb ²⁺ ≈ 6 Ионы должны отсутствовать: Ag ⁺ , Hg ²⁺	1–14
pF	Твердая монокристаллическая	LaF ₃	F ⁻	1 – 10 ⁻⁵	OH ⁻ ≈ 0,1 Cl ⁻ , Br ⁻ , Γ SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , CO ₃ ²⁻ ≈ 10 ⁻³	4–8
pS	Твердая	Ag ₂ S поликристаллический (пресованный)	S ²⁻	1 – 10 ⁻⁶ 10 ⁻²³ в буферном растворе	Мешают лишь Hg ²⁺ после длительного контакта электрода с раствором Cu ²⁺ ≈ 10 ⁻³ ; Pb ²⁺ ≈ 10 ⁻⁶	3–14

1.3. Электроды сравнения (вспомогательные электроды)

Наиболее распространенные электроды сравнения - каломельный, хлоридсеребряный, водородный.

Устройство каломельного и хлоридсеребряного электродов представлено на рис.4.

Каломельный электрод состоит из стеклянной наружной трубки (1) с внутренней трубкой (2), которая заполняется пастой из ртути и насыщенного раствора Hg_2Cl_2 (каломели). В ней есть маленькое отверстие (3), через которое паста контактирует с насыщенным раствором KCl (4) в наружной трубке (5). В пасту погружают токоотводящий проводник из платины.

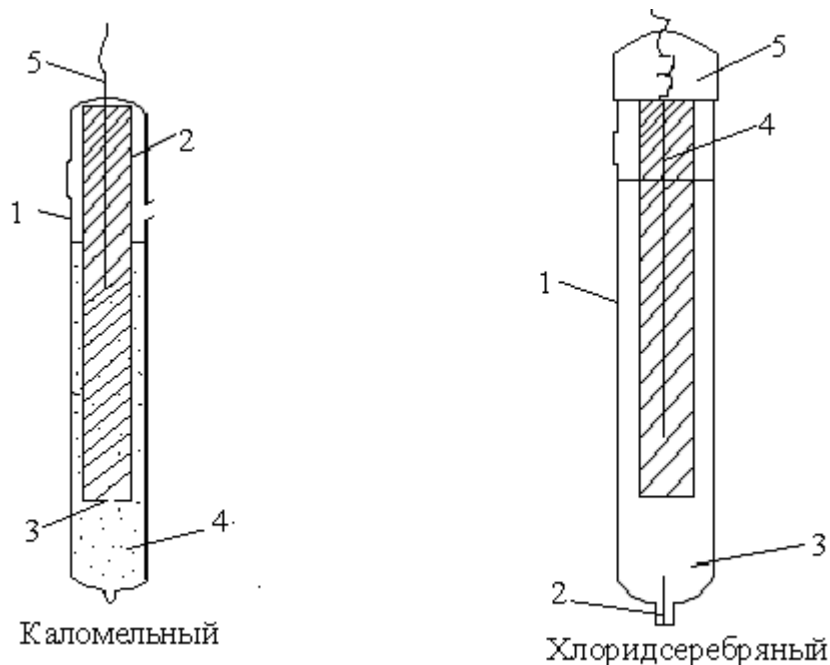


Рис 4. Конструкции каломельного и хлоридсеребряного электродов.

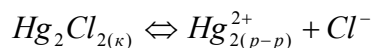
По сути, каломельный электрод представляет собой металлический электрод, ртутный, контактирующий с насыщенным раствором раствором, содержащим одноименные ионы Hg_2^{2+} .

Потенциал его определяется активностью Hg_2^{2+} в растворе:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln a(Hg_2^{2+}) \quad (13)$$

Активность ионов Hg_2^{2+} определяется растворимостью Hg_2Cl_2 в растворе KCl :

$$a_{\text{Hg}_2^{2+}} = \frac{PP_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}}{a_{\text{Cl}^-}^2} \quad (13')$$



Эта величина практически постоянная при большей и неизменной концентрации ионов Cl^- в растворе. Таким образом, и потенциал электрода остается постоянным.

