



МИНОБРНАУКИ РОССИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Самарский государственный технический университет»
(ФГБОУ ВО «СамГТУ»)

К а ф е д р а аналитической и физической химии

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Методические указания
к лабораторным работам № 9, 10

Самара
Самарский государственный технический университет
2017

Печатается по решению методического совета химико-технологического факультета СамГТУ

УДК 543.554

Потенциметрические методы анализа: Метод. указ. к лаб. работам/
Сост. Б.М. Стифатов, Е.Ю. Мощенская. Самара; Самар. гос. тех. ун-т, 2017. -
31 с.: ил.

Рассмотрены теоретические основы потенциметрического анализа и способы его практического применения в прямом (ионометрия) и косвенном (потенциметрическое титрование) вариантах.

Указания рассчитаны на студентов, изучающих физико-химические методы анализа в рамках бакалавриата по направлениям 04.03.01, 04.03.02, 18.03.01, 18.03.02, 18.05.01, 19.03.01, 19.03.02 и 19.03.04.

УДК 543.554

Составитель канд. хим. наук Б.М. Стифатов,
канд. хим. наук Мощенская Е.Ю..
Рецензент канд. хим. наук А.Г. Назмутдинов

@ Б.М. Стифатов, Е.Ю. Мощенская,
составление, 2017

@ Самарский государственный
технический университет, 2017

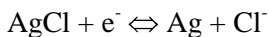
Цель работы: изучение теоретических основ и практических применений потенциометрии как одного из основных физико-химических методов анализа.

1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Потенциометрия – это совокупность методов физико-химического анализа, основанных на измерении электрохимического потенциала электрода, функционально связанного с концентрацией определяемого вещества, называемого **потенциалопределяющим**. Таким образом, интенсивноаналитического сигнала в потенциометрии является потенциал электрода.

Поскольку абсолютную величину потенциала отдельного электрода определить невозможно, то измеряют относительную величину потенциала данного электрода по отношению к известной величине потенциала эталонного электрода. Для этого составляют гальванический элемент из двух электродов, одним из которых является исследуемый электрод, а другим эталонный электрод, и измеряют электродвижущую силу (ЭДС) гальванического элемента. Это сделать не трудно, поскольку ЭДС – это разность потенциалов двух электродов, следовательно, измеряется в вольтах, как и напряжение, которое измеряют с помощью вольтметра.

Электрод, потенциал которого связан с концентрацией определяемого вещества, участвующего в электродном процессе, называют **индикаторным (ИЭ)**. Второй электрод - **электрод сравнения (ЭС)**, в качестве которого обычно используют электроды II рода, например хлорсеребряный электрод (ХСЭ). ХСЭ представляет собой серебряную проволоку, покрытую малорастворимой солью AgCl и помещенную в насыщенный раствор хлорида калия. В ХСЭ протекает реакция



Схематично ХСЭ записывается в виде $\text{Ag,AgCl} \mid \text{KCl}_{\text{нас}}$. Данный электрод удовлетворяет требованиям, предъявляемым к электродам сравнения, а именно имеет легко воспроизводимый потенциал, равный 0,222 В, независящий от состава исследуемого раствора.

Различают два основных класса индикаторных электродов.

1. **Электроды, на межфазных границах которых протекают электронообменные процессы.** К ним относят металлические электроды 1-го рода (серебряные, медные и др.) и инертные электроды

(платиновые, золотые) [1]. Зависимость равновесного потенциала таких электродов описывается уравнением Нернста:

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0 - \frac{RT}{zF} \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$$

где $E_{Ox/Red}$ – равновесный потенциал; $E_{Ox/Red}^0$ – стандартный потенциал; z – число электронов, участвующих в электродной реакции, a_{Ox} – активность окисленной формы вещества; a_{Red} – активность восстановленной формы вещества.

Уравнение указывает на зависимость электродного потенциала от концентрации ионов в растворе и от его температуры.

2. Электроды, на межфазных границах которых протекают ионообменные процессы - ионоселективные электроды (ИСЭ).

Основной частью ИСЭ является полупроницаемая мембрана, отделяющая внутреннюю часть электрода (внутренний раствор) от анализируемого и обладающая способностью пропускать преимущественно ионы одного вида. Во внутренний раствор погружен внутренний электрод сравнения. При погружении ИСЭ в анализируемый раствор мембрана контактирует с двумя растворами иона, например А, с активностями a_1 (анализируемый раствор) и a_2 (внутренний раствор). При этом на поверхностях мембраны происходят ионообменные процессы и возникают граничные потенциалы E_1 и E_2 , разность которых измеряется двумя электродами сравнения: внутренним и внешним (помещенным в анализируемый раствор):

$$E_M = E_1 - E_2 = \dots$$

Так как активность ионов во внутреннем растворе постоянна, то

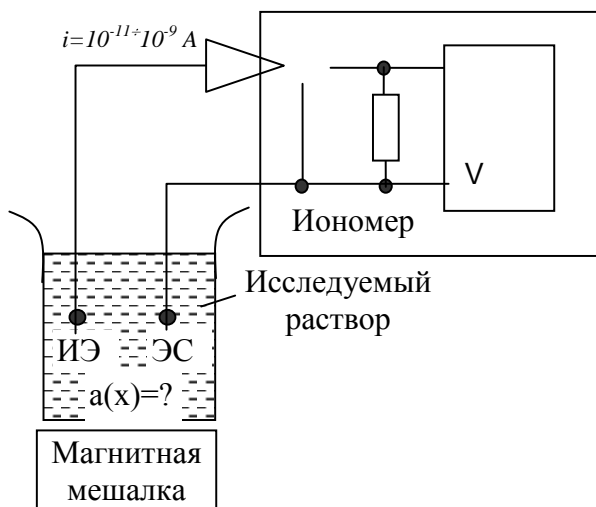
$$E_M = const + 0,059 \lg a_1.$$

Однако такая простая зависимость маловероятна, так как в растворе кроме анализируемых ионов присутствуют и другие ионы, например В и С, а мембрана в той или иной мере проницаема для них. Влияние на потенциал мембранного электрода других ионов учитывается в уравнении Никольского:

$$E_M = E^0 + \frac{0,059}{z} \lg \frac{a_A}{a_B + K_{AB} a_C}$$

где z_A, z_B, z_C – зарядные числа соответственно ионов А, В, С; $K_{A,B}, K_{A,C}$ – коэффициенты селективности, учитывающие влияние ионов В и С на E_M ; $const$ зависит от природы мембраны, поскольку включает величину граничного потенциала на внутренней стороне мембраны.

Для измерения ЭДС необходим электронный высокоомный вольтметр для того, чтобы ток в процессе измерения, протекающий через гальванический элемент, был предельно малым, в противном случае измеряемое значение потенциала индикаторного электрода будет значительно отличаться от равновесного значения. Промышленностью выпускаются аналоговые (стрелочные) и цифровые вольтметры с входным сопротивлением порядка $10^{11} - 10^{12}$ Ом (рис. 1). Эти приборы называются *иономерами*, рН-метрами, шкалы их калибруются в мВ и единицах показателя ионов (рХ). рН-метры можно использовать для измерения не только концентрации H^+ , но и других ионов, если использовать соответствующий ионочувствительный электрод.



