

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Юго-Западный государственный университет»

Кафедра фундаментальной химии и химической технологии



ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Методические указания к выполнению лабораторных работ по дисциплине «Аналитическая химия», «Аналитическая химия и ФХМА» для студентов 2 курса по направлению подготовки 04.03.01 Химия, 18.03.01 Химическая технология, 28.03.01 Нанотехнологии и микросистемная техника.

Курск 2017

УДК 543.21

Составители: Н.А. Борщ, Л.А. Горбачева

Рецензент

Кандидат химических наук, доцент кафедры
«Фундаментальная химия и химическая технология»

С.Д. Пожидаева

Электрохимические методы анализа: методические указания к выполнению лабораторных работ по дисциплине «Аналитическая химия», «Аналитическая химия и ФХМА» для студентов 2 курса по направлению подготовки 04.03.01 Химия, 18.03.01 Химическая технология, 28.03.01 Нанотехнологии и микросистемная техника. /Юго-Зап. гос. ун-т; сост.: Н.А. Борщ, Л.А. Горбачева. Курск, 2017. 22 с.: Библиогр.: с. 6

Приведены основы теории и техники электрохимического анализа на примере кондуктометрии и потенциометрии, а также лабораторные методики, закрепляющие полученные сведения на практике.

Предназначены для студентов 2 курса, обучающихся по направлению подготовки «Аналитическая химия», «Аналитическая химия и ФХМА» для студентов 2 курса по направлению подготовки 04.03.01 Химия, 18.03.01 Химическая технология, 28.03.01 Нанотехнологии и микросистемная техника очной формы обучения.

Текст печатается в авторской редакции

Подписано в печать

Формат 60x84 1/16

Усл. печ. л.

Уч.-изд. л.

Тираж 30 экз. Заказ

Бесплатно.

Юго-Западный государственный университет.

305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94.

Условия проведения лабораторных работ:

1. Предварительное ознакомление с правилами техники безопасности в химической лаборатории.
2. Предварительная защита теоретической части для получения допуска на выполнение работы.
3. Лабораторная работа оформляется в тетради для лабораторных работ.
4. Оформленные экспериментальные результаты лабораторной работы подтверждаются подписью преподавателя.
5. После проведения и оформления лабораторной работы обязательна ее защита.

Электрохимические методы анализа основаны на использовании ионообменных или электронообменных процессов, протекающих на поверхности электрода или в приэлектродном пространстве. Аналитическим сигналом служит любой электрический параметр (потенциал, сила тока, сопротивление и др.), величина которого определяется составом и концентрацией раствора.

Электрохимические методы анализа характеризуются высокой чувствительностью, низкими пределами обнаружения, широким интервалом определяемых содержаний, простотой и невысокой стоимостью аппаратуры. К числу достоинств электроаналитических методов относится также широкий спектр их практического применения — от определения следов токсичных металлов в водах, атмосферных осадках, других объектах окружающей среды до идентификации и количественного определения сложных органических веществ, включая лекарственные препараты, белки и нуклеиновые кислоты, пестициды. Электрохимическое детектирование часто применяется в высокоэффективной жидкостной хроматографии, капиллярном электрофорезе и других видах анализа.

Электрохимические методы анализа можно классифицировать в зависимости от процессов, происходящих на электродах:

1) методы, не связанные с электродной реакцией: измеряемый сигнал является откликом на изменения электрохимических свойств в объеме раствора (кондуктометрия низко- и высокочастотная);

2) методы, основанные на электродной реакции: ток через границу раздела фаз не протекает, а на границе раздела фаз устанавливается равновесный потенциал, величина которого зависит от активности (концентрации) компонентов, участвующих в электродной реакции (потенциометрия);

3) методы, основанные на электродной реакции между электродом и приэлектродной частью раствора: электроны или ионы переходят через границу раздела фаз, обуславливая возникновение тока (вольтамперометрия, амперометрия, кулонометрия, электрогравиметрия).

ПРЯМАЯ КОНДУКТОМЕТРИЯ И КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Кондуктометрический метод анализа основан на измерении электропроводности раствора и относится к группе электрохимических методов, в которых аналитический сигнал формируется в межэлектродном пространстве и, следовательно, является функцией концентрации заряженных частиц в объеме раствора. Кондуктометрия позволяет исследовать состав и устойчивость комплексных соединений и ионных ассоциатов, кислотно-основные свойства протолитов, кинетику химических процессов, служит методом аналитического контроля растворов электролитов.

По способу выполнения измерений, реализуемых в аналитической практике, кондуктометрический метод анализа может быть прямым или косвенным – в варианте кондуктометрического титрования, получившего гораздо более широкое применение по сравнению с прямым методом.

Для кондуктометрического титрования могут быть использованы химические реакции всех типов: кислотно-основное взаимодействие, комплексообразование, осаждение, окисление-восстановление. Так как электропроводность является функцией концентрации, то она должна изменяться в ходе титрования: по мере прибавления титранта следят за изменением удельной электропроводности или сопротивления раствора.

Кривая кондуктометрического титрования является графическим

изображением полученных результатов и может быть использована для определения точки эквивалентности, если имеет излом, соответствующий этой точке (рис. 1). При титровании необходимо учитывать следующие основные условия: а) температура в ячейке в ходе титрования должна оставаться постоянной, так как электропроводность зависит от температуры; б) концентрация титранта должна быть значительно большей, чем определяемого вещества в растворе, для того чтобы разбавление раствора было незначительным и его можно было не учитывать; в) титрант и растворитель следует подбирать таким образом, чтобы подвижности ионов, вступающих в реакцию, и продуктов различались значительно.