Уравнение Нернста для каломельного электрода имеет вид:

$$E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/2\text{Hg}} = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/2\text{Hg}}^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cl}^-}^2 \quad (13'')$$

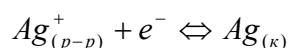
Величина потенциала каломельного электрода зависит от концентрации хлорида калия. Наиболее употребителен насыщенный каломельный электрод. Он заполняется насыщенным раствором хлорида калия. Недостатком такого электрода является зависимость потенциала от температуры, вызванная изменением растворимости хлорида калия:

$$E = 0,2438 - 6,5 \cdot 10^{-4} (t - 25), \text{ В}$$

Потенциал насыщенного каломельного электрода при 293К по отношению к нормальному водородному электроду равен + 0,2444В.

Хлоридсеребряный электрод состоит из стеклянного корпуса (1). В верхней части корпуса расположена серебряная проволока, покрытая слоем хлорида серебра(4). Внутри корпуса (3) и в верхнюю камеру (5) залит насыщенный раствор хлорида калия. Верхняя часть электрода соединяется с нижней асбестовым шнуром(6), пропитанным раствором KCl . Асбестовая нить (2) служит для гальванического контакта электрода с внешним раствором.

Потенциалопределяющая реакция:



Уравнение Нернста для хлоридсеребряного электрода имеет вид:

$$E_{AgCl/Ag} = E_{AgCl/Ag}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a(Ag^+) \quad (14)$$

В насыщенном растворе (пасте) из AgCl концентрация (точнее активность) ионов Ag^+ определяется растворимостью AgCl:

$$AgCl_{(к)} \Leftrightarrow Ag_{p-p}^+ + Cl^-$$

$$a_{Ag^+} = \frac{PP_{AgCl}}{a_{Cl^-}} \quad (14')$$

Концентрация ионов хлорида в насыщенном растворе KCl при постоянной температуре постоянна, и намного больше a_{Cl^-} за счет растворимости AgCl, поэтому остается неизменным и потенциал электрода. При 293К он равен +0,1988 В относительно нормального водородного электрода.

Поэтому

$$E_{AgCl/Ag} = E_{AgCl/Ag}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a(Ag^+) \quad (14'')$$

Лабораторная работа №1

Потенциометрическое определение концентрации нитратов в питьевой воде

Для измерения активности ионов NO_3^- в водных растворах используют в качестве индикаторного электрода мембранный нитратселективный электрод марки Элис-121 NO_3^- в паре с любым вспомогательным электродом. В качестве вспомогательного электрода обычно применяют хлоридсеребряный. Регистрирующей разность потенциалов прибор – любой высокоомный рН-метр – милливольтметр, иономер типа АНИОН-4100 или специальный нитратомер.

Анализируемый раствор не должен образовывать пленок и осадков на мембране электрода. Определению нитратов мешают значительные количества иодидов и бромидов.

Расчет концентрации нитратов можно выполнить методом

градуировочного графика или, проведя настройку (калибровку) нитратомера, сразу снять показания значений концентраций нитратов по шкале прибора.

Выполнение работы с использованием градуировочного графика

Приборы и реактивы

1. Иономер или нитратомер.
2. Нитратселективный электрод.
3. Хлоридсеребряный электрод сравнения.
4. Магнитная мешелка.
5. Мерные колбы на 250 мл, 100 мл.
6. Пипетки мерные на 10 мл, 25 мл.
7. Стаканы вместимостью 100 мл.
8. Нитрат калия «х.ч.» (ГОСТ 4217-77).
9. Раствор сульфата калия, 1 М.

Выполнение анализа

1. Приготовление стандартных (градуировочных) растворов

1.1. 0,1 М раствор KNO_3 : кристаллический KNO_3 предварительно просушивают при $106-110^\circ\text{C}$ до постоянной массы. Навеску 2,5275 г взвешивают на аналитических весах, переносят в мерную колбу на 250 мл, после растворения доводят до метки дистиллированной водой.

1.2. 10^{-2} М раствор KNO_3 : пипеткой отобрать 10 мл 0,1 М раствора KNO_3 в мерную колбу на 100 мл и довести до метки дистиллированной водой.

1.3. 10^{-3} М раствор KNO_3 : пипеткой отобрать 10 мл 10^{-2} М раствора KNO_3 в мерную колбу на 100 мл, довести до метки дистиллированной водой.

1.4. 10^{-4} М раствор KNO_3 : пипеткой отобрать 10 мл 10^{-3} М раствора KNO_3 в мерную колбу на 100 мл, довести до метки дистиллированной водой.