Р и с. 1. Схема потенциометрических измерений
 ИЭ – индикаторный электрод; ЭС – электрод сравнения; У – усилитель тока; V – аналоговый или цифровой вольтметр; $a(x)$ – активность определяемого вещества.

При отсутствии иономера или для особо точных измерений потенциала следует воспользоваться компенсационным методом измерения ЭДС, например с помощью потенциометра Р363.

Если по измеренному равновесному потенциалу определяют активность ионов в растворе, такой вариант потенциометрии называют **прямой потенциометрией (ионометрией)**. Ионометрия основана на пересчете измеренного значения потенциала в концентрацию (активность) потенциалоопределяющих ионов с помощью уравнения Нернста. Потенциал рассчитывают как разность измеренной ЭДС и известной величины потенциала электрода сравнения. Величину E^0 для электродов I рода берут из физико-химических справочников. E^0 является неизвестной величиной для ИСЭ, например стеклянного электрода, так как в E^0 этих электродов в качестве составляющей входит потенциал асимметрии, учитывающий различие внутренней и внешней поверхности мембраны. Поэтому при работе с ИСЭ используют метод градуировки иономера по стандартному раствору или метод стандартной серии. В первом случае гальванический элемент погружают в стандартный раствор. На шкале иономера выставляют значение pX ($pX = -\lg a(X)$) данного стандартного раствора. Этим действием приводят в соответствие значение ЭДС и pX . После такой градуировки заменяют стандартный раствор на анализируемый аналогичной природы и измеряют его значение pX .

При использовании метода стандартной серии готовят серию растворов с известной концентрацией определяемого вещества. Растворы серии готовят так, чтобы величина pX испытуемого раствора находилась внутри интервала pX стандартной серии. Измеряют ЭДС (E) для каждого стандартного раствора, затем E_x для испытуемого раствора. Строят график зависимости $E = f(pX)$ по результатам измерения стандартной серии. По этому градуировочному графику находят pX определяемого вещества X , отвечающего E_x .

Косвенная потенциометрия (потенциометрическое титрование) заключается в косвенном использовании измерения электрохимического потенциала электрода, например, для определения момента химической эквивалентности определяемого вещества и вещества титранта. Для этого измеряют потенциал электрода, зависящий от концентрации определяемого вещества при каждом объеме добавленного титранта. По результатам измерения строят график зависимости потенциала от объема титранта, по которому графически находят эквивалентный объем титранта,

позволяющий рассчитать содержание определяемого вещества по формуле закона химической эквивалентности.

В потенциометрическом титровании используют реакции: кислотно-основные, окислительно-восстановительные, комплексообразования и осаждения. Индикаторный электрод выбирают в зависимости от типа химической реакции и природы потенциалопределяющих ионов. Применение потенциометрического фиксирования конечной точки титрования дает более точные результаты по сравнению с титрованием индикаторным методом, а также становится возможным титрование окрашенных и непрозрачных растворов.

Для определения конечной точки титрования (КТТ) используют различные способы. Наиболее простой состоит в построении графика зависимости потенциала от объема титранта и определения средней точки участка (CD) вертикального подъема интегральной кривой титрования (рис.2, а).

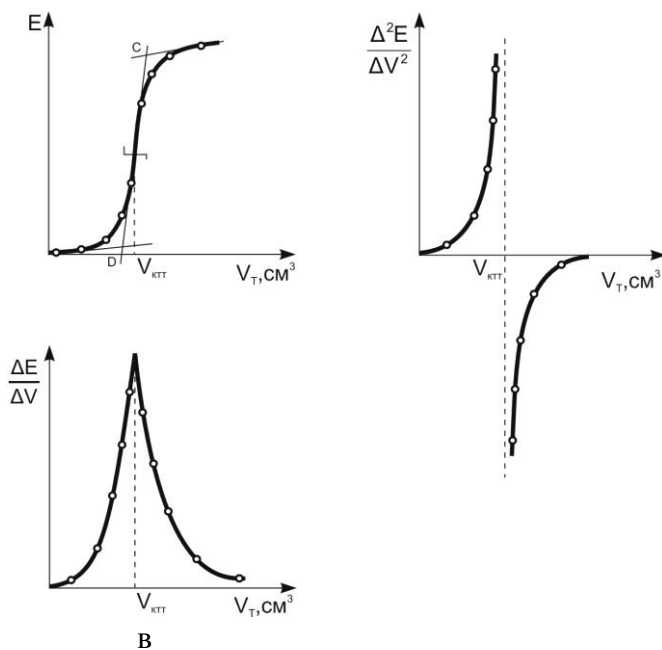


Рис. 2. Кривые потенциометрического титрования:
а) интегральная кривая титрования; б) дифференциальная кривая титрования (по первой производной); в) кривая титрования по второй производной.

Второй способ состоит в построении дифференциальной кривой титрования (рис.2, б), на котором КТТ соответствует максимуму зависимости $\Delta E/\Delta V=f(V_T)$. Наконец, вторая производная потенциала по объему ($\Delta^2 E/\Delta V^2$) в КТТ равна нулю (рис.2, в). Зная концентрацию титранта и его объем, пошедший на титрование, легко рассчитать количество анализируемого вещества.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №9.1	Ионометрическое определение фторид-ионов в минеральной воде с использованием фторселективного электрода
-----------------------------	--

Определение фторид-иона важно при анализе питьевой воды, биологических жидкостей, фармацевтических препаратов и т.д. Ионоселективный электрод (ИСЭ) на фторид-ион имеет кристаллическую мембрану из монокристалла фторида лантана, активированного фторидом бария и европия (для увеличения электропроводности). Внутренний раствор - NaF+NaCl. Электрод имеет нернстовскую электродную функцию в интервале рF от 1 до 6. Рабочий интервал рН исследуемого раствора составляет 4,5 – 8,0. Электрод обладает высокой селективностью и определению практически не мешают значительные количества ионов Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻, SO₃⁻, SO₄⁻ и др. Измерение концентрации фторид-иона можно провести методом стандартной серии путем измерения ЭДС (E, мВ) гальванического элемента составленного из фторселективного электрода и хлорсеребряного электрода сравнения. Содержание F⁻ иона находят по градуировочному графику зависимости $E = f(pF)$.

Приборы и реактивы

1. Стандартный раствор NaF, 0,1 М.
2. Пипетка объемом 5 см³, 2 шт.
3. Колба мерная объемом 50 см³, 4 шт.
4. Стакан объемом 50 см³, 5шт.
5. Ионометрический преобразователь И-500 (микро-процессорный рН-метр-иономер).
6. Индикаторный фторселективный электрод (ИЭ).
7. Хлорсеребряный электрод сравнения (ЭС).
8. Исследуемая проба - минеральная вода.