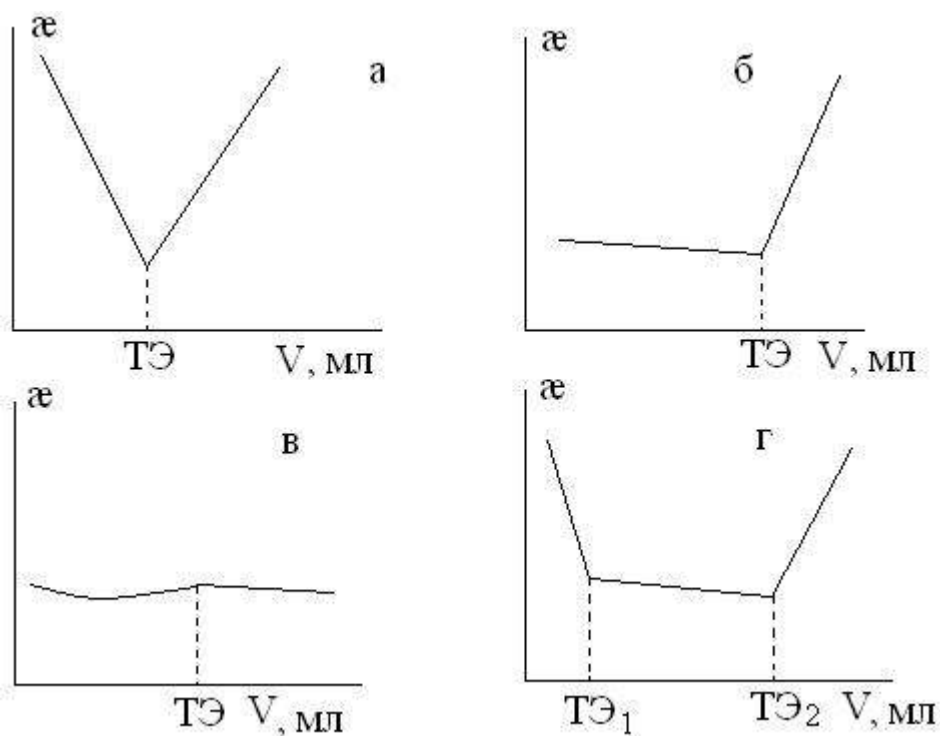


Рисунок 1 - Кривые кондуктометрического кислотно-основного титрования: а — сильной кислоты сильным основанием; б — слабой кислоты сильным основанием; в — слабой кислоты слабым основанием; г — смеси сильной и слабой кислот сильным основанием.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1

Определение слабой кислоты и соли слабого основания при их совместном присутствии

Из расчета теоретических кривых титрования следует, что в зависимости от значения суммы ($pK_a + pK_b$) возможны следующие случаи титрования смесей кислот с солями:

- 1) ($pK_a + pK_b$) ≤ 12 – сначала реагирует кислота, а затем вытесняется слабое основание из его соли;
- 2) ($pK_a + pK_b$) ≥ 16 - реакция вытеснения слабого основания из его соли предшествует взаимодействию кислоты с титрантом;
- 3) ($pK_a + pK_b$) = $12 \div 16$ – обе реакции протекают параллельно, дифференцированное титрование невозможно.

В предлагаемой работе необходимо определить содержание борной кислоты ($pK_a = 9.24$) и солянокислого гидроксиламина ($pK_b = 8.3$) при их совместном присутствии в растворе. Так как ($pK_a + pK_b$) = 17.54, сначала титруется солянокислый гидроксиламин, затем борная кислота – на кривой титрования проявляются два перегиба.

Реагенты и аппаратура. Стандартный раствор NaOH, 0.1 М; пипетка вместимостью 10 мл; бюретка для титрования; кондуктометр; магнитная мешалка.

Методика анализа. Пипеткой отбирают аликвоту анализируемого раствора объемом 10 мл и вносят ее в емкость для титрования, доливают дистиллированную воду так, чтобы раствор полностью покрывал рабочую часть электродов (40-50 мл) и титруют стандартным раствором NaOH при непрерывном перемешивании на магнитной мешалке. Титрант приливают порциями по 0.5 мл, и регистрируя показания прибора – удельную электропроводность κ .

Строят линейную кривую титрования на миллиметровой бумаге в координатах $\kappa = f(V_{NaOH})$. Графически по перегибу прямых определяют точки титрования, соответствующие эквивалентным объемам, израсходованным на титрование кислоты и соли. Рассчитывают содержание определяемых веществ в анализируемом растворе по формулам:

$$C^k = 0.1V^k_{NaOH}/V_{алик.}$$

$$C^c = 0.1V^c_{NaOH}/V_{алик.},$$

где C^k и C^c – соответственно, концентрация борной кислоты и соли

гидроксиламина, моль/л; $V_{\text{NaOH}}^{\text{к}}$ и $V_{\text{NaOH}}^{\text{с}}$ – эквивалентные объемы, затраченные на титрование кислоты и соли, мл; $V_{\text{алик.}}$ – объем отобранной пробы для анализа, мл.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2

Определение хлоридов и йодидов в водном растворе

При титровании смеси хлоридов и йодидов раствором AgNO_3 в кислой и нейтральной средах происходит последовательное осаждение AgI ($\text{PP}_{\text{AgI}} = 8.3 \cdot 10^{-17}$), затем AgCl ($\text{PP}_{\text{AgCl}} = 1.8 \cdot 10^{-10}$). Так как подвижности ионов I^- и Cl^- близки ($\lambda_{\infty\text{Cl}^-} = 76.4$; $\lambda_{\infty\text{I}^-} = 78.8$), на кривой кондуктометрического титрования наблюдается только один излом, соответствующий суммарному содержанию галогенидов. В присутствии раствора аммиака при титровании образуется менее растворимый осадок AgI , а в избытке титранта образуется растворимый комплекс $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$. Поэтому на кривой кондуктометрического титрования образуется одна точка перегиба, соответствующая титрованию йодидов. Содержание хлоридов в смеси рассчитывают по разности результатов титрования в нейтральной и аммиачной средах.