1.5. 10^{-5} М раствор KNO_3 : пипеткой отобрать 10 мл 10^{-4} М раствора KNO_3 в мерную колбу на 100 мл, довести до метки дистиллированной водой.

2. Построение градуировочного графика

40 мл каждого стандартного (градуировочного) раствора, начиная с раствора наименьшей концентрации (10^{-5} М), переносят в стакан емкостью 100 мл, погружают электроды.

Перед погружением электродов в первый градуировочный раствор их промывают три раза дистиллированной водой при интенсивном перемешивании в течение 5 мин. Затем электрод промывают градуировочным раствором, с которого предусмотрено начать калибровку. При переходе к раствору большей концентрации электроды промывают этим раствором.

Так как из вспомогательного электрода в анализируемый раствор попадает определенное количество насыщенного раствора хлорида калия, изменяется ионная сила раствора. Это может увеличить погрешность в измерении концентрации растворов. Поэтому необходимо избегать длительного времени установления потенциала электрода в анализируемом растворе, и используют раствор K_2SO_4

Максимальное время установления потенциала электрода не должно превышать двух мин.

По этой же причине объем анализируемой пробы не должен быть меньше 40 мл.

3. Результаты измерений записывают в таблицу

$C(\text{NO}_3^-)$, моль/л	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}
$pC(\text{NO}_3^-)$	5	4	3,02	2,05	1,13
E, мВ					

Строят градуировочный график E, мВ – $pC(\text{NO}_3^-)$.

Допустимое отклонение точек от прямой, характеризующей электродную функцию, не должно превышать 6 мВ.

4. Определение нитратов в исследуемом растворе

Отбирают мерной пипеткой 50 мл анализируемого раствора, переносят в стакан на 100 мл, погружают электроды, предварительно промытые дистиллированной водой (см. пункт 2), включают магнитную мешалку на 2-3 мин. Раствор выливают. Промывание электродов исследуемым раствором повторяют 2 раза. И лишь в третьей порции исследуемого раствора измеряют ЭДС (E).

5. Обработка результатов

Используя градуировочный график $E=f(pC)$ по величине E находят значение $pC(NO_3^-)$, а по нему – концентрацию нитратов в растворе ($C(NO_3^-)$, моль/л).

Содержание нитрата в исследуемом растворе (мг/л) рассчитывают по формуле:

$$X = C \cdot M_{NO_3^-} \cdot 1000$$

Где: C – концентрация нитратов, определенная по градуировочному графику, моль/л;

$M(NO_3^-)$ – молярная масса нитрата (62 г/моль).

Лабораторная работа №2

Определение фторидов в питьевой воде

Для определения суммарного содержания фтора в анализируемой воде используют электродную систему, состоящую из измерительного фторидного электрода, чувствительного к ионам фторида, и вспомогательного хлоридсеребряного электрода.

Измерение потенциала фторидселективного электрода проводят высокоомным рН-метром-милливольтметром, заменив стеклянный электрод на фторидселективный, или же специальным иономером.

Мешающее влияние алюминия и железа до массовой концентрации,

равной их предельно допустимой концентрации в питьевой воде, устраняется введением в анализируемую пробу буферного раствора, содержащего нитрат натрия и трилон Б, которые разрушают комплексы фтора и переводят весь присутствующий фтор в состояние фторида.

Выполнение работы с использованием градуировочного графика

Приборы и реактивы

1. Иономер типа ЭВ-74
2. Магнитная мешалка.
3. Электрод фторидный типа ЭФ –УІ.
4. Мерные колбы на 500 мл, 100 мл.
5. Пипетки мерные с делениями вместимостью 1, 2, 5, 10 и 20мл.
6. Стаканы стеклянные вместимостью 50 мл.
7. Колбы стеклянные с притертыми пробками.
8. Банки полиэтиленовые вместимостью 250, 500 и 1000 мл.
9. Натрий фтористый «х.ч.» или «ч.д.а.»,
10. Натрий уксуснокислый «х.ч.» или «ч.д.а.»,
11. Натрий хлористый «х.ч.» или «ч.д.а.»,
12. Натрий лимоннокислый трехзамещенный «ч.д.а.»,
13. Кислота уксусная «х.ч.» или «ч.д.а.»,
14. Вода дистиллированная,
15. Соль динатриевая этилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусной кислоты двухводная (трилон Б) «х.ч.» или «ч.д.а.».