План выполнения работы

- 1) Ознакомиться с теоретическими основами потенциометрического метода анализа.
- 2) Проверить комплектность применяемых реактивов и приборов.
- 3) Ознакомиться с методикой измерений и расчетов.
- 4) Подготовить стандартную серию растворов.
- 5) Проверить подключение электродов к ионометрическому преобразователю И-500.
- 6) Включить И-500 и провести измерения содержания вещества в растворах стандартной серии.
- 7) Повторить измерения для исследуемого раствора.
- 8) По результатам измерений для стандартной серии построить градуировочный график зависимости $E = f(pF)$ и установить по нему содержание фторид-иона в исследуемом растворе.
- 9) Оформить отчет о проделанной работе и оценить результат анализа у преподавателя.
- 10) Привести в порядок рабочее место и сдать его дежурному лаборанту.

Выполнение работы

1. Подготовить серию стандартных (градуировочных) растворов методом последовательного разбавления исходного стандартного 0,1М раствора NaF. Для этого в химический стакан с надписью « 10^{-1} » налить из склянки исходный стандартный раствор приблизительно на 2/3 вместимости стаканчика. Раствор с $c(F^-) = 10^{-2}$ моль/л готовят в мерной колбе на 50 мл с этикеткой «0,01». Для этого из исходного 0,1М раствора отбирают аналитической пипеткой на 5 мл аликвотную часть, переносят ее в колбу на 50 мл и разбавляют дистиллированной водой до риски. В результате получают стандартный 0,01М раствор, который переливают в стаканчик с этикеткой « 10^{-2} ». Из этого раствора отбирают пипеткой на 5 мл аликвотную часть и снова разбавляют в колбе на 50 мл, получая 0,001 М раствор, который переливают в стаканчик с надписью « 10^{-3} ». Аналогичным образом из этого раствора получают 0,0001 М раствор в стаканчике « 10^{-4} », а из него 0,00001М раствор в стаканчике « 10^{-5} ».

2. Подготовить электроды к измерениям. Для этого необходимо снять полиэтиленовые колпачки с фторселективного (ИС) и

хлорсеребряного (ЭС) электродов, промыть ЭС и ИЭ в стаканчике с дистиллированной водой и высушить фильтровальной бумагой.

3. Измерить значение E (мВ) в каждом растворе стандартной серии и исследуемом растворе (минеральной воде). Для этого необходимо поместить стаканчик с раствором стандартной серии на подставку и погрузить в него электродную пару ИС+ЭС так, чтобы оба электрода не касались стенок и дна стаканчика. Измерения начинают от самого разбавленного раствора « 10^{-5} » до самого концентрированного « 10^{-1} », заканчивая измерения испытуемым раствором.

Измерения проводят с помощью ионометрического преобразователя И-500, откалиброванного (**преподавателем!**) по двум стандартным растворам по методике, приведенной в приложении №1 к данным методическим указаниям.

Для проведения измерений необходимо включить прибор клавишей «0/1». О подключении свидетельствует звуковой сигнал и мигание окна «ИЗМЕРЕНИЕ» на дисплее прибора. Прибор может работать автономно от заряженного аккумулятора или от внешнего источника тока. В случае слабого звукового сигнала и слабой подсветки дисплея необходимо подзарядить прибор. Для этого его необходимо подключить к электросети через зарядное устройство.

Для измерения концентрации F-иона нажимают клавишу « $\leftarrow \downarrow$ ». Загорается окно дисплея, на котором отображается в верхней части измеряемый ион «F», а в левой нижней части – соответствующее данному раствору значение ЭДС измерительного гальванического элемента.

Полученный результат измерения следует занести в таблицу, после чего отключить прибор клавишей «0/1».

Таблица 1

Раствор	Результат измерения E , мВ
« 10^{-5} »	
...	
«контр. р-р»	

4. Заменить исследованный раствор на следующий. При смене раствора поднять держатель с электродами, промыть электроды в стаканчике с дистиллированной водой, высушить электроды фильтровальной бумагой и погрузить электродную пару в новый раствор. Измерить E раствора, повторив действия, предусмотренные

п.3 и занести данные в таблицу. Аналогично провести измерения в остальных растворах, закончив измерения контрольным раствором – минеральной водой.

5. После окончания измерений мембрану ИЭ тщательно промыть дистиллированной водой, Надеть предохранительные колпачки на ИЭ и ЭС закрыть, электроды погрузить в стаканчик с дистиллированной водой.

6. Построить градуировочный график в зависимости E от pF (рис.3). По градуировочному графику определить предел обнаружения $F_{иона}$, как значение ($pF_{п.о.}$), при котором нарушается линейная зависимость $E = f(pF)$.

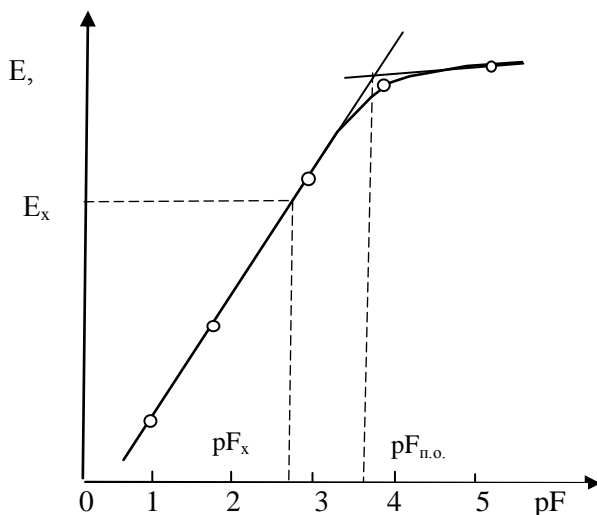


Рис.3. Градуировочный график $E = f(pF)$

7. С помощью градуировочного графика (рис.3) определить содержание фторид-ионов в исследуемом растворе как

$$c_x(F) = 10^{-pF}, \text{ моль/дм}^3;$$
$$T_x(F) = c_x(F) \cdot M(F), \text{ г/дм}^3.$$

8. Оформить отчет о проделанной лабораторной работе, сделать вывод о полученном результате анализа и проверить отчет у преподавателя.

Сущность анализа

Измерение содержания иона кальция (Ca^{2+}) имеет особое значение для определения жесткости воды. Природная вода из-за наличия в ней различных растворимых солей Ca^{+2} и Mg^{+2} (преимущественно гидрокарбонатов, сульфатов, хлоридов) обладает так называемой «жесткостью». Жесткая вода придает ощущение жесткости шерсти и шерстяным изделиям, приводит к неприятному вкусу сваренным в ней продуктам. Жесткая вода непригодна для питания паровых котлов и применения в химической технологии, а также для других технических целей, например, для затворения глин в производстве керамики или бетонных смесей в производстве железобетонных конструкций. Поэтому определение жесткости воды и ее своевременное устранение имеет большое практическое значение.

Кальцевую жесткость воды можно установить методами фотометрии пламени или ионометрии (потенциометрический анализ) с ионоселективным электродом на ион кальция.