Реагенты и аппаратура. Стандартный раствор AgNO_3 , 0.01М; раствор NH_3 , конц.; пипетка вместимостью 10 мл; бюретка для титрования; кондуктометр; магнитная мешалка.

Методика анализа. Пипеткой отбирают аликвоту анализируемого раствора объемом 10 мл и вносят ее в емкость для титрования, доливают дистиллированную воду так, чтобы раствор полностью покрывал рабочую часть электродов (40-50 мл) и титруют стандартным раствором AgNO_3 при непрерывном перемешивании на магнитной мешалке. Титрант приливают порциями по 0.5 мл и регистрируют показания прибора – удельную электропроводность κ .

Строят линейную кривую титрования в координатах $\kappa = f(V_{\text{AgNO}_3})$. Графически по перегибу прямых определяют точку титрования, соответствующую эквивалентному объему, израсходованному на титрование хлоридов и йодидов.

Затем проводят второе титрование в аммиачном растворе. Для этого к 10 мл анализируемого раствора добавляют 40-50 мл дистиллированной воды и по каплям раствор аммиака до $\text{pH} \approx 9$. Титруют

стандартным раствором AgNO_3 при непрерывном перемешивании, регистрируя показания прибора.

Строят кривую титрования, находят эквивалентный объем AgNO_3 , соответствующий содержанию йодидов в исходном растворе. По разности значений эквивалентных объемов первого и второго титрований определяют эквивалентный объем, соответствующий содержанию хлоридов.

Содержание йодид- и хлорид-ионов в растворе рассчитывают по формулам:

$$C_{\text{I}^-} = 0.01V_{\text{экв.2}}/V_{\text{алик.}} \qquad C_{\text{Cl}^-} = 0.01(V_{\text{экв.1}} - V_{\text{экв.2}})/V_{\text{алик.}},$$

Где C_{I^-} и C_{Cl^-} - соответственно, содержание йодид- и хлорид-ионов, г-ион/л; $V_{\text{экв.1}}$ и $V_{\text{экв.2}}$ – эквивалентные объемы первого и второго титрования, мл; $V_{\text{алик.}}$ – объем отобранной пробы для анализа, мл.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3

Определение ионов Ni^{2+} и Ca^{2+} при их совместном присутствии в водном растворе

При кондуктометрическом титровании, основанном на комплексообразовании, в качестве титранта чаще всего используют раствор динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА). В зависимости от pH среды в результате титрования могут образовываться средние и кислые соли (комплексонаты), а также различные продукты диссоциации этилендиаминтетрауксусной кислоты. Несмотря на сложный состав раствора на кривых титрования в буферном растворе или в его отсутствии наблюдается четко выраженный излом.

Более четкий излом на кривой титрования наблюдается в отсутствии буферных смесей. При титровании смесей катионов первый компонент, образующий более устойчивый комплекс, титруют без добавления буферного раствора, второй – после добавления. С помощью такого приема можно определить содержание ионов Ni^{2+} и Ca^{2+} при их совместном присутствии в растворе. При титровании раствором ЭДТА в слабокислой среде в отсутствии буферного раствора определяют никель ($\lg\beta_{\text{NiY}_2}=18.62$; $(\lg\beta_{\text{CaY}_2}=10.70)$), затем вводят аммиачный буферный раствор, поддерживающий $\text{pH}\approx 9$, и титруют ионы кальция. Кривая титрования смеси ионов Ni^{2+} и Ca^{2+} представлена на рис.2.

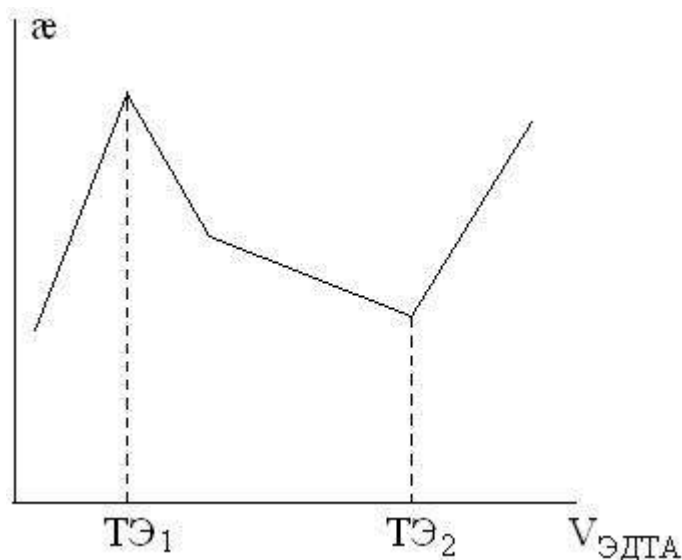


Рисунок 2 - Кривая кондуктометрического титрования смеси ионов Ni^{2+} и Ca^{2+} раствором ЭДТА

Реагенты и аппаратура. Стандартный раствор ЭДТА, 0.05 Н; аммиачный буферный раствор; пипетка вместимостью 10 мл; бюретка для титрования; кондуктометр; магнитная мешалка.