Выполнение анализа

1. Приготовление стандартных (градуировочных) растворов

1.1. Приготовление основного стандартного 0,1 М раствора фтористого натрия.

В мерную колбу вместимостью 1000 мл помещают 4,1990 г

фтористого натрия, высушенного предварительно до постоянной массы при температуре 105°C , растворяют и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Этот раствор имеет величину $pF=1$ (массовую концентрацию $1,9 \text{ г/дм}^3$ фторида). Раствор хранят в полиэтиленовом сосуде с плотно закрытой пробкой. Срок хранения до 6 мес.

1.2. Для приготовления 10^{-2} М раствора фтористого натрия 10 см^3 основного стандартного раствора разбавляют дистиллированной водой до 100мл в мерной колбе. Этот раствор имеет величину $pF=2$ (массовую концентрацию 190 мг/дм^3).

1.3. Для приготовления 10^{-3} М раствора фтористого натрия разбавляют 10 мл 10^{-2} М до 100мл дистиллированной водой в мерной колбе. Данный раствор имеет величину $pF=3$ (массовую концентрацию 19 мг/дм^3).

1.4. Для приготовления 10^{-4} М раствора фтористого натрия, 10 мл 10^{-3} М раствора разбавляют дистиллированной водой до 100 мл в мерной колбе. Этот раствор имеет величину $pF=4$ (массовую концентрацию $1,9 \text{ мг/дм}^3$).

1.5. Для приготовления 10^{-5} М раствора фтористого натрия готовят разбавлением 10 мл 10^{-4} М раствора до 100мл дистиллированной водой в мерной колбе на 100мл. Этот раствор имеет величину $pF=5$ (массовую концентрацию $0,19 \text{ мг/дм}^3$). Все рабочие растворы готовят в день проведения анализа.

2. Приготовление ацетатного буферного раствора ($pH=5\pm 0,2$)

В мерную колбу вместимостью 500 мл потешают 92,00 г натрия уксуснокислого, 29,20 г натрия хлористого, 3,00 г натрия лимоннокислого, 0,30 г трилона Б и 8 см^3 уксусной кислоты, приливают 200-300 мл дистиллированной воды, растворяют соли и доводят объем до метки дистиллированной водой. pH раствора проверяют потенциометрически. Раствор следует хранить в холодильнике. Срок хранения до 3 мес.

3. Подготовка фторидселективного электрода к работе

Новый фторидный электрод следует предварительно выдержать погруженным в 10^{-3} М раствор фтористого натрия в течение суток, а затем тщательно промыть дистиллированной водой. Когда работа с электродом проводится ежедневно, его хранят, погрузив в 10^{-4} М раствор фтористого натрия. При длительных перерывах в работе электрод хранят в сухом виде.

4. Построение градуировочного графика

4.1. В стакан вместимостью 50 мл вливают 20 мл 10^{-2} М рабочего раствора ($pF=2$), помещают в раствор магнит от магнитной мешалки, приливают 10 мл ацетатного буферного раствора и измеряют установившееся стабильное значение потенциала в милливольтках при перемешивании раствора магнитной мешалкой. После этого электроды отмывают несколько раз в дистиллированной воде, сушат фильтровальной бумагой и дважды ополаскивают следующим раствором.

4.2. В другой стакан вместимостью 50 мл наливают 20 мл 10^{-3} М ($pF=3$) рабочего стандартного раствора, погружают в раствор магнит, приливают 10 мл ацетатного буферного раствора, включают магнитную мешалку и измеряют установившееся значение в милливольтках.

4.3. Далее аналогичным способом измеряют потенциалы электрода в 10^{-4} М рабочем стандартном растворе ($pF=4$) и в 10^{-5} М рабочем стандартном растворе ($pF=5$). При выполнении измерений необходимо следить за тем, чтобы на поверхности мембраны фтористого электрода не налипали пузырьки воздуха.

При измерении потенциалов рабочих стандартных растворов он должен изменяться от раствора к раствору на величину 56 ± 3 мВ. Если такая зависимость значения потенциала от величины pF не соблюдается, то фторидный электрод следует регенирировать вымачиванием в 10^{-3} М растворе фтористого натрия в течение суток, а затем тщательно отмыть дистиллированной водой.