Общую жесткость воды определяют методом комплексонометрического титрования. За единицу общей жесткости воды принят один ммоль эквивалентов солей магния, кальция, содержащихся в 1 л воды. Разность значений общей и кальциевой жесткости дает величину магниевой жесткости, обусловленной содержанием ионов магния в воде.

Различают природную воду очень мягкую с общей жесткостью до 1,5 ммоль/л; мягкую – от 1,5 до 4 ммоль/л; средней жесткости – от 4 до 8 ммоль/л; жесткую – от 8 до 12 ммоль/л; очень жесткую – свыше 12 ммоль/л.

Особой жесткостью отличается морская и океанская вода. Например, кальциевая жесткость воды в Черном море составляет 12 ммоль/л, магниевая - 53,5 ммоль/л, а общая – 65,5 ммоль/л. В Каспийском море эти величины равны 34,4; 30,0 и 66,4 ммоль/л. В океане средняя жесткость - 22,5; 108; 130,5 ммоль/л.

В соответствии с ГОСТом жесткость воды хозяйственно-питьевых водопроводов не должна превышать 7 ммоль/л.

Измерение концентрации Ca^{2+} -иона можно провести методом

стандартной серии путем измерения ЭДС (E , мВ) гальванического элемента составленного из кальций-селективного электрода и хлорсеребряного электрода сравнения. Содержание Ca^{2+} -иона находят по градуировочному графику зависимости $E = f(p\text{Ca})$.

Ионоселективный электрод (ИСЭ) на ион кальция имеет мембрану, пропитанную в качестве жидкого ионита кальциевой солью алкилфосфорной кислоты, растворенную в диалкилфенилфосфонате. Внутренний раствор – CaCl_2 . Электрод имеет нернстовскую электродную функцию в интервале $p\text{Ca}$ от 1 до 6. Рабочий интервал рН исследуемого раствора составляет 4,5 – 8,0. Электрод обладает высокой селективностью и определению практически не мешают значительные количества ионов Cl^- , Br^- , NO_3^- , SO_3^- , SO_4^- и др.

Приборы и реактивы

- 1 Стандартный раствор CaCl_2 , 0,1М.
- 2 Пипетка объемом 5 см^3 , 2 шт.
- 3 Колба мерная объемом 50 см^3 , 4 шт.
- 4 Стакан объемом 50 см^3 , 5шт.
- 5 Ионметрический преобразователь И-500 (микро-процессорный рН-метр-иономер).
- 6 Индикаторный Са-селективный электрод (ИЭ).
- 7 Хлоридсеребряный электрод сравнения (ЭС).
- 8 Исследуемая проба - минеральная вода.

План выполнения работы

1. Ознакомиться с теоретическими основами потенциометриического метода анализа.
2. Проверить комплектность применяемых реактивов и приборов.
3. Ознакомиться с методикой измерений и расчетов.
4. Подготовить стандартную серию растворов.
5. Проверить подключение электродов к ионметрическому преобразователю И-500.
6. Включить И-500 и провести измерения содержания вещества в растворах стандартной серии.
7. Повторить измерения для исследуемого раствора.
8. По результатам измерений для стандартной серии построить градуировочный график зависимости $E = f(p\text{Ca})$ и установить по нему

содержание иона кальция в водопроводной воде.

9. Оформить отчет о проделанной работе и оценить результат анализа у преподавателя.

10. Привести в порядок рабочее место и сдать его дежурному лаборанту.

Выполнение работы

1. Выполнить работу в отношении иона Ca^{2+} аналогично последовательности выполнения, изложенной в п.1-7 лабораторной работы № 9.1.
2. Рассчитать кальциевую жесткость водопроводной воды как $J_{\text{Ca}} = 2c(\text{Ca}^{2+})$, ммоль/л.
3. Сделать вывод о проделанном анализе.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 10	Определение содержания сильных кислот в растворе методом потенциометрического титрования
--------------------------	---

Сущность анализа

Потенциометрическое титрование основано на регистрации изменения потенциала индикаторного электрода в процессе титрования. Конечную точку титрования (КТТ) находят графически по графику зависимости потенциала от объема добавленного титранта (см рис.2). В потенциометрическом титровании используют кислотно-основную, окислительно-восстановительную, комплексообразовательную и осадительную реакции.

Определение содержания в растворе кислот, оснований и гидролизующихся солей осуществляют, потенциометрически регистрируя изменение концентрации H^+ -ионов в процессе кислотно-основной реакции титрования.

Изменение концентрации H^+ -ионов измеряют с помощью двухэлектродной системы, состоящей из индикаторного **стеклянного электрода** (ИЭ) и хлорсеребряного электрода, как электрода сравнения (ЭС) (рис. 4):

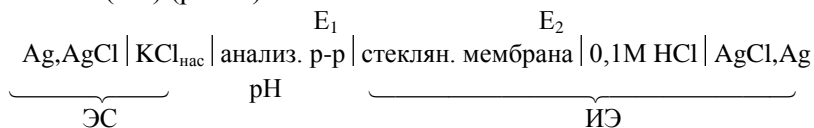


Рис.4. Схема измерения рН

Стеклянный электрод – это ионоселективный электрод, имеющий мембрану, чувствительную к содержанию H^+ -ионов. Мембрана, имеет вид стеклянного шарика, припаянного к стеклянному полуму корпусу электрода. Внутри корпуса находится стандартный раствор (0,1М HCl) с известной и постоянной концентрацией ионов H^+ и внутренний хлорсеребряный электрод (серебряная проволока, покрытая слоем малорастворимой соли AgCl), к которому прикреплен соединительный провод электрода, заканчивающийся штекером.

Мембрана выполнена из особого сорта стекла и представляет собой трехмерную сетку из атомов кремния и кислорода. Пустоты в мембране заполнены катионами щелочных металлов. Чувствительностью к протонам обладает только хорошо вымоченная мембрана, поэтому перед измерениями ИЭ выдерживают в воде или слабом растворе HCl. При этом на поверхностях мембраны образуются тонкие ($\sim 10^{-4}$ мм) слои гидратированного геля, где пустоты заполняются протонами. Эти слои разделены сухим слоем стекла ($\sim 10^{-1}$ мм), куда не проходят H^+ .

Перенос тока через сухой слой стекла носит ионный характер за счет движения ионов щелочных металлов от одной пустоты к другой. Внутри обоих слоев геля ток переносится ионами водорода и щелочных металлов. На каждой поверхности раздела геля и раствора прохождение тока сопровождается переносом протонов. В результате возникают потенциалы на поверхностях мембраны E_1 и E_2 , определяемые активностью протонов соответственно в исследуемом и внутреннем растворах.