Методика анализа. Пипеткой отбирают аликвоту анализируемого раствора объемом 10 мл и вносят ее в емкость для титрования, доливают дистиллированную воду так, чтобы раствор полностью покрывал рабочую часть электродов (40-50 мл) и титруют при непрерывном перемешивании стандартным раствором ЭДТА. После прибавления 0.5 мл титранта регистрируют показания прибора – удельную электропроводность (κ). Удельная электропроводность раствора до ТЭ увеличивается, после ТЭ начинает уменьшаться (рис. 2). После достижения максимального значения электропроводности, в ячейку добавляют 20 мл аммиачного буферного раствора и продолжают титрование.

Строят линейную кривую титрования в координатах $\kappa = f(V_{\text{ЭДТА}})$. Первый излом на кривой соответствует завершению процесса комплексообразования ионов никеля, второй – кальция. По графику находят объем ЭДТА, соответствующий первой (ТЭ_1) и второй (ТЭ_2) точке эквивалентности. Рассчитывают содержание ионов Ni^{2+} и Ca^{2+} в анализируемом растворе по формулам:

$$C_{\text{Ni}^{2+}} = 0.05V_3^1/V_{\text{аликв.}} \quad C_{\text{Ca}^{2+}} = 0.05V_3^2/V_{\text{аликв.}}$$

где $C_{\text{Ni}^{2+}}$ и $C_{\text{Ca}^{2+}}$ - соответственно, содержание ионов никеля и кальция в растворе, г-ион/л; V_3^1 и V_3^2 – соответственно, добавленный объем раствора ЭДТА в первой и второй точке эквивалентности, мл; $V_{\text{аликв.}}$ – объем пробы раствора, взятой для анализа, мл.

ПРЯМАЯ ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ И ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Потенциометрический анализ используют для определения активности ионов, находящихся в растворе, – *прямая потенциометрия, ионометрия* (с использованием ионоселективных электродов), а также для определения точки эквивалентности при титровании по изменению потенциала индикаторного электрода – *потенциометрическое титрование*.

При потенциометрическом титровании могут быть использованы химические реакции различных типов, в ходе которых изменяется концентрация потенциалопределяющих ионов: кислотно-основное взаимодействие, окисление-восстановление, реакции осаждения и комплексообразования.

Главное достоинство потенциометрического метода по сравнению с другими методами анализа – экспрессность анализа и простота проведения измерений. Равновесный потенциал на индикаторных электродах устанавливается быстро, что позволяет изучать кинетику химических реакций и автоматизировать контроль технологических процессов. Используя микроэлектроды, можно проводить измерения в пробах объемом до десятых долей миллилитра. Метод дает возможность проводить определения в мутных и окрашенных растворах, вязких пастах, исключая операции фильтрации и перегонки. Потенциометрические измерения относятся к группе неразрушающих способов контроля, анализируемый раствор после измерений может быть использован для дальнейших исследований.

Погрешность определения прямым потенциометрическим методом составляет 2-10 %, а потенциометрическим титрованием 0.1-0.5 %. Интервал определения ионов потенциометрическим методом в различных природных и промышленных объектах находится в пределах от -1 до 14 рН для стеклянных электродов, и до 10^{-5} моль/л

определяемого иона для других типов ионоселективных электродов.

Потенциометрическое титрование основано на регистрации изменения потенциала индикаторного электрода в процессе химической реакции между определяемым компонентом и титрантом. Точку эквивалентности (ТЭ) находят по скачку потенциала, отвечающему моменту завершения реакции.

Потенциометрическая индикация ТЭ позволяет дифференцированно титровать смеси кислот или оснований, либо многоосновных кислот (оснований) с погрешностью до 0.1 %, если $K_1:K_2 \geq 10^{-4}$ при этом константа диссоциации слабой кислоты (основания) должна быть не ниже 10^{-7} . Кислотно-основное титрование выполняют с использованием рН-метра, либо в автоматическом режиме на автотитраторах.

Техника работы. Сначала проводят ориентировочное титрование и находят объем титранта, приблизительно соответствующий ТЭ в следующей последовательности:

1. Прибор (рН-метр, иономер) приводят в рабочее состояние согласно инструкции пользователя.

2. Анализируемый раствор разбавляют до метки в мерной колбе и тщательно перемешивают.

3. Аликвоту раствора переносят пипеткой в чистый стакан вместимостью 100-150 мл и, если это предусмотрено методикой, добавляют необходимые компоненты.

4. Стакан с раствором помещают на магнитную мешалку, опускают в стакан индикаторный электрод и электрод сравнения (обычно, хлорсеребряный электрод), центрируют электроды.

5. Бюретку заполняют раствором титранта и закрепляют в штативе так, чтобы кончик бюретки был опущен в стакан, но не соприкасался с поверхностью титруемого раствора.

6. Включают магнитную мешалку и проводят ориентировочное титрование, прибавляя из бюретки по 1 мл раствора титранта и измеряя ΔE (рН) после каждой его порции.

Отсчеты ΔE производят только после достижения постоянного значения (изменение ΔE не должно превышать 2-3 мВ в течение 1 мин). Титрование продолжают до тех пор, пока после резкого изменения ΔE или рН при дальнейшем прибавлении новых порций раствора реагента будет меняться незначительно.