5. Результаты измерений записывают в таблицу

pF	1	2	3	4	5
E, мВ					

По результатам измерений строят градуировочный график в координатах $E - pF$, откладывая по оси абсцис величину pF стандартных растворов, а по оси ординат – значение потенциала в милливольтгах. Градуировочный график следует проверять каждый раз перед работой по двум-трем точкам рабочих стандартных растворов. При построении градуировочного графика проверяют так же правильность работы фторидного электрода (крутизна характеристики электрода).

6. Проведение анализа

6.1. Подготовка к работе используемого рН-метра-милливольтметра или иономера.

В стакан вместимостью 50 мл пипеткой на 20 мл помещают аликвоту анализируемой воды (температура воды не должна отличаться от температуры стандартных растворов, по которым калибруют электрод, более чем на $2^{\circ}C$, в противном случае воду следует подогреть или охладить до требуемой температуры). Затем помещают в раствор магнит от магнитной мешалки, приливают 10 мл ацетатного буферного раствора и погружают в раствор тщательно промытые дистиллированной водой и анализируемой водой фторидный и вспомогательный электроды, следя за тем, чтобы к поверхности мембраны фторидного электрода не прилипали пузырьки воздуха. Перемешивают раствор магнитной мешалкой и считывают установившееся значение потенциала в милливольтгах.

6.2. Обработка результатов.

Используя градуировочный график $E=f(pC)$ по величине E находят значение $pC(F^-)$, а по нему – концентрацию фторидов в растворе ($C(F^-)$, моль/л).

Содержание фторидов в исследуемом растворе (мг/л) рассчитывают по формуле:

$$X = C \cdot M_{F^-} \cdot 1000$$

Где: C – концентрация фторидов, определенная по градуировочному графику, моль/л;

$M(F^-)$ – молярная масса нитрата (19 г/моль).

ПДК для фтора в питьевой воде не более 1 мг/дм³.

II. Потенциометрическое титрование

Потенциометрическое титрование – метод объемного (титриметрического) анализа, в котором точку эквивалентности устанавливают по изменению в процессе титрования ЭДС цепи, включающей в себя индикаторный электрод, электрод сравнения и исследуемый раствор. Сосуд, в котором проводят титрование, становится гальваническим элементом; индикаторный электрод и титруемый раствор действуют как один полуэлемент, а электрод сравнения – как другой полуэлемент.

Для определения объема титранта, соответствующего точке эквивалентности, строят кривые титрования, т.е. графики зависимости потенциала индикаторного электрода от объема добавленного титранта (рис. 5).

Концентрация определяемых ионов (веществ) изменяется в зависимости от объема прибавленного титранта неравномерно: сначала это изменение невелико, затем становится заметным и, наконец, в точке эквивалентности достигает наибольшего значения. ЭДС электрохимической ячейки (и потенциал индикаторного электрода) зависит от концентрации ионов в растворе, поэтому изменяется так же. Максимальное значение

потенциала (скачок потенциала) соответствует эквивалентному соотношению реагирующих веществ. Ордината точки перегиба на кривой титрования соответствует значению потенциала электрода, а абсцисса – объему титранта, израсходованного на реакцию.

Таким образом, потенциометрическое титрование – объемный (титриметрический) метод анализа, в котором точку эквивалентности определяют по характерному изменению величины ЭДС в процессе титрования, а не при помощи индикаторов.

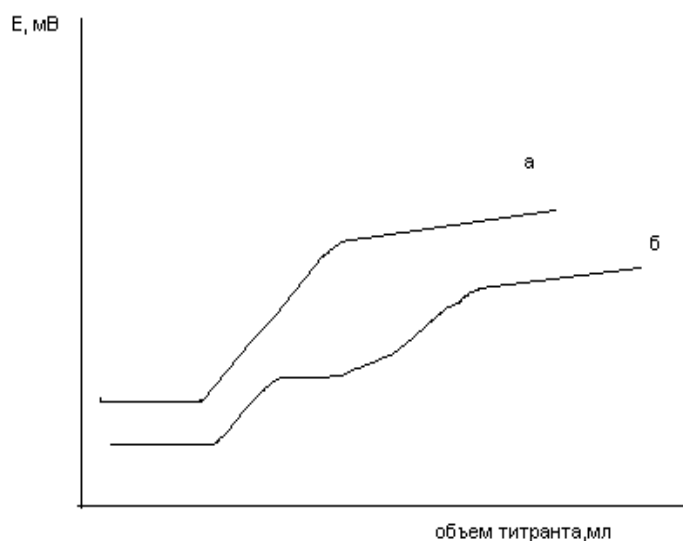


Рис. 5. Примеры кривых потенциометрического титрования:
а – одного компонента; б – смеси двух компонентов.