Приборы и реактивы

1. Ионметрический преобразователь И-500 (микро-процессорный рН-метр-иономер).
2. Индикаторный электрод (ИЭ), стеклянный.
3. Электрод сравнения (ЭС), хлорсеребряный.
4. Пипетка аналитическая на 25 см^3 .
5. Микродозатор на $0,5\text{ см}^3$.
6. Стакан вместимостью 50 см^3 .
7. Колба мерная вместимостью 100 см^3 .
8. Гидроксид натрия (титрант), 0,05М раствор.
9. Буферный раствор, рН=1,68.
10. . Буферный раствор, рН=9,18.

План выполнения работы

- 1) Ознакомиться с теоретическими основами потенциометрического метода анализа.
- 2) Проверить комплектность применяемых реактивов и приборов.
- 3) Ознакомиться с методикой измерений и расчетов.
- 4) Подготовить исследуемый раствор.
- 5) Проверить подключение электродов к ионометрическому преобразователю И-500.
- 6) Включить И-500 и провести измерения рН исследуемого раствора в процессе титрования.
- 7) По результатам измерений построить график интегральной кривой титрования $pH = f(V_{\text{титранта}})$ и установить по нему значение эквивалентного объема титранта $V_{\text{экв1}}$.
- 8) Построить график дифференциальной кривой титрования $\Delta pH/\Delta V = f(V_{\text{титранта}})$ и установить по нему значение эквивалентного объема титранта $V_{\text{экв2}}$.
- 9) Рассчитать массу кислоты в растворе по значениям $V_{\text{экв1}}$ и $V_{\text{экв2}}$.
- 10) Оформить отчет о проделанной работе и оценить результат анализа у преподавателя.
- 11) Привести в порядок рабочее место и сдать его дежурному лаборанту.

Выполнение работы

1. Получить анализируемый раствор в мерную колбу на 100 см³, долить до метки дистиллированной водой и тщательно перемешать. Перенести пипеткой на 25 мл аликвотную часть анализируемого раствора кислоты в стаканчик на 50 см³ (надпись «иссл.»), аккуратно погрузить магнитный стержень, стаканчик установить на магнитную мешалку и включить перемешивание.

2. Подготовить электроды к измерениям. Для этого необходимо снять полиэтиленовые колпачки с индикаторного стеклянного электрода (ИЭ) и хлорсеребряного электрода сравнения (ЭС), промыть ЭС и ИЭ в стаканчике с дистиллированной водой и высушить фильтровальной бумагой.

3. Измерить значение рН в исследуемом растворе до начала титрования. Измерения проводят с помощью ионометрического преобразователя И-500, откалиброванного (**преподавателем!**) по двум

стандартным растворам по методике, приведенной в приложении №1 к данным методическим указаниям.

Для проведения измерений необходимо включить прибор клавишей «0/1» на все время титрования. О подключении свидетельствует звуковой сигнал и мигание окна «ИЗМЕРЕНИЕ» на дисплее прибора. Прибор может работать автономно от заряженного аккумулятора или от внешнего источника тока. В случае слабого звукового сигнала и слабой подсветки дисплея необходимо подзарядить прибор. Для этого его необходимо подключить к электросети через зарядное устройство.

Для измерения pH нажимают клавишу « \leftarrow ». Загорается окно дисплея, на котором отображается в верхней части измеряемый ион «ион H^+ », а в левой нижней части – соответствующее данному раствору значение pH. Полученный результат измерения pH следует занести в таблицу №2.

Таблица 2

Результаты титрования

Объем раствора титранта, см ³	pH	Δ pH	ΔV , см ³	Δ pH/ ΔV
0,0				
0,5				
.....				

4. Из склянки (надпись «NaOH») раствор титранта объемом примерно 5 см³ перелить в стакан (надпись «NaOH»), из стакана с помощью микродозатора по 0,5 см³ добавлять в исследуемый раствор (правила работы с микродозатором см. приложение). После каждой порции титранта дать установиться показаниям иономера и занести в таблицу объем титранта и соответствующее этому объему значение pH.

По достижении скачка титрования, титрование продолжают до тех пор, пока изменение pH станет незначительным после чего отключить прибор клавишей «0/1».

Для подтверждения результата титрование необходимо повторить.

5. По результатам титрования построить интегральную кривую титрования $pH = f(V)$ (см. рис.2, а) и дифференциальную кривую титрования $\Delta pH/\Delta V = f(V)$ (см. рис.2, б). По кривым титрования найти конечную точку титрования (точку эквивалентности) и

соответствующий этой точке объем титранта $V_{\text{ктт}}$. Зная концентрацию титранта, рассчитать массу кислоты $m(X)$ в мерной колбе по формуле

$$m(X) = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) \cdot M(1/zX) \cdot V_{\text{МК}}, z}{1000 \cdot V_{\text{пип}}}$$

где $c(\text{NaOH})$ – молярная концентрация раствора NaOH, моль/л; $M(1/zX)$ – молярная масса эквивалента кислоты, г/моль; $V_{\text{МК}}$ – объем мерной колбы, мл; $V_{\text{пип}}$ – объем пипетки, мл.

7. Сделать вывод о полученных результатах работы.

Контрольные вопросы

1. Природа аналитического сигнала в потенциометрии. Уравнение аналитического сигнала.
2. Принцип работы индикаторных электродов и электродов сравнения.
3. Методы измерения электродного потенциала индикаторного электрода.
4. Мембранные индикаторные электроды. Уравнение аналитического сигнала
5. Ионмеры, рН-метры, принцип работы приборов. Объяснить причину необходимости калибровки и процедуру калибровки иономера.
6. Прямой и косвенный варианты потенциометрического анализа. Особенности применения.
7. Способы установления конечной точки титрования (точки эквивалентности). Реакции титрования и их влияние на электродный потенциал.

Библиографический список

1. Аналитическая химия. В 2ч. Ч.2. Физико-химические методы анализа: Практикум. / В.В. Слепушкин, Б.М. Стифатов, Ю.В. Рублинецкая, Е.Ю. Мошенская. Самара: Самар. гос. тех. ун-т, 2011.-286 с.
2. Аналитическая химия. В 3 т. Т. 1. Методы идентификации определения веществ: учеб. для студ. высш. учеб. заведений / [А.А. Блюстин и др.]; под ред. Л.Н. Москвина. – М.: Издательский цент «Академия», 2008.
3. Коренман Я.И. Практикум по аналитической химии. Анализ пищевых продуктов: В 4-х кн. - Кн.2. Оптические методы анализа. – М.: КолосС, 2005. – 288 с.
4. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2-х кн. Кн.2. Физико-химические методы анализа.- М., Высш. школа, 2004. 494 с.
5. Васильев В.П. Практикум по аналитической химии. М., Химия, 2004, 328 с.

Работа с преобразователем ионометрическим И-500

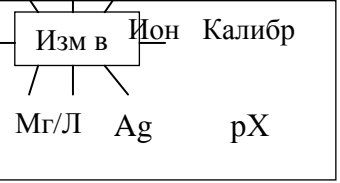
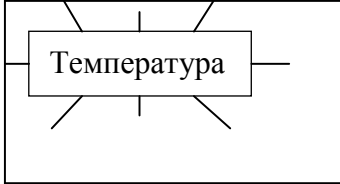

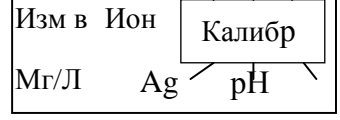
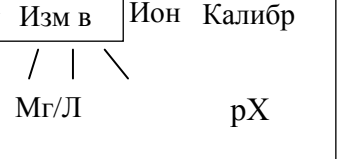
1. Градуировка преобразователя для работы с ионоселективными измерительными электродами и измерение концентрации ионов.