Затем приступают к точному титрованию в области скачка ΔE (pH), для чего после тщательного промывания электрода сравнения и индикаторного электрода в чистый стакан для титрования вносят новую аликвоту испытуемого раствора и выполняют операции, указанные выше. Затем к титруемому раствору прибавляют титрант в объеме на 1 мл меньше, чем это соответствует значению ТЭ, найденному при ориентировочном титровании. После достижения постоянного значения потенциала (pH) продолжают титрование раствором реагента по каплям для нахождения ТЭ при минимально возможном прибавляемом объеме титранта.

После достижения скачка ΔE (pH), как и прежде, убеждаются в малом изменении ΔE (pH) при дальнейшем титровании по каплям. Отмечают общий объем затраченного титранта.

При дифференцированном определении смеси двух и более компонентов в процессе ориентировочного титрования (порциями раствора по 1 мл) обнаруживают соответствующее число скачков потенциала в области каждой ТЭ. Далее в этих областях проводят точное титрование. После нахождения первого скачка, как это описано выше, продолжают титрование, приливая сначала необходимый объем титранта до второй ТЭ, а затем по каплям – до прохождения второго максимума и т. д. Содержание второго компонента находят по разности: из общего объема раствора титранта, затраченного на суммарное определение двух компонентов, вычитают объем, затраченный для достижения первой ТЭ титрования.

Кроме расчетных, существуют также графические способы обнаружения ТЭ, заключающиеся в построении кривых титрования следующих типов.

1. Изображают графически зависимость ΔE (pH) от объема титранта (V), т. е. строят интегральную кривую (рис. 3а). Точка перегиба на кривой отвечает ТЭ, которая может совпадать или не совпадать с ТЭ. Для нахождения точки перегиба проводят две параллельные касательные к пологим верхней и нижней частям кривой и соединяют их прямой таким образом, чтобы точка пересечения ее с кривой титрования делила эту прямую на две

равные части.

2. Более простым и точным способом нахождения ТЭ является графическое изображение зависимости величин первой производной $\Delta E/\Delta V$ от объема прибавленного титранта V (дифференциальная кривая). В этом случае кривая имеет пикообразную форму, максимум которой соответствует ТЭ (рис. 3б).

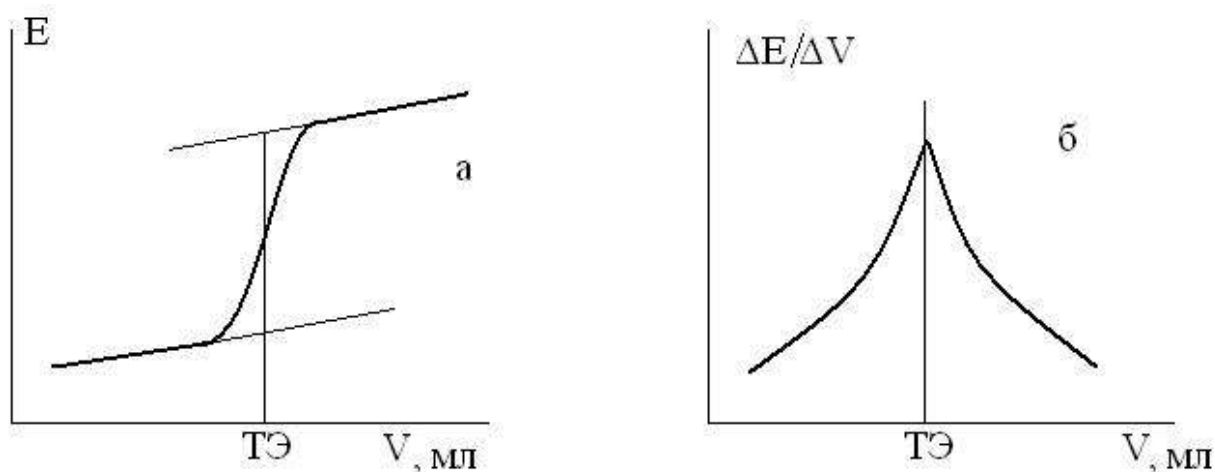


Рисунок 3 - Кривые потенциметрического титрования: а – интегральная; б – дифференциальная.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4

Определение рН раствора с использованием стеклянного электрода

Для измерения рН используют гальванический элемент, составленный из стеклянного индикаторного электрода и хлорсеребряного электрода сравнения. Перед началом измерения рН новый стеклянный электрод должен быть выдержан не менее суток в 0.1 М растворе HCl. Проверку электродов и настройку прибора (рН-метра) проводят по буферным растворам. Если используется один буферный раствор, желательно выбрать тот, рН которого находится вблизи рН исследуемого раствора. Для большей надежности проверяют показания прибора и по другим буферным растворам. Погрешность измерения не должна превышать 0.05 рН.

Реагенты и аппаратура. Буферные растворы: рН 3.56 (насыщ. раствор $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6$) и рН 9.18 (0.05 М раствор $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$).

рН-метр; индикаторный электрод – стеклянный; электрод сравнения – хлорсеребряный; пипетка вместимостью 10 мл; бюретка для титрования; магнитная мешалка.

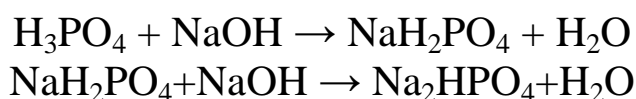
Методика определения рН. Подключают прибор к сети и дают прогреться в течение 30 мин. Настраивают прибор по двум буферным растворам – в кислой и щелочной областях рН. Для этого наливают в стакан соответствующий буферный раствор, опускают в него электроды, фиксируют значение рН и, если необходимо, корректируют его с помощью специальной настройки. Перед каждым погружением электрода в буферный или исследуемый раствор электроды тщательно промывают дистиллированной водой и осторожно удаляют избыток воды с их поверхности фильтровальной бумагой.