Преимущества потенциометрического титрования по сравнению с обычным таковы:

- 1) Можно титровать окрашенные и мутные растворы, когда цветные индикаторы неприменимы;
- 2) Сравнительно легко провести определение, не прибегая к предварительному разделению нескольких веществ в смеси. На кривой титрования фиксируется несколько скачков потенциала, по которым находят количество титранта, затраченного на взаимодействие с каждым компонентом раствора (рис. 5б).

Лабораторная работа №3
Учебно-исследовательская работа
Кислотно-основное
потенциометрическое титрование

1. Получите у преподавателя исследуемый раствор. Измерьте рН его на иономере. Сделайте вывод о характере среды.

2. Выберите титрант для определения общей кислотности или общей щелочности раствора.

3. Соберите установку для потенциометрического титрования. Проведите первое пробное титрование. На основе его результатов выберите оптимальный объем титруемого раствора и объем порций добавляемого титранта.

4. Проведите повторное титрование исследуемого раствора. Результаты титрования запишите в таблицу.

V титранта, мл	
рН	

По данным таблицы постройте кривую титрования.

5. Проведите анализ кривой титрования:

а) определите рН в точки эквивалентности и соответствующий объем титранта (V_T);

б) рассчитайте «общую щелочность» или «общую кислотность» в экв/л;

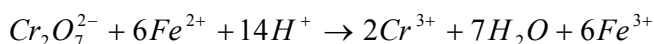
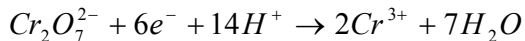
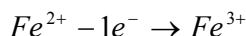
в) сделайте вывод о возможном составе раствора: содержит только кислоты; содержит только слабые кислоты; содержит смесь сильных и

слабых кислот; содержит гидролизующуюся соль; содержит слабые основания; содержит смесь сильных и слабых оснований;

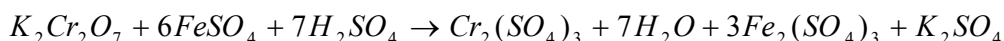
г) вывод аргументируйте необходимыми расчетами.

Лабораторная работа №4
Окислительно-восстановительное
потенциометрическое титрование
Определение железа (II) в присутствии железа (III)
бихроматометрическим методом

Определение железа (II) основано на титровании рабочим раствором бихромата калия в сернокислой среде. Индикаторный электрод – платиновый, электрод сравнения – хлоридсеребряный. При титровании протекает реакция:



В молекулярной виде:



Эквивалентная масса в реакциях окисления-восстановления (Э, г/моль) равна мольной массе М, деленной на число электронов n, которое участвует в полуреакции окисления восстановителя или восстановления окислителя.

$$Э = \frac{M}{n}$$

Выполнение работы

Приборы и реактивы

1. Установка для потенциометрического титрования.
2. Платиновый электрод.
3. Насыщенный хлоридсеребряный электрод сравнения.
4. Пипетка на 10 и 5 мл.
5. Мерная колба на 100 мл
6. Мерные цилиндры на 10 и 20 мл.
7. Раствор H_2SO_4 , 1М.
8. Рабочий раствор $K_2Cr_2O_7$, 0,01 М.

Выполнение титрования

В ячейку для титрования переносят 10 мл полученного у преподавателя раствора пробы, добавляют 30 мл дистиллированной воды и 10 мл 1М раствора серной кислоты. Погружают в раствор электроды, включают магнитную мешалку и титруют 0,01 М раствором бихромата калия.

Первое титрование является ориентировочным, титрант добавляют порциями по 1 мл. После добавления каждой порции титранта дают установиться показаниям прибора. Определяют объем титранта, соответствующий точке эквивалентности.

Далее приступают к точному титрованию: титрант добавляют порциями по 0,5 мл до объема на 1 мл меньше, чем это соответствует объему титранта в точке эквивалентности. После чего титрант добавляют по 0,1 мл. По достижении скачка потенциала титрование продолжают до тех пор, пока не убедятся в том, что изменение ЭДС незначительно.