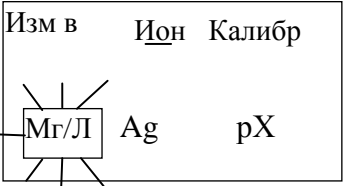
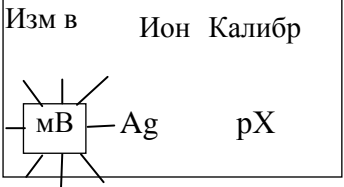
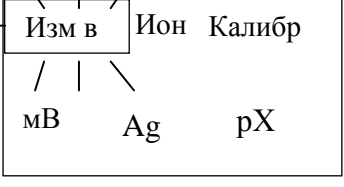
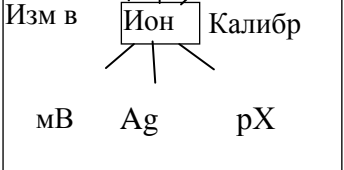
Градуировка преобразователя проводится по двум градуировочным растворам [Ст 1] и [Ст 2], значения концентрации которых находятся в диапазоне измерения подключенного ионоселективного электрода. Для достижения большей точности измерения рекомендуется использование растворов со значениями концентраций вблизи нижней [Ст 1] и верхней границ [Ст 2] границ диапазона измерений. Градуировку выполняют для каждого ионоселективного электрода в соответствующем режиме термокомпенсации. **Режим термокомпенсации применяется в случае, когда градуировка и измерение проводятся в резко отличающихся температурных условиях.** Поэтому градуировку начинают с отключения режима термокомпенсации.

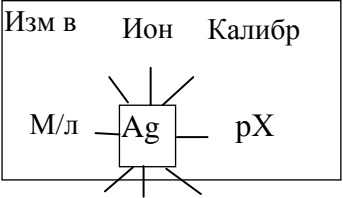
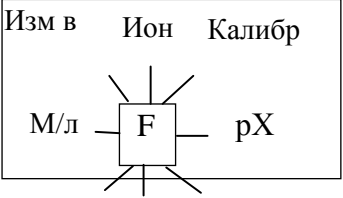
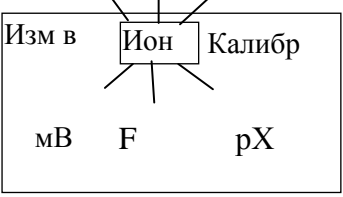
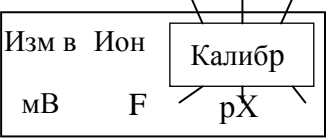
Последовательность действий при градуировке И-500 и соответствующие им изображения на табло прибора представлены в таблице П 1.1.

Таблица П 1.1

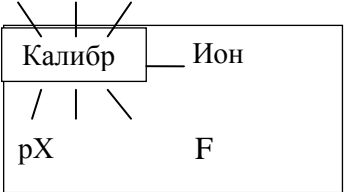
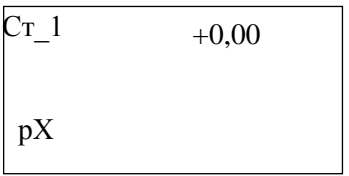
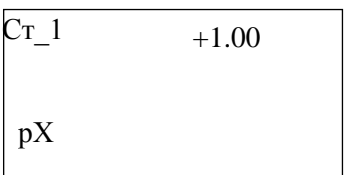
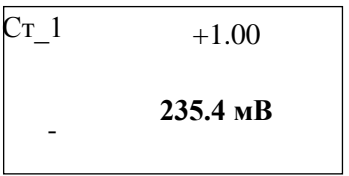
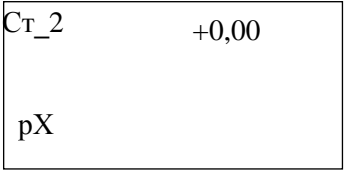
Последовательность действий	Изображение на табло
1.1. Включить преобразователь нажатием клавиши «0/1»	
1.2. Нажимают клавишу «<» или «>» для активизации окна «Параметры»	

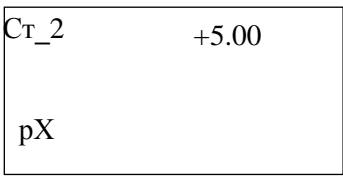
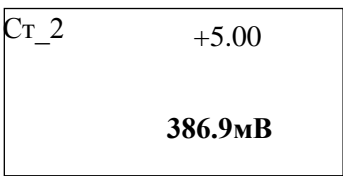
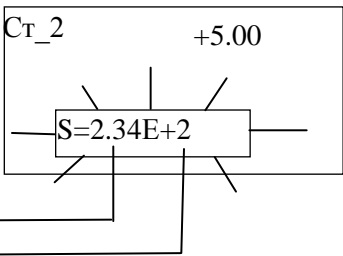
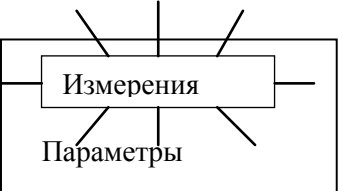
<p>1.3. Нажатием клавиши «\leftarrow» перейти в меню параметров (изм.в, ион, калибр.)</p>	
<p>1.4. Нажимают клавишу «\rightarrow» три раза для активизации окна «Температура»</p>	
<p>1.5. Нажимают клавишу «\leftarrow» для перехода в состояние задания режима термокомпенсации.</p>	
<p>1.6. Нажимают клавишу «\leftarrow», подтверждая выбранный <i>отключенный</i> режим термокомпенсации.</p>	
<p>1.7. Двухкратным нажатием клавиши «\leftarrow» перейти в подменю «Изм.в»</p>	

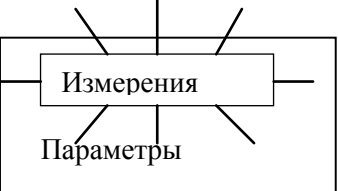
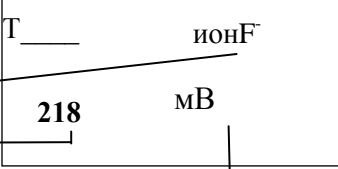
<p>1.8. Нажатием клавиши «\blacktriangleleft» перейти в подменю выбора единиц, в которых будет выполняться измерение.</p>	 <p>Изм в <u>Ион</u> Калибр</p> <p>— Мг/л — Ag рХ</p>
<p>1.9. Клавишами «\blacktriangleleft» или «\blacktriangleright» перейти в подменю «Изм.в» (мВ, мг/л, М/л, рН) устанавливаются единицы измерения, например, «мВ» для измерения ЭДС гальванического элемента из данного ионоселективного электрода и электрода сравнения.</p>	 <p>Изм в Ион Калибр</p> <p>— мВ — Ag рХ</p>
<p>1.10. Нажатием клавиши «\blacktriangleleft» подтвердить выбор единицы измерения.</p>	 <p>Изм в <u>Ион</u> Калибр</p> <p>/ \ мВ Ag рХ</p>
<p>1.11. Клавишей «\blacktriangleright» перейти в подменю «Ион».</p>	 <p>Изм в <u>Ион</u> Калибр</p> <p>мВ Ag рХ</p>