Измеряют величину рН в анализируемом растворе. По окончании работы выключают прибор. Электроды промывают дистиллированной водой и оставляют их погруженными в воду.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5

Определение фосфорной кислоты в растворе

Потенциометрическое титрование фосфорной кислоты возможно по двум стадиям:



так как соответствующие константы ионизации отличаются более чем на 4 порядка: $K_1 = 7.08 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 6.17 \cdot 10^{-8}$.

Реагенты и аппаратура. Гидроксид натрия, 0.1000 М стандартный раствор. рН-метр; рН-индикаторный электрод, стеклянный; электрод сравнения, хлорсеребряный; пипетка вместимостью 10 мл; бюретка для титрования; магнитная мешалка.

Методика анализа. В стакан для титрования вносят пипеткой аликвоту испытуемого раствора объемом 10 мл и 20-30 мл дистиллированной воды. В полученный раствор погружают индикаторный электрод и электрод сравнения. Проводят первое –

ориентировочное титрование, добавляя по 1 мл раствора титранта. После каждого прибавления фиксируют изменение рН раствора. В ходе титрования должны проявиться два скачка рН.

Результаты второго титрования используют для расчетов. В ходе второго титрования стандартный раствор щелочи прибавляют равными порциями по 0.1 мл в области первого скачка и по 0.2 мл – в области второго.

Строят интегральную кривую титрования в координатах $pH = f(V)$ и дифференциальную – в координатах $\Delta pH/\Delta V = f(V)$. Графически находят эквивалентный объем раствора титранта, отвечающий первой (V_1) и второй (V_2) ТЭ. Содержание фосфорной кислоты (C , моль/л) в испытуемом растворе рассчитывают как среднее из результатов определения по первой (V_1) и второй (V_2) ступени:

$$C_1 = 0.01V_1 \quad C_2 = 0.005V_2 \quad C = (C_1 + C_2)/2$$

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6

Определение соляной и уксусной кислот в растворе при их совместном присутствии

Дифференцированное титрование смеси соляной и уксусной кислот в водном растворе невозможно провести с достаточной точностью из-за отсутствия заметного скачка потенциала в первой ТЭ, соответствующей содержанию соляной кислоты. Поэтому титруют две аликвоты анализируемого раствора: в первой – в водной среде – находят объем стандартного раствора щелочи, эквивалентный суммарному содержанию кислот, во второй – в водно-ацетоновой среде – определяют содержание соляной кислоты. Последнее становится возможным вследствие уменьшения степени диссоциации уксусной кислоты в присутствии ацетона.

Реагенты и аппаратура

Гидроксид натрия, 0.1000 М стандартный раствор ацетон. рН-метр; рН-индикаторный электрод, стеклянный; электрод сравнения, хлорсеребряный; пипетка вместимостью 10 мл; бюретка для титрования; магнитная мешалка.

Методика анализа. В стакан для титрования помещают аликвоту анализируемой смеси HCl и CH_3COOH объемом 10 мл, прибавляют 20-30 мл дистиллированной воды. Проводят ориентировочное титрование, обнаруживая два скачка рН: первый – небольшой и второй – основной.

При втором титровании в водной среде стандартный раствор щелочи прибавляют равными порциями по 0.1 мл вблизи первого скачка рН, обнаруженного при ориентировочном титровании.

Отсутствие заметного первого скачка потенциала не позволяет установить точный расход раствора щелочи на титрование соляной кислоты. Вблизи второго скачка титруют порциями раствора щелочи по две капли (0.1 мл), тем самым устанавливая объем раствора титранта, соответствующий суммарному содержанию обеих кислот (V_1).

Содержание соляной кислоты определяют в водно-ацетоновой среде, прибавляя к аликвотной части испытуемого раствора двойной объем ацетона (20 мл) и титруя стандартным раствором щелочи порциями по 0.1 мл в области первого скачка (V_2).

Содержание соляной кислоты (C_{HCl} , моль/л) рассчитывают с учетом объема V_2 , а уксусной кислоты ($C_{\text{уксус.}}$, моль/л) – по разности объемов титранта, затраченного на суммарное титрование обеих кислот в водной среде и на титрование соляной кислоты в водно-ацетоновой среде ($V_1 - V_2$):

$$C_{\text{HCl}} = 0.01V_2 \quad C_{\text{уксус.}} = 0.01(V_1 - V_2).$$

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 7

Определение соляной и борной кислот в растворе при их совместном присутствии

Борную кислоту нельзя определить непосредственно методом кислотно-основного титрования вследствие малой константы диссоциации ($\text{p}K_a = 9.24$). Однако ее определение становится возможным, если к раствору после завершения титрования соляной кислоты прибавить глицерин, маннит, либо другой многоатомный спирт, при взаимодействии которых с борной кислотой образуются более сильные комплексные кислоты (глицерин-борная, манит-борная и др).

Реагенты и аппаратура. Гидроксид натрия, 0.1000 М стандартный раствор. Маннит или глицерин. рН-метр; индикаторный электрод, стеклянный; электрод сравнения, хлорсеребряный; пипетка вместимостью 10 мл; бюретка для титрования; магнитная мешалка.

Выполнение определения. Аликвоту испытуемого раствора объемом 10 мл в стакане для титрования разбавляют 30 мл дистиллированной воды, погружают в раствор стеклянный электрод и электрод сравнения, включают мешалку и проводят ориентировочное титрование, прибавляя раствор титранта порциями по 1.00 мл. Обнаруживают первый скачок рН, отвечающий оттитровыванию соляной кислоты. Затем поднимают электроды из раствора, прибавляют в стаканчик 10 мл глицерина, тщательно перемешивают до полного растворения.