По результатам титрования строят кривую титрования. По кривой определяют объем титранта в точке эквивалентности. Рассчитывают содержание железа (II) в пробе в г/л:

$$Fe(II), г / л = \frac{V_T \cdot N_T \cdot \mathcal{E}_{Fe}}{V_X}$$

Где: V_T – объем бихромата калия, пошедший на титрование, мл;

N_T – нормальность рабочего раствора бихромата калия, экв/л;

V_X – объем раствора, взятый на титрование, мл;

\mathcal{E}_{Fe} – эквивалентная масса железа, г/экв.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Сформулируйте принципы потенциометрического метода анализа.
2. Чем индикаторные электроды отличаются от электродов сравнения?
3. Установите соответствие:

Электрод	Формула Нернста
1. Стекланный	А. $E_{\frac{ок.}{восст.}} = E_{\frac{ок.}{восст.}}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{a_{ок.ф.}}{a_{восст.ф.}}$
2. Окислительно-восстановительный	Б. $E = \kappa + 0,059 \cdot \lg a_{H^+}$
3. Металлический	В. $E_{\frac{AgCl}{Ag}} = E_{\frac{Ag}{AgCl}}^0 - 0,059 \cdot \lg a_{Cl^-}$
4. Хлоридсеребрянный	Г. $E_{\frac{Zn^{2+}}{Zn}} = E_{\frac{Zn^{2+}}{Zn}}^0 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg a_{Zn^{2+}}$

4. Для определения рН растворов в качестве индикаторного электрода следует выбрать:
 - 1) Стекланный
 - 2) Каломельный
 - 3) Медный
 - 4) Платиновый
5. Какая реакция протекает на границе раздела «поверхность электрода – раствор» в названном в предыдущем задании электроде?
6. При потенциометрических измерениях в качестве электрода сравнения используют:
 - 1) Стекланный
 - 2) Каломельный
 - 3) Медный
 - 4) Платиновый

7. Какими свойствами должен обладать материал, из которого изготавливают:
а) жидкие мембраны, б) твердые мембраны для ионоселективных электродов?

8. Уравнение для потенциала мембранного Ca^{2+} - селективного электрода, содержащего внутренний раствор соли кальция определенной концентрации, имеет вид: $E = K + 0.059/2 \text{ pCa}^{2+}$.

Определите наклон графика зависимости E от pCa .

9. Какую систему электродов следует выбрать при потенциометрическом кислотно-основном титровании?

10. Какую систему электродов следует выбрать при окислительно-восстановительном потенциометрическом титровании?

11. При потенциометрическом титровании хлорид ионов раствором нитрата серебра протекает реакция: $\text{Cl}^- + \text{Ag}^+ = \text{AgCl} \downarrow$. Какой индикаторный электрод следует выбрать, чтобы зафиксировать точку эквивалентности? Изобразите ход кривой титрования.

12. Перечислите достоинства и недостатки ионометрии.

13. Аналитическим сигналом в потенциометрии является:

- | | |
|---|---|
| <input type="checkbox"/> Сила тока | <input type="checkbox"/> Электропроводность |
| <input type="checkbox"/> Количество электричества | <input type="checkbox"/> ЭДС электрохимической ячейки |

14. Индикаторный электрод – это электрод, потенциал которого:

- Остается постоянным в процессе измерений
- Есть функция от активности определяемых компонентов раствора
- Изменяется с изменением pH раствора

15. Для определения pH раствора в качестве индикаторного электрода надо выбрать:

- | | |
|--|--|
| <input type="checkbox"/> Металлический | <input type="checkbox"/> Хлорсеребряный |
| <input type="checkbox"/> Стекланный | <input type="checkbox"/> С мембраной из LaF_3 |

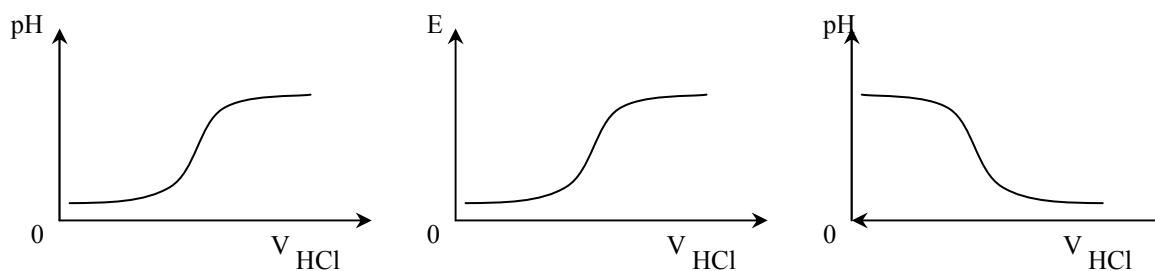
16. При определении в растворе хлоридов потенциометрическим титрованием раствором AgNO_3 в качестве индикаторного следует выбрать электрод:

- | | |
|-------------------------------------|---|
| <input type="checkbox"/> Стекланный | <input type="checkbox"/> Хлоридсеребряный |
| <input type="checkbox"/> Платиновый | <input type="checkbox"/> Серебряный |

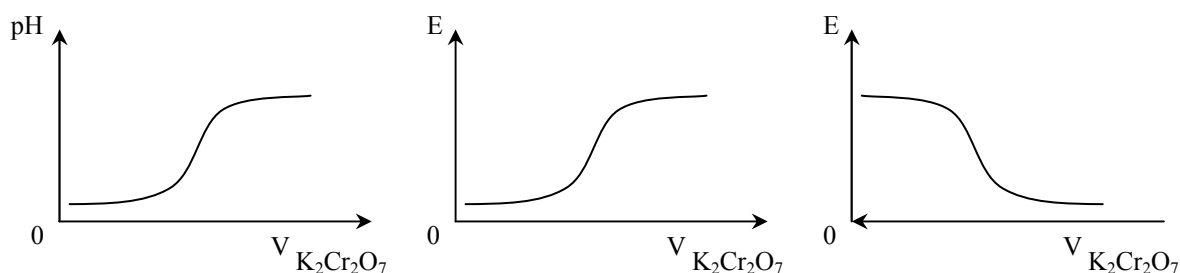
17. Допишите реакции и установите соответствие:

Реакция, протекающая в точке эквивалентности	Значение pH в точке эквивалентности
1. $\text{NaOH} + \text{HCl} =$	А. $\text{pH} > 7$
2. $\text{NH}_4\text{OH} + \text{HCl} =$	Б. $\text{pH} < 7$
3. $\text{NaOH} + \text{CH}_3\text{COOH} =$	В. $\text{pH} = 7$
4. $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 =$	Г. $\text{pH} \sim 7$

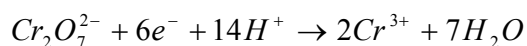
18. Кривая потенциметрического титрования раствора гидроксида натрия раствором хлористоводородной кислоты имеет вид:



19. Кривая потенциметрического титрования ионов Fe^{2+} раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в сернокислой среде имеет вид:



20. При потенциметрическом титровании бихромат-иона раствором сульфата железа (2) протекает реакция:



Рассчитайте эквивалентную массу бихромат-иона в этой реакции.

Литература

1. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии: Уч. пособие для вузов / Под ред. В.А. Рабинович и Х.М. Рубиной. – М.: Интеграл-Пресс, 2002. – 240 с.
2. Харитонов Ю. Я. Аналитическая химия (аналитика). В 2 т. Т. 2. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. Учеб. для вузов / Ю. Я. Харитонов – М.: Высш. шк., 2001.-615с. : ил.
3. Основы аналитической химии. В 2 т. Т. 2. Методы химического анализа: Учеб. для вуза / Ю.А. Золотов, Е.Н. Дорохова, В.И. Фееева и др. Под ред. Ю.А. Золотов – М.: Высш. шк., 2002.-351с. : ил.
4. Основы аналитической химии. Задачи и вопросы: Учеб. для вуза / В.И. Фееева, Ю.А. Барбалат, А.В. Гармаш и др.; Под ред. Ю.А. Золотов – М.: Высш. шк., 2002.-412 с. : ил

Челышева Светлана Фоминична
Васина Янина Александровна
Смельцова Ирина Леонидовна

Потенциометрия. Потенциометрическое титрование. Методические указания к лабораторным работам по химии для студентов направлений 020800 Экология и Природопользование, 280200 Защита окружающей среды.

Подписано к печати.
Бумага газетная. Печать трафаретная.
Формат 60x90/16, Усл. печ. л
Уч. изд. л . Тираж экз. Заказ

Нижегородский государственный архитектурно-строительный университет,
603600, Н.Новгород, Ильинская, 65.
Полиграфический центр ННГАСУ, 603600, Н.Новгород, Ильинская, 65.