<p>1.12. Нажатием клавиши «\blacktriangleleft» войти в подменю «Ион».</p>	
<p>1.13. Клавишами «\blacktriangleleft» или «\blacktriangleright» перейти в подменю «Ион» к химическому символу измеряемого иона, например «F».</p>	
<p>1.14. Нажимают клавишу «\blacktriangleleft» для восстановления окна параметров, в котором в подменю «Ион» уже будет установлено «F»</p>	
<p>1.15. Нажимают два раза клавишу «\blacktriangleright» для перехода в подменю «Калибр»</p>	

Продолжение табл. III.1

<p>1.16. Нажимают клавишу «\leftarrow» для вызова окна калибровки</p>	
<p>1.17. Нажимают клавишу «\rightarrow» для вызова из подменю «Калибр» окна задания концентрации первого градуировочного раствора [Ст 1].</p>	
<p>1.18. Клавишами «\leftarrow» «\rightarrow» вводят концентрацию первого градуировочного раствора [Ст 1] (например, с $c(F) = 0,1$ моль/л, для которого $pF = -\lg c(F) = 1$)</p>	
<p>1.19. Нажимают клавишу «\leftarrow» - преобразователь регистрирует сигнал от электрода, погруженного в первый градуировочный раствор [Ст 1] в мВ.</p>	
<p>1.20. Нажимают клавишу «\leftarrow» после установления показаний электрода, погруженного в первый градуировочный раствор [Ст 1], вызывая окно задания концентрации второго градуировочного раствора [Ст 2].</p>	

<p>1.21. Клавишами «\leftarrow»«\rightarrow» вводят концентрацию второго градуировочного раствора [Ст 2] (например, с $c(F) = 10^{-5}$ моль/л, для которого $pF = -\lg c(F) = 5$)</p>	
<p>Электроды вынимают из раствора Ст1, тщательно ополаскивают дистиллированной водой и раствором Ст2 и помещают в стаканчик с раствором Ст2.</p> <p>1.22. Нажимают клавишу «\leftarrow» - преобразователь регистрирует сигнал от электрода, погруженного в первый градуировочный раствор [Ст 2] в мВ.</p>	
<p>1.23. Нажимают клавишу «\leftarrow» после установления показаний электрода, погруженного в градуировочный раствор Ст2. На дисплее индицируется значение S-крутизны данной электродной системы, которое состоит из:</p> <ul style="list-style-type: none"> - мантиссы _____ - экспоненты _____ 	
<p>1.24. Нажимают клавишу «\leftarrow» для сохранения проведенной градуировки в памяти прибора (сохраняется последняя градуировка).</p>	

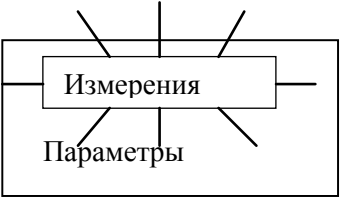
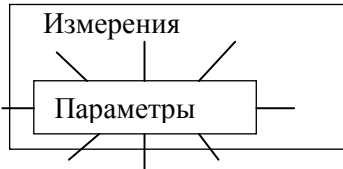
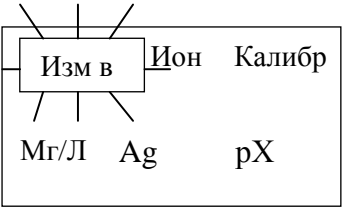
<p>Повторную градуировку преобразователя выполняют в следующих случаях:</p> <ul style="list-style-type: none"> - после измерения агрессивных растворов; - при выходе из строя и замене электродов; - после технического обслуживания и замене преобразователя. 	
<p>1.25. Нажимают клавишу «\blacktriangleleft» для сохранения проведенной градуировки в памяти прибора (сохраняется последняя градуировка).</p>	
<p>Измерения E(мВ) растворов выполняется после градуировки преобразователя с соответствующим измерительным электродом по пп.1.1-1.25. Измерения выполняются в том режиме термокомпенсации, в котором была выполнена градуировка. Электроды ополаскивают тестируемым раствором и погружают их в емкость для измерений.</p>	
<p>1.26. Нажимают клавишу «\blacktriangleleft» для перехода преобразователя в режим измерения. На дисплее отображается:</p> <ul style="list-style-type: none"> - измеряемый ион; - результат измерения; - единицы измерения 	

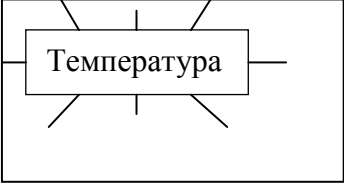
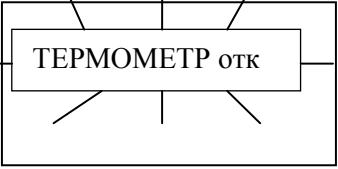
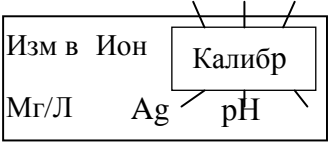
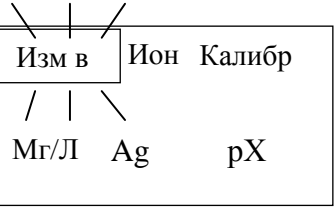
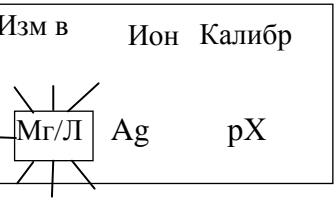
2. Градуировка преобразователя и измерение рН

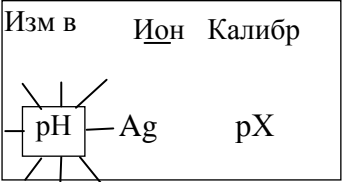
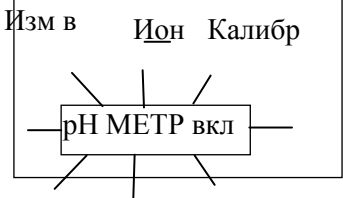
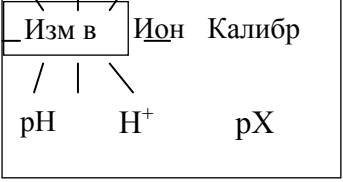
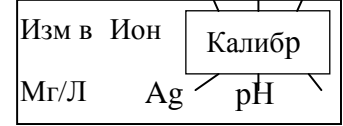
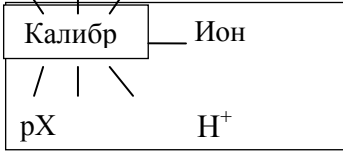
Градуировка преобразователя проводится по двум градуировочным растворам [Ст 1] и [Ст 2], значения рН которых соответствуют нижней [Ст 1] и верхней границ [Ст 2] границ диапазона измерений. Режим термокомпенсации применяется в случае, когда градуировка и измерение проводятся в резко отличающихся температурных условиях. Поэтому градуировку начинают с отключения режима термокомпенсации.