Погружают электроды в раствор и продолжают титрование до обнаружения второго скачка рН, соответствующего титрованию борноглицериновой кислоты. Выполняют второе титрование новой аликвоты раствора в тех же условиях, прибавляя в области ТЭ титрант порциями по две капли.

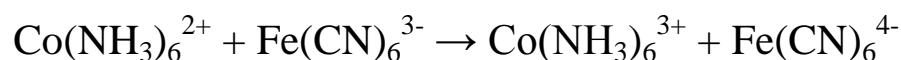
Содержание соляной кислоты (C_{HCl} , моль/л) находят по первому скачку рН (V_1), борной ($C_{\text{Б}}$, моль/л) — вычитая объем V_1 из общего расхода титранта (V_2), отвечающего суммарному содержанию соляной и борной кислот:

$$C_{\text{HCl}} = 0.01V_1 \quad C_{\text{Б}} = 0.01(V_2 - V_1).$$

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 8

Определение кобальта (II) в растворе

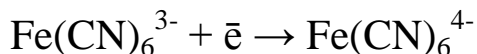
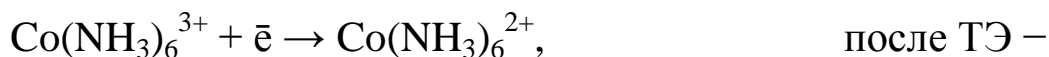
Окислительно-восстановительное титрование кобальта основано на реакции окисления аммиачных комплексных ионов кобальта (II) гексацианоферратом (III) калия в аммиачной среде:



Аммиачный комплекс кобальта (III) имеет ярко-вишневую окраску, интенсивность которой возрастает по мере приближения к ТЭ. Поэтому этот метод является характерным примером, показывающим преимущества потенциометрической индикации ТЭ

по сравнению с использованием цветных индикаторов.

До ТЭ протекает следующая электрохимическая реакция:



Электрохимические потенциалы этих реакций резко отличаются, обеспечивая большой скачок разности потенциалов.

Реагенты и аппаратура. Гексацианоферрат (III) калия, 0.0500 М стандартный раствор; хлорид аммония, 20 %-ный раствор; аммиак, 25 %-ный раствор. Иономер или потенциометр; индикаторный электрод, платиновый; электрод сравнения, хлорсеребряный; пипетка вместимостью 10 мл; бюретка для титрования; магнитная мешалка.

Методика анализа. К аликвоте испытуемого раствора объемом 10 мл в стакане для титрования прибавляют 10 мл раствора NH_4Cl и 10 мл раствора NH_3 . Полученный раствор разбавляют до 60-70 мл дистиллированной водой. Центрируют и закрепляют стаканчик на вращающемся столике, погружают в него электроды и выполняют ориентировочное титрование.

Проводят второе титрование новой порции раствора, прибавляя по две капли титранта в области ТЭ. По результатам второго титрования строят интегральную кривую, фиксируют скачок разности потенциалов и определяют ТЭ. Вычисляют содержание кобальта (С, г/л) в испытуемом растворе по формуле:

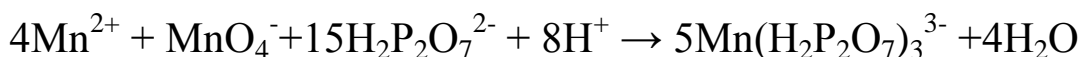
$$C = 0.005 V_{\text{экв.}} M_{\text{Co}} = 0.295 \cdot V_{\text{экв.}}, \text{ где}$$

$V_{\text{экв}}$ – объем титранта в ТЭ, мл; $M_{\text{Co}} = 58.93$ – атомная масса кобальта.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 9

Определение марганца(II) в растворе

Методика основана на окислении марганца (II) в нейтральной среде в присутствии пирофосфат-ионов сильными окислителями (перманганат калия, сульфат церия (IV)) до пирофосфатного комплекса марганца (III):



Реагенты и аппаратура. Перманганат калия или сульфат церия (IV), 0.0200 М стандартные растворы; пирофосфат натрия, 50 %-ый свежеприготовленный раствор. Иономер или потенциометр; индикаторный электрод, платиновый. Электрод сравнения, хлорсеребряный; пипетка вместимостью 10 мл; бюретка для титрования; магнитная мешалка.

Примечание. Поверхность индикаторного платинового электрода перед началом занятий должна быть очищена. Электрод обрабатывают горячей HNO_3 (1:1), охлаждают, промывают водопроводной, а затем дистиллированной водой и погружают в теплый раствор HCl (1:1), после чего также тщательно промывают.

Методика анализа. В стакан для титрования помещают 50 мл свежеприготовленного подогретого раствора пирофосфата натрия. При энергичном перемешивании в стакан вносят медленно по каплям аликвоту испытуемого раствора объемом 10 мл. Раствор должен оставаться прозрачным. При образовании исчезающего осадка раствор непригоден для титрования. Проводят ориентировочное и второе окончательное титрование. В ходе второго титрования добавляют по две капли титранта в области ТЭ.

Вычисляют содержание марганца (С, г/л) в испытуемом растворе по формуле:

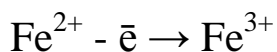
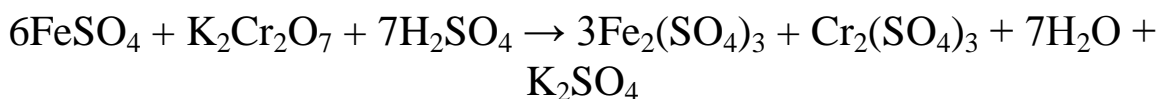
$$C = 0.002V_{\text{экв.}} M_{\text{Mn}} = 0.11 \cdot V_{\text{экв.}}, \text{ где}$$

$V_{\text{экв}}$ – объем титранта в ТЭ, мл; $M_{\text{Mn}} = 54.94$ – атомная масса марганца.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 10

Определение железа (II) в присутствии железа (III) в растворе

Определение железа (II) основано на титровании анализируемого раствора стандартным раствором бихромата калия в сернокислой среде с индикаторным платиновым электродом и хлорсеребряным электродом сравнения. При этом протекает следующая химическая реакция:



Реагенты и аппаратура. Раствор H_2SO_4 , 1М; стандартный раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 0.05М. Ионномер или потенциометр; индикаторный электрод, платиновый. Электрод сравнения, хлорсеребряный; пипетка вместимостью 10 мл; бюретка для титрования; магнитная мешалка.

Примечание. Поверхность индикаторного платинового электрода перед началом занятий должна быть очищена. Электрод обрабатывают горячей HNO_3 (1:1), охлаждают, промывают водопроводной, а затем дистиллированной водой и погружают в теплый раствор HCl (1:1), после чего также тщательно промывают.

Методика анализа. В стакан для титрования помещают аликвоту испытуемого раствора объемом 10 мл, мерным цилиндром добавляют 10 мл раствора серной кислоты и 30 мл дистиллированной воды. Погружают электроды, включают магнитную мешалку и проводят ориентировочное титрование стандартным раствором бихромата калия. В ходе ориентировочного титрования титрант добавляют порциями по 1 мл, дают установиться показаниям прибора и записывают значение ΔE после прибавления каждой порции титранта. При втором титровании титрант добавляют порциями по 0.5 мл до начала скачка титрования. Далее титрант добавляют порциями по 0.1 мл. Титрование продолжают до тех пор, пока изменение ΔE станет незначительным.

По результатам титрования строят дифференциальную кривую титрования в координатах $\Delta E/\Delta V=f(V)$. Максимум на кривой соответствует ТЭ. Содержание железа (II) (C_{Fe} , г/л) рассчитывают по формуле:

$$C = 0.005V_{\text{экв.}} M_{\text{Fe}} = 0.279 \cdot V_{\text{экв.}}, \text{ где}$$

$V_{\text{экв}}$ – объем титранта в ТЭ, мл; $M_{\text{Fe}} = 55.85$ – атомная масса железа.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Общая характеристика электрохимических методов анализа.
2. Классификация электрохимических методов анализа.
3. Кондуктометрия. Прямая кондуктометрия. Достоинства, недостатки, применение.
4. Кондуктометрическое титрование. Достоинства, недостатки, техника выполнения.
5. Условия проведения кондуктометрического титрования.
6. Строение ячейки для кондуктометрического титрования.
7. Кривые кондуктометрического титрования.
8. Высокочастотное титрование.
9. Потенциометрия. Применимость прямой потенциометрии на практике. Ионметрия.
10. Электроды, применяемые при выполнении потенциометрических определений. Индикаторные электроды и электроды сравнения.
11. Ионселективные электроды. Типы, структура, возможности применения.
12. Потенциометрическое титрование. Границы применимости.
13. Типы реакций, применяемых при потенциометрическом титровании.
14. Кривые потенциометрического титрования. Нахождение ТЭ графическим методом.
15. Техника выполнения потенциометрического титрования. Грубое и точное титрование.
16. Титрование индивидуальных кислот и смеси кислот.
17. Титрование смеси ионов металлов. Особенности анализа. В каких случаях возможно такое определение.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Отто М. Современные методы аналитической химии [Текст]: [учебник], 2008. - 544 с.
2. Жебентяев А. И. , Жерносек А. К., Тануть Л. Е. Аналитическая химия. Химические методы анализа. М.: Новое знание, 2010. - 542 с.
3. Фадеева В.И., Шеховцова Т.Н., Иванов В.М. и др. Основы аналитической химии. Практическое руководство [Текст]: учеб. пособие для вузов; Под ред. Ю.Д. Золотова. – М.: Высш. шк., 2001. – 463 с.
4. Золотов Ю.А., Дорохова Е.Н., Фадеева В.И. и др. Основы аналитической химии; в 2 кн. Кн.1. Общие вопросы. Методы разделения [Текст]: учебник для вузов. Под ред. Ю.Д. Золотова. – М.: Высш. шк., 2002. – 351 с.
5. Золотов Ю.А., Дорохова Е.Н., Фадеева В.И. и др. Основы аналитической химии; в 2 кн. Кн.2. Физико-химические методы анализа [Текст]: учебник для вузов. Под ред. Ю.Д. Золотова. – М.: Высш. шк., 2002. – 351 с.
6. Жуков А.Ф., Колосова И.Ф., Кузнецов В.В. и др. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа. [Текст]: учебник для вузов. Под ред. О.М. Петрухина. – М.: Химия, 1992. – 400 с.
7. Гурецкий И.Я., Кузнецов В.В., Кузнецова Л.Б. и др. Практикум по физико-химическим методам анализа. [Текст]: учебник для вузов. Под ред. О.М. Петрухина. – М.: Химия, 1987. – 245 с.
8. Васильев В.П. Аналитическая химия в 2 ч. Ч.2. Физико-химические методы анализа [Текст]: учебник для вузов - М.: Высш. шк., 1989. – 320 с.