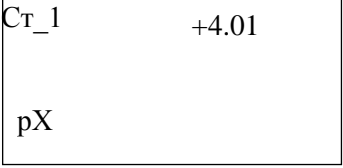
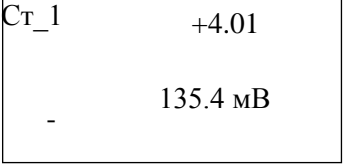
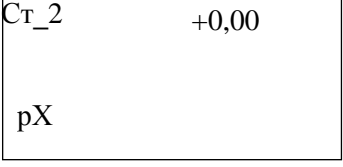
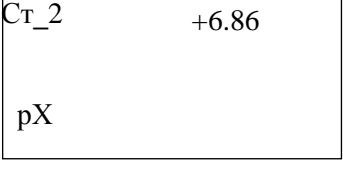
Последовательность действий при градуировке И-500 и соответствующие им изображения на дисплее прибора представлены в таблице П 1.2.

Таблица П 1.2

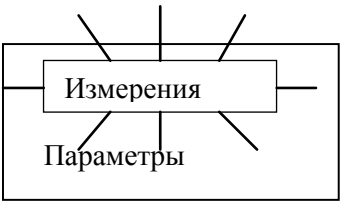
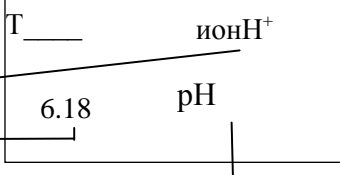
Последовательность действий	Изображение на дисплее
1.1. Включить преобразователь нажатием клавиши «0/1»	
1.2. Нажимают клавишу «<» или «>» для активизации окна «Параметры»	
1.3. Нажатием клавиши «<↓» перейти в меню параметров («изм.в», «ион», «калибр.»)	

<p>1.4. Нажимают клавишу «>» три раза для активизации окна «Температура»</p>	
<p>1.5. Нажимают клавишу «<↓» для перехода в состояние задания режима термокомпенсации «ТЕРМОМЕТР откл».</p>	
<p>1.6. Нажимают клавишу «<↓» , подтверждая выбранный режим термокомпенсации.</p>	
<p>1.7. Двухкратным нажатием клавиши «>» перейти в подменю «Изм.в»</p>	
<p>1.8. Нажатием клавиши «<↓» перейти в подменю выбора единиц, в которых будет выполняться измерение</p>	

<p>1.9. Клавишами «\blacktriangleleft» или «\blacktriangleright» перейти в подменю «Изм.в» (мВ, мг/л, М/л, рН) устанавливаются единицы измерения «рН»</p>	
<p>1.10. Нажатием клавиши «\blacktriangleleft» переключают преобразователь в режим измерения рН. Надпись «рН-метр вкл» мигает.</p>	
<p>1.11. Нажимают клавишу «\blacktriangleleft» для восстановления окна параметров, в котором в подменю «Ион» уже будет установлено «H⁺»</p>	
<p>1.12. Нажимают два раза клавишу «\blacktriangleright» для перехода в подменю «Калибр»</p>	
<p>1.13. Нажимают клавишу «\blacktriangleleft» для вызова окна калибровки</p>	

<p>1.14. Нажимают клавишу «>» для вызова из подменю «Калибр» окно задания концентрации первого градуировочного раствора [Ст 1]</p>	
<p>1.15. Клавишами «<»«>» вводят концентрацию первого градуировочного раствора [Ст 1] (например 4.01)</p>	
<p>1.16. Нажимают клавишу «↵» - преобразователь регистрирует сигнал от электрода, погруженного в первый градуировочный раствор [Ст 1] в мВ.</p>	
<p>1.17. Нажимают клавишу «↵» после установления показаний электрода, погруженного в первый градуировочный раствор [Ст 1], вызывая окно задания концентрации второго градуировочного раствора [Ст 2].</p>	
<p>1.18. Клавишами «<»«>» вводят концентрацию второго градуировочного раствора [Ст 2] (например 6.86)</p>	

<p>Электроды вынимают из раствора Ст1, тщательно ополаскивают дистиллированной водой и раствором Ст2 и помещают в стаканчик с раствором Ст2.</p>	
<p>1.19. Нажимают клавишу «\leftarrow» - преобразователь регистрирует сигнал от электрода, погруженного в первый градуировочный раствор [Ст 2] в мВ.</p>	
<p>1.20. Нажимают клавишу «\leftarrow» после установления показаний электрода, погруженного в градуировочный раствор Ст2. На дисплее индицируется значение S-крутизны данной электродной системы, которое состоит из:</p> <ul style="list-style-type: none"> - мантиссы _____ - экпоненты _____ 	
<p>1.21. Нажимают клавишу «\leftarrow» для сохранения проведенной градуировки в памяти прибора (сохраняется последняя градуировка).</p>	
<p>Повторную градуировку преобразователя выполняют в следующих случаях:</p> <ul style="list-style-type: none"> - после измерения агрессивных растворов; - при выходе из строя и замене электродов; - после технического обслуживания и замене преобразователя. 	

<p>1.22. Нажимают клавишу «\blacktriangleleft» для сохранения проведенной градуировки в памяти прибора (сохраняется последняя градуировка).</p>	
<p>Измерения рН растворов выполняется после градуировки преобразователя с соответствующим измерительным электродом по пп.1.1-122. Измерения выполняются в том режиме термокомпенсации, в котором была выполнена градуировка. Электроды ополаскивают тестируемым раствором и погружают их в емкость для измерений.</p>	
<p>Нажимают клавишу «\blacktriangleleft» для перехода преобразователя в режим измерения. На дисплее отображается:</p> <ul style="list-style-type: none"> - измеряемый ион; - результат измерения; - единицы измерения 	

Потенциометрические методы анализа

Составители: *СТИФАТОВ Борис Михайлович*
МОЩЕНСКАЯ Елена Юрьевна

Печатается в авторской редакции
Компьютерная верстка Стифатов Б.М.

Подписано в печать: 17.02.17
Формат 60x84 1/16 Бумага типогр. №2.
Усл. п.л. 1,93. Усл.-изд.л. 1,90
Тираж 50 экз.

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
«Самарский государственный технический университет»
443100. г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244. Г. главный корпус.

Отпечатано в типографии Самарского
государственного технического университета
443100. г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244. Корпус №